



PATENTE DE INVENCION

251036

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

„UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION SELECTIVA DE HIDRO-  
CARBUROS ALTAMENTE NO SATURADOS“.

Solicitante: CHEMETRON CORPORATION,

una corporación organizada y existente bajo  
las Leyes del Estado de Delaware, Estados  
Unidos de América, establecida en  
CHICAGO 11, Estado de Illinois, EE.UU.,  
840 North Michigan Avenue.

Inventores: Don Merle LIKINS      residente en Louisville,  
Kentucky, EE.UU.,  
Don John F. STROTMAN,      residente en Louisville,  
Kentucky, EE.UU., y  
Don Donald McCARTHY,      residente en Tuscola,  
Illinois, EE.UU.

Prioridad: Solicitud de Patente N° 748.606, depositada  
en los Estados Unidos de América  
en 15 de Julio de 1958.

25 103 1



La presente invención se refiere en general a la hidrogenación de hidrocarburos altamente no saturados, y en especial a la hidrogenación selectiva de acetilenos y diolefinas en mezclas gaseosas que contienen altas concentraciones de olefinas. Más particularmente, la invención se relaciona con un catalizador mejorado de metal noble para tales reacciones, y a reacciones de hidrogenación selectiva empleando dicho catalizador.

Los hidrocarburos acetilénicos, así como también los hidrocarburos diolefínicos, a causa de su relativa reactividad, pueden ser hidrogenados más fácilmente que los hidrocarburos que contienen un doble enlace (olefinas). Por consiguiente, la hidrogenación preferente de acetilenos y diolefinas en una mezcla gaseosa que contenga olefinas, que se denomina a veces hidrogenación selectiva, es posible en presencia de un catalizador activo mediante limitación de la cantidad de hidrógeno añadido. Tal hidrogenación selectiva plantea sin embargo un difícil problema cuando solamente pequeñas cantidades de impurezas acetilénicas o diolefínicas se hallan presentes en la mezcla gaseosa y cuando es necesario efectuar la hidrogenación prácticamente completa de los acetilenos y diolefinas sin bajar apreciablemente el contenido de olefinas para producir un gas apropiado para ser empleado como producto sintético intermedio. Por ejemplo, las mezclas de gas consistentes, en esencia, de etileno para la producción de polietileno, en general, no deberían contener más de 25 partes por millón aproximadamente de tales impurezas altamente no saturadas, como acetileno, metil-

25 103 1



acetileno, propadieno y otras diolefinas de bajo peso molecular. Para el empleo en algunos de los nuevos procesos de polimerización se ha encontrado que la concentración de acetilenos y diolefinas en los gases olefínicos purificados, no debería, preferentemente, exceder de 10 partes por millón.

Ha resultado posible en el pasado reducir selectivamente los compuestos altamente no saturados en mezclas de olefinas no purificadas, mediante el uso de un catalizador de actividad modificada, con la adición de importantes cantidades de vapor para absorber el calor de reacción y disminuir la formación de polímero sobre el catalizador. Sin embargo, con corrientes gaseosas que no contengan nada de vapor, ha resultado que el catalizador comienza a perder actividad, requiriéndose por ello que las operaciones sean llevadas a cabo a diversas temperaturas crecientes durante el ciclo en fase gaseosa (véase, por ejemplo, "Bureau of Mines Information", Circular 7376, páginas 20-22). Este problema resulta aun mayor cuando corrientes de olefinas relativamente concentradas requieren ser purificadas más aun que las mezclas de olefinas crudas que contengan exceso de hidrógeno y vapor. En la separación de gases crudos, tales como gases de cabeza del desatanizador o despropanizador, la temperatura en el fraccionador es mucho más baja que el punto de congelación del agua. En esta etapa del proceso, la mezcla gaseosa contiene principalmente hidrocarburos  $C_2$  ó  $C_3$ . Una fracción tan pequeña como un por ciento de agua obstruye el sistema de fraccionamiento, puesto que los tubos resultan inmediatamente congelados con hielo. Es necesario, por consiguiente,



251031

para asegurar un proceso de hidrogenación de corrientes gaseosas procedentes de fuentes de este tipo, utilizar un catalizador que opere eficazmente a temperaturas relativamente bajas en ausencia de humedad.

- 5 Una finalidad importante de esta invención consiste en proporcionar un catalizador que sea capaz de hidrogenar pequeñas cantidades de compuestos altamente no saturados en mezclas secas de olefinas, de tal modo que la reacción prosiga virtualmente hasta la terminación de la misma a una
- 10 temperatura relativamente baja, y con un bajo exceso estequiométrico de hidrógeno para reducir la concentración de tales compuestos altamente no saturados a unas pocas partes por millón, sin afectar substancialmente a la concentración de olefinas. (El término "altamente no saturado" que se
- 15 emplea en esta memoria significa un compuesto orgánico que contiene más de un doble enlace carbono-carbono, o uno o más triples enlaces carbono-carbono). Otra finalidad de la invención consiste en proporcionar un catalizador de hidrogenación que sea relativamente activo para promover la hidrogenación
- 20 de hidrocarburos altamente no saturados, pero relativamente inactivo para la hidrogenación de olefinas, incluso en mezclas que contengan una mayor proporción de olefinas. Otra finalidad estriba en conseguir un método de purificación de corrientes gaseosas de olefinas por separación de
- 25 acetilenos y diolefinas mediante hidrogenación selectiva en presencia de un catalizador de paladio relativamente barato, sobre un soporte de alúmina. Estas y otras particularidades de la invención se desprenderán de la siguiente



251031

descripción.

Se ha descubierto que un catalizador selectivo superior puede ser fácilmente preparado por incorporación de paladio sobre un soporte de alúmina. Además, este catalizador es

5 suficientemente activo para hidrogenar completamente hidrocarburos altamente no saturados a una velocidad comercialmente factible, y no pierde actividad bajo las condiciones del proceso durante largos períodos de tiempo. Se ha encontrado que mediante elección de un material de soporte parti-

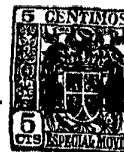
10 cular y por el método de preparación del catalizador, el catalizador de esta invención es especialmente apropiado para resistir el enérgico procedimiento de regeneración al cual debe ser sometido cada varias semanas, para separar las deposiciones de polímero, sin pérdida de resistencia

15 física ni debilitamiento de la actividad catalítica o selectividad.

Como previamente se ha indicado, el material catalíticamente activo de este catalizador mejorado, contiene paladio. El catalizador se prepara proyectando una solución concentra-

20 da de una sal de paladio sobre un soporte que contenga alúmina con un volumen de poro entre 0.0 y 0.4 cc/gm por un diámetro de entrada de 800 Å° y menos. Son preferibles bolitas de alúmina que tengan un volumen de poro superficial del orden especificado, y un volumen de poro interior en el

25 catalizador acabado de 0.02 a 0.05 cc/gm mayor que el de la superficie, por el mismo orden de diámetro de entrada. Para preparar este catalizador mejorado, el soporte de alúmina es rociado con una solución acuosa concentrada de una sal



25 103 1

de paladio, cuyo volumen en relación con el volumen de la alúmina es del orden de 1:12 a 1:5, para producir un catalizador que contenga 0.01% a 0.09% de paladio en peso.

Se ha encontrado que por este método de preparación, la solución concentrada de sal de paladio es aparentemente absorbida por los microporos de pequeño diámetro. A causa de la limitada cantidad de solución empleada y del método de aplicación, el metal se deposita sobre la superficie del soporte, y no se dispersa homogéneamente por todo él. Se ha encontrado que por este método de preparación, el volumen de poro de la superficie exterior del catalizador se reduce a menos que el del soporte original. Sin embargo, un fenómeno inesperado se verifica, y es que el volumen de poro del interior de las bolitas de catalizador, aunque mayor que el exterior, se reduce en relación con el volumen de poro del material original de soporte.

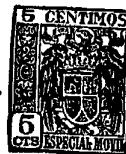
Aunque el efecto de tales fenómenos no puede ser fácilmente apreciado, se ha hallado que el catalizador así preparado, mantendrá su actividad a bajas temperaturas en una corriente concentrada de olefina sin la adición de vapor. El catalizador ha resultado ser activo para gases secos a temperaturas inferiores a 100° F, generalmente en el intervalo de 125 a 400° F, y efectivamente reducirá la concentración de los contaminantes no saturados a un nivel de unas pocas partes por millón con tan sólo 30% de exceso estequiométrico de hidrógeno. Más sorprendente, sin embargo, es el hecho de que el catalizador no sufre una pérdida permanente de actividad aun durante extensos períodos de uso.

251031



Como previamente se ha indicado, la reducción del volumen de poro produce un efecto en relación con la actividad y la resistencia física del catalizador bajo las condiciones del proceso. Una explicación posible es que los pequeños micro-  
5 poros de la superficie del soporte, al ser rellenos por el agente catalítico, no se hallan expuestos a la precipitación de materiales carbonosos ni la favorecen. En consecuencia, los polímeros no se forman sobre el catalizador, y la actividad no disminuye apreciablemente. Además, como los materia-  
10 les carbonosos no se forman dentro de la corteza del catalizador, la resistencia mecánica no se perjudica. La razón de la disminución del volumen de poro en el centro de la corteza del catalizador, como previamente se ha expuesto, es desconocida; no obstante, ello puede influir mucho en el aumento de  
15 la resistencia del catalizador. Se comprende, naturalmente, que la exactitud del aserto mencionado no deberá de ningún modo ser interpretada en el sentido de limitar el alcance de esta invención o de las reivindicaciones. Basta decir que cuando se emplean catalizadores que contengan paladio sobre  
20 un soporte que tenga un volumen de poro superficial entre 0.0 y 0.4 cc por gramo por un diámetro de entrada del orden de 800 Angstroms, tales catalizadores no son desactivados en corrientes secas y concentradas de olefinas.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la naturaleza y el  
25 alcance de la presente invención.



14

59

251031

Ejemplo 1.

Una solución impregnante fué preparada por disolución de nitrato de paladio en agua destilada para obtener una solución al 0.505% de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . A esta solución se le adicio-  
5 cionó una muestra de 1000 gramos de tabletas de alúmina Filtrol Grade 90, que habían sido calcinadas durante 8 horas a  $900^\circ \text{F}$ , empapadas en agua, y secadas al aire durante 15 minutos. Este material tenía un volumen de poro de 0.35 cc/gm (poros con un diámetro de entrada menor de  $800 \text{ \AA}$ ). Después  
10 de empapadas en la solución de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  durante 15 minutos, las tabletas fueron separadas y desecadas durante 30 minutos. Los catalizadores impregnados se calcinaron durante 8 horas a  $900^\circ \text{F}$ , antes de ser analizados con respecto al paladio. El análisis de las tabletas impregnadas mostró una concentra-  
15 ción de paladio de 0.2%, indicando una hidrólisis importante del paladio sobre el soporte.

Una carga de este material fué colocada en un reactor isotérmico y se pasó un gas seco de la siguiente composición sobre el catalizador:

20	Propileno	78.00%
	Propadieno	.32%
	Hidrógeno	4.50%
	Nitrógeno	10.00%
	Propano	7.00%



Tabla I.

25 103 1

Horas de paso de la corrien- te gaseosa	Temp., °F	Presión	V.E. <sup>a)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , ppm		
				entrada	salida	
5	16	245	260	300	3200	35
	22	250	260	580	3200	165
Nueva corriente de gas - más rica en propadieno						
	25	305	270	502	5450	190
10	43	305	280	575	5450	210

<sup>a)</sup> Velocidad espacial - Volúmenes de gas por volumen de catalizador por hora, calculados a 60° F y a 14.7 psia (libras por pulgada cuadrada).

15 Como puede observarse, este catalizador operó satisfactoriamente durante las dieciseis primeras horas, bajando la concentración de propadieno a unas 35 partes por millón (0.0035%). De allí en adelante, sin embargo, el catalizador comenzó a perder actividad que no hubiera podido ser enteramente compensada por un aumento de temperatura.

20 Otro lote del catalizador impregnado fué cargado en un reactor isotérmico y se pasó hidrógeno sobre él, a una temperatura de 750° F durante 8 horas. Después, se pasó un gas de prácticamente la misma composición sobre el catalizador, a una velocidad espacial nominal de 500 y una presión de 275 psig. Durante el primer día de operación a una temperatura de 220° F, se observó una merma de propadieno de 45 ppm, mientras que al segundo día, a una temperatura de 250° F, la merma aumentó a 130 ppm y durante el tercer día la merma aumentó a 325 ppm a una temperatura de 250° F.

30 Determinaciones de volumen de poro mostraron que tanto



251031

la superficie interior como la exterior del catalizador fueron prácticamente idénticas entre sí y con el volumen de poro de la alúmina usada originalmente en la preparación del catalizador, o sea, de unos 0.35-0.36 cc por gramo para 5 poros de un diámetro de entrada de 800 A° y menos, y unos 0.33 cc por gramo en el exterior y 0.34 cc por gramo en el interior para poros de un diámetro de entrada de 270 A° y menos.

Ejemplo 2.

10 Cincuenta galones de pastillas de alúmina aperdigonadas del mismo tipo que el usado en el Ejemplo 1, previamente calcinadas a 1100° F, fueron cargadas en un mezclador similar en acción a una hormigonera, con una cámara de mezcla giratoria e inclinada. Se preparó una solución impregnante que 15 contenía unos 9.3 gramos de paladio por litro, disolviendo cloruro de paladio en agua destilada que contenía ácido clorhídrico. Esta solución fué rociada sobre las tabletas de alúmina en el tambor giratorio del mezclador, usando aproximadamente un galón de solución por cada siete galones de bolitas y 20 dejando aproximadamente un galón en exceso para compensar la pérdida sobre las paredes del tambor giratorio. Las bolitas fueron sacadas del tambor y calcinadas a 950° F durante 6 horas. Estas bolitas de catalizador tenían una resistencia al aplastamiento de unas 18 libras DWL antes del empleo. Los análisis 25 indicaron una concentración de paladio de 0.04%. El volumen de poro de la superficie exterior de los catalizadores alcanzó 0.27 cc/gramo y el volumen de poro de la superficie interior 0.31 cc/gramo, expresados como poros de un diámetro de



14

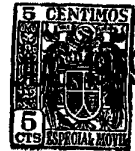
25 103 1

entrada menor de 800 A°. El volumen de poro expresado como poros con un diámetro de entrada menor de 270 A° fué de 0.21-0.23 cc/gramo para la superficie exterior del catalizador y alrededor de 0.28-0.29 cc por gramo para la superficie interior del mismo.

Se observará que la disminución del volumen de poro en la superficie exterior de las bolitas sobre la interior, fué ligeramente mayor a los 270 A° que a los 800 A°, lo que indica que los microporos más pequeños fueron más afectados que los mayores. Los datos muestran que los poros con un diámetro del orden de 270 A° y 800 A° fueron afectados en una menor extensión, si es que lo fueron algo. Aun más sorprendente fué, sin embargo, la disminución del volumen de poro del interior del catalizador sobre el de la alúmina original y sobre el interior del catalizador impregnado del Ejemplo 1.

Un litro del catalizador fué cargado en un reactor a escala de planta piloto y reducido con hidrógeno durante ocho horas. Después de esto, un gas de la siguiente composición fué pasado a través del reactor a una velocidad espacial de 500, a una presión de 275 psig, a una temperatura de 200° F y a una proporción de hidrógeno de tres veces la proporción teórica (basada sobre la hidrogenación del propadieno a propileno).

Metano e inertes	0.1 mol %
25 Hidrocarburos C <sub>2</sub>	4.0 mol %
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1.1 mol %
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	89.0 mol %
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.8 mol %
Hidrocarburos C <sub>4</sub> y C <sub>5</sub>	0.03 mol %



251031

Durante el transcurso de cuarenta días, el catalizador dió una separación del 95-100% de propadieno con una pérdida de sólo 0.5-2.0% de propileno. Ninguna clara desactivación del catalizador se dedujo de muchos análisis químicos del producto propileno. Medidas de temperatura tomadas en varios puntos a lo largo del lecho catalítico, mostraron que a medida que progresaba la duración del paso de los gases, una zona de máxima temperatura se movía de la boca de entrada hacia la salida del lecho catalítico. Al final del día cuarenta, la zona activa había casi alcanzado el final del lecho, indicando que un brusco ascenso de propadieno en los gases de salida debería probablemente ocurrir. Así resulta que 40 días pueden ser tomados como estimación razonablemente exacta de la máxima duración obtenible a 200° F sin elevar la temperatura de reacción o regenerar el catalizador.

El catalizador fué luego regenerado por tratamiento con vapor a 750° F durante 8 horas, seguido de reducción y enfriamiento con una corriente de hidrógeno. Durante los veinte días siguientes de operación, la separación de propadieno se conservó alrededor del 95-100%. La zona activa del lecho catalítico retrocedió a su posición inicial en el interior del extremo de contracorriente del lecho catalítico. La observación continuada después de la regeneración, indicó que la velocidad de movimiento hacia la parte inferior del lecho era aproximadamente la misma que en el ensayo anterior a la regeneración.

El tiempo total de paso de gases sobre la carga del catalizador fué de 60 días. La fuerza catalítica después del en-



# 251031

sayo fué prácticamente la misma que antes de éste. No se hallaron bolitas pulverizadas o rotas al descargar el lecho catalítico.

### Ejemplo 3.

5 Para ensayar la actividad de este catalizador en la separación de acetileno, una porción del catalizador preparado por el método expuesto en el Ejemplo 2 y conteniendo 0.5% de paladio, fué cargada en un reactor, sin reducción. Una mezcla gaseosa correspondiente al llamado "gas desetanizador"  
10 fué pasada sobre el catalizador. El gas tenía la siguiente composición:

	Etileno	70.00%
	Metano	27.00%
	Propileno	1.20%
15	Acetileno	0.35%
	Hidrógeno	0.70%

Durante un período de ensayo de más de un mes, pruebas satisfactorias mostraron la completa destrucción del acetileno a temperaturas entre 130° F y 215° F, siendo mantenida  
20 la presión constante a 365 psig, a unas velocidades espaciales de 500 ó más. La siguiente tabla es típica de la actividad de este catalizador, durante la cual fué repetidamente regenerado para establecer su resistencia a este tratamiento. La regeneración fué efectuada pasando una mezcla de 95% de  
25 vapor y 5% de aire a una velocidad espacial de 1000 sobre el catalizador a 900° F, seguida de reducción con hidrógeno durante ocho horas a 750° F.



14 JUN 5

Tabla **251031**

Condiciones: Presión 365 psig.

Día	Temp., °F	V.E.	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> salida, ppm	Número de regeneraciones	Observaciones
5					
1	130	500	0	0	
2	130	1000	10	0	
4	130	1000	5	1	
13	150	1000	0	4	
10	17	2000	1.3	6	Sobre corriente después de regeneración sin reducción
18	130	1000	0	6	

15 Se deduce de lo anterior que el catalizador es no sólo altamente activo en la hidrogenación de propadieno, en una corriente de propileno, sino también efectivo para la separación del acetileno en una corriente de etileno. Se notará que aunque el gas llegaba seco, el catalizador mantuvo su actividad

20 en un empleo continuo, sin regeneración, durante cuarenta horas a escala de laboratorio y durante cuarenta días a escala semi-comercial. También se apreciará que el catalizador tiene excelente actividad a temperaturas tan bajas como 125° F y a una velocidad espacial de 1600 a dicha baja temperatura.

25 Cuando se retiró el catalizador usado del reactor, apareció en excelentes condiciones.

Ejemplo 4.

Bolitas de alúmina Filtrol 1/8 x 1/8 de pulgada, fueron rociadas con solución de cloruro de paladio como en el Ejemplo 2, para producir un catalizador con un contenido de 0.05%

30

25 1031

14



de paladio sobre soporte de alumina. El catalizador fué reducido durante ocho horas a 750° F y a una velocidad espacial de 1000, con hidrógeno húmedo. Entonces una mezcla de gas conteniendo 85.5% de propileno, 0.5% de metilacetileno, 1.0% de propadieno, 10% de nitrógeno y el hidrógeno remanente a una presión de 275 psig, se pasó sobre el catalizador a temperaturas del orden de 125 a 300° F y velocidades espaciales variables. Los resultados de este ensayo son dados en la siguiente tabla:

10

Tabla III.

Hidrogenación selectiva de metilacetileno y propadieno.

Condición constante: 275 psig.

	<u>Horas de trabajo</u>	<u>°F</u>	<u>VE a)</u>	<u>Metilacetileno a la salida ppm</u>	<u>Peso muestra gramos</u>
15	2 1/2	300	510	3	119 b)
	5	275	490	5	160
	8 1/2	250	450	0-5	40
	10	215	440	0	217
	15 1/2	150	450	0	194
20	27	125	425	0	194
	37	125	1600	0	200
	40	125	490	0	175

a) Velocidad espacial calculada a partir del peso de la muestra.

25 b) Muestras analizadas que resultaron contener .02% de propadieno en el producto. Durante este ensayo, por un corto período de tiempo, la temperatura de la operación descendió a 100° F y la cantidad de metilacetileno a la salida, ascendió a 700 ppm, indicando que la temperatura más baja a la cual el catalizador es activo, es superior a los 100° F.

30

Posteriores ensayos con este catalizador sobre corrientes

251031

14



gaseosas conteniendo monóxido de carbono, fueron llevados a cabo, y los resultados indicaron que la adición de monóxido de carbono hace necesario aumentar la temperatura en aproximadamente 25° para lograr el mismo grado de hidrogenación selectiva de los hidrocarburos altamente no saturados. Una corriente gaseosa como la mencionada arriba, fué hidrogenada selectivamente sobre el mismo catalizador a 275 psig. El hidrógeno añadido contenía 2.5% de monóxido de carbono. Se obtuvieron los siguientes resultados:

10

Tabla IV.

Hidrogenación selectiva de metilacetileno en presencia de CO

Condición constante: 275 psig.

	Horas de trabajo	°F	VE a)	Metilacetileno a la salida ppm	Peso muestra Gms	Conc. H <sub>2</sub>
15	4	250	470	0	153	4.5%
	7 1/2	250	720	19	339	4.5%
	34 1/2	150	440	0	160	4.5%
	38 1/2	100	485	750	247	4.5%
20	44	125	475	113	230	4.5%
	49 1/2	145	900	31	147	4.5%
	51 1/4	145	900	2320	517	2%
	63 1/4	145	580	1950	355	2%
	70 3/4	150	390	650	73	3%
25	81 1/4	200	490	0	197	3%
	85 3/4	400	640	0	335	3%

Las medidas de volumen de poro que se refieren a estos ejemplos fueron hechas por el método de adsorción de tetra-



251031

cloruro de carbono que se describe por Benesi, Bonnar y Lee, "Analytical Chemistry", pág. 1963, Diciembre de 1955. El procedimiento usado con el catalizador preparado por el método descrito en el Ejemplo 2, es usado con fines de descripción. Un cuarto de galón de bolitas de catalizador fueron cargadas en un tambor giratorio de unas 10 pulgadas de diámetro por unas 6 pulgadas de longitud. El tambor fué equipado con una aleta de unas 2 pulgadas de altura, que corría paralela a la longitud del tambor y sobresalía radialmente dentro del mismo. Se ajustó el mecanismo para girar a 60 r.p.m. Las bolitas fueron sometidas a abrasión mútua y a golpeo de la aleta a la velocidad de revolución arriba expresada durante un período de cuatro horas, resultando una pérdida de peso de 0.3%. El polvo representado por la pérdida de peso fué considerado como la parte exterior o superficie de las bolitas, mientras que las bolitas que quedaban fueron consideradas como núcleos. Los núcleos fueron pulverizados antes de la determinación. Todas las muestras fueron sacadas durante 1-1/2 horas a 130° C antes de la determinación. Los valores de los volúmenes de poro obtenidos para cada una de las muestras, se dan en la siguiente tabla:

Tabla V:



251031

Tabla V

Determinación del volumen de poro de la superficie y del interior de los catalizadores.

5	Descripción de la muestra	Volumen de poro, CC/G			
		Ø 800 A°		Ø 270 A°	
		Interior	Exterior	Interior	Exterior
10	Preparada por el método del Ejemplo 2	0.31-0.31	0.27-0.29	0.29-0.28	0.23-0.23
15	Preparada por el método del Ejemplo 2 a partir de otro lote	0.31-0.31	0.26-0.27	0.28-0.29	0.21-0.22
	Preparada por el método del Ejemplo 1	0.36-0.36	0.35-0.34	0.34-0.34	0.33-0.33
20	Impregnada por variación del Ejemplo 1 a)	0.36-0.35	0.35-0.35	---	---
25	a) Preparada por el método del Ejemplo 1, salvo que el pH de la solución del baño fué bajado a 0.20 para impedir la hidrólisis del paladio sobre la superficie de las bolitas.				

Se observará de los datos arriba expuestos, que las superficies exteriores de los catalizadores preparados por el método del Ejemplo 2, muestran un volumen de poro consistentemente más bajo que el volumen de poro interior de los del mismo catalizador. Sin embargo, los valores para el volumen de poro interior y exterior de los catalizadores impregnados, preparados por el método del Ejemplo 1, son substancialmente los mismos. Se observará también, que los volúmenes de poro del interior del catalizador del Ejemplo 2, son más pequeños que el volumen

25 1031

14 J



de poro del interior del Ejemplo 1. Igualmente se observará que la diferencia del volumen de poro entre las superficies interior y exterior del catalizador del Ejemplo 2, es ligeramente mayor a 270 A<sup>o</sup>, que a 800 A<sup>o</sup>.

5 El nuevo proceso de producir un catalizador de paladio-alúmina según la presente invención, comprende las fases de rociar un volumen limitado de una solución de sal de paladio sobre un soporte de alúmina que tenga un volumen de poro del orden de 0.4 cc/gm para 800 A<sup>o</sup> de diámetro de entrada, y de  
10 calcinar la superficie resultante del soporte recubierto para convertir la sal de paladio en el óxido y con ello reducir el volumen de poro del interior y exterior del catalizador, tal como queda expuesto en los ejemplos anteriores, particularmente en el Ejemplo 2.

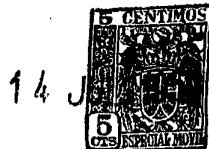
15

N O T A.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle,  
20 También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente N<sup>o</sup> 748.606, depositada en los Estados Unidos de América en 15 de Julio de 1958, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que  
25 se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la hidrogenación selectiva de hidrocarburos altamente no saturados, contenidos en

25 1031



corrientes concentradas de olefinas, que comprende el paso de dichas corrientes a una temperatura del orden de 100 a 400° F y a una velocidad espacial horaria de 425 a 1600, por un catalizador de paladio sobre alúmina, caracterizado por  
5 utilizarse un catalizador que contiene de 0.1 a 0.09% en peso de metal paladio depositado sobre un soporte de alúmina, teniendo dicho catalizador un volumen de poro de los poros superficiales del orden de 0.0 a 0.4 cc/gm por un diámetro de entrada no superior a los 800 A°, y hallándose el paladio  
10 predominantemente concentrado sobre la superficie externa del soporte de alúmina.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador para la hidrogenación selectiva de hidrocarburos altamente no saturados en corrientes  
15 concentradas de olefinas se prepara rociando una solución de sal de paladio sobre un soporte de alúmina, con un volumen de poro inicial de 0.00 a 0.40 cc/gm y cuales poros tengan un diámetro de entrada menor de 800 A°.

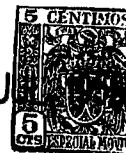
3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el volumen de la solución de sal con respecto  
20 al volumen del soporte sólido es del orden de 1:5 a 1:12.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª y 3ª, caracterizado porque la concentración de la solución de sal de paladio es controlada de modo que el  
25 catalizador acabado tenga una concentración de paladio del orden de 0.01 a 0.09% en peso.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª, 3ª y 4ª, caracterizado porque el volumen de poro

251031

14 J



de los poros superficiales del catalizador es del orden de  
0.0 a 0.4 cc/gm por un diámetro de entrada mayor que 800 Å,  
y el volumen de poro de los poros interiores es de 0.02 a  
0.05 cc/gm mayor que el volumen de poro de la superficie  
5 para el mismo diámetro de entrada.

7a.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION SELECTIVA  
DE HIDROCARBUROS ALTAMENTE NO SATURADOS,  
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente me-  
moria que consta de veintiuna hojas mecanografiadas por una  
10 sola cara.

Barcelona, 14 de Julio de 1959.

CHEMETRON CORPORATION  
P.P.

~~A. GOMEZ-ACEBO Y MORA~~

~~P.P.~~