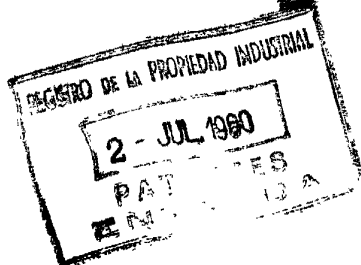




259374



PRIMER

CERTIFICADO DE ADICION

a la Patente principal N^o 251.031, concedida en 2 de
Noviembre de 1959, por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDRO-
GENACION SELECTIVA DE HIDROCARBUROS 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.

Inventor: Don Melvin R. ARNOLD.

Objeto del Certificado de Adición: "MEJORAS INTRODUCIDAS
EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N^o 251.031".



259374

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 diolefinicos, 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 diolefinicas 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, mezclas de gas consistentes esencialmente de etileno para la producción de polietileno en general, no deberían contener más de 25 partes por millón aproxi-

259374



madamente de tales impurezas altamente no saturadas, como acetileno, metilacetileno, propadieno y otras diolefinas de bajo peso molecular. Para el empleo en algunos de los nuevos procedimientos 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.

Es sabido que un catalizador selectivo superior de hidrogenación puede obtenerse mediante incorporación de paladio sobre un soporte de alúmina según el procedimiento descrito en la Patente principal N^o 251.031, concedida en 2 de Noviembre de 1959. Un tal catalizador es 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. Mientras que este catalizador es un excelente catalizador para la purificación de corrientes de olefinas en la mayoría de las condiciones operantes, se ha observado que bajo ciertas circunstancias resulta más activo de lo deseado. En todos los procesos comerciales de hidrogenación selectiva se requiere un exceso de hidrógeno sobre el requerido estequiométricamente para la reducción de acetilenos y diolefinas a olefinas y con catalizadores altamente activos el exceso de hidrógeno es consumido en la reducción de las olefinas a hidrocarburos saturados, con la consiguiente disminución desfavorable del contenido en olefinas de la corriente. Un menor consumo de



259374

hidrógeno, además de proporcionar un mayor rendimiento de la olefina deseada, daría lugar a un menor aumento de la temperatura con el consiguiente mejoramiento en el control y la selectividad. Es pués deseable producir
5 un catalizador de hidrogenación selectiva que tenga todas las ventajas del catalizador obtenido según la Patente principal, pero que posea una actividad de hidrogenación ligeramente menor, de modo que una mayor hidrogenación selectiva de hidrocarburos altamente no
10 saturados pueda ser llevada a cabo en corrientes de olefinas sin que prácticamente se produzca hidrogenación de las olefinas.

Una finalidad importante de la invención consiste en proporcionar un catalizador que sea capaz de hidrogenar
15 pequeñas cantidades de compuestos altamente no saturados en mezclas secas de olefinas, de tal modo que la reacción prosiga virtualmente hasta su terminación a una temperatura relativamente baja y con un bajo exceso estequiométrico de hidrógeno para reducir la concentración de
20 tales compuestos altamente no saturados a unas pocas partes por millón, sin prácticamente afectar la concentración de las olefinas. (El término "altamente no saturado" que se 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).
25 Otra finalidad de la invención consiste en proporcionar un catalizador de hidrogenación que sea relativamente activo para promover la hidrogenación de hidrocarburos



259374

altamente no saturados, pero relativamente inactivo para promover la hidrogenación de olefinas, incluso en mezclas que contengan una mayor proporción de olefinas. Otra finalidad estriba en conseguir un

5 método de purificación de corrientes gaseosas de olefinas por separación de acetilenos y diolefinas mediante hidrogenación selectiva en presencia de un catalizador de metal noble relativamente barato sobre un soporte de alúmina. Estas y otras particularidades de la inven-

10 ción se desprenderán de la siguiente descripción.

Se ha descubierto que un catalizador de paladio sobre alúmina que contenga una pequeña cantidad de cromo es algo menos activo como catalizador de hidrogenación para la saturación de olefinas y más selectivo en la

15 hidrogenación de acetilenos y diolefinas a olefinas. Cuando se lo utiliza como catalizador de hidrogenación selectiva en una corriente gaseosa que contenga una mayor proporción de olefina que el hidrocarburo no saturado y una proporción relativamente menor de acetilenos

20 y diolefinas con un exceso de hidrógeno sobre la cantidad teóricamente requerida para reducir acetilenos y diolefinas a olefinas, el exceso de hidrógeno no es completamente consumido en la reducción de olefinas a hidrocarburos saturados, quedando así mejorada la eficacia del proceso

25 de hidrogenación selectiva.

El catalizador se prepara aplicando mediante proyección, inmersión o de otro modo una solución de un compuesto de paladio y un compuesto de cromo sobre un



259374

soporte de alúmina. El compuesto de paladio y el compuesto de cromo pueden aplicarse en una misma solución o bien se pueden utilizar soluciones separadas de compuesto de cromo y de compuesto de paladio. El catalizador
5 contiene de 0.01% a 0.09% en peso de paladio y de 0.01% a 0.09% en peso de cromo. En la mayoría de los casos es preferible que la relación atómica entre el paladio y el cromo sea menor que la unidad.

La combinación de cromo y paladio sobre el soporte
10 de alúmina tiende a moderar o bajar la actividad del catalizador de hidrogenación de paladio altamente activo y, al mismo tiempo, a estabilizar el catalizador contra envenenamiento e inactividad. Consecuentemente, la combinación de paladio-cromo sobre alúmina resulta menos
15 fácilmente inactiva bajo las condiciones empleadas en la hidrogenación comercial de acetilenos en corrientes de olefinas. El catalizador es activo como catalizador de hidrogenación selectiva a temperaturas de aproximadamente 100°F hasta aproximadamente 400°F y a presiones de
20 aproximadamente 50 a 500 psig. Las velocidades espaciales pueden variar de 200 a 2000 volúmenes de gas por volumen de catalizador por hora a condiciones normales de 60°F y 1 atmósfera de presión. La cantidad de hidrógeno puede variar de 1.2 a 4 veces la cantidad requerida para hidrogenar los acetilenos y diolefinas a olefinas.
25

Los siguientes ejemplos ilustrarán más detalladamente la naturaleza y el alcance de la presente invención. Se comprenderá fácilmente que numerosas modificaciones pueden



25 374

ser introducidas en las condiciones operantes sin salirse de la esfera de la invención.

Ejemplo 1

Un catalizador de paladio-cromo sobre alúmina fué
5 preparado mezclando 22 litros de una solución 0.05 molar
de cloruro de paladio y 22 litros de una solución
0.1 molar de anhídrido crómico (CrO_3) y rociando la mezcla
resultante sobre 400 kilogramos de tabletas de 3/16 de
10 pulgada de alúmina Filtrol grado 90 que habían sido
calcinadas durante 8 horas a 950°F . La operación de
rociado fué llevada a cabo mientras las tabletas de
alúmina eran sometidas a rotación en un tambor giratorio
para asegurar una distribución uniforme de los ingredien-
tes sobre la superficie del soporte. Después, las table-
15 tas fueron calcinadas durante 8 horas a 950°F . El cata-
lizador así preparado contenía 0.033% Pd y 0.036% Cr.

Este catalizador fué comparado con un catalizador
que contenía 0.046% Pd sobre el mismo soporte de alúmina
y preparado de acuerdo con el procedimiento de la
20 Patente principal N° 251.031 por rociado de 44 litros
de solución 0.05 molar de cloruro de paladio sobre
400 kilogramos de tabletas de 3/16 de pulgada de
alúmina Filtrol grado 90, y calcinación de las tabletas
rociadas durante 8 horas a 950°F . Los dos catalizadores
25 fueron probados en el mismo reactor bajo las mismas
condiciones. El reactor contenía 25 cc de catalizador
y se operó a temperaturas de 125°F a 250°F , a presión
de 350 psig. y a una velocidad espacial horaria de 1000.



258374

La corriente gaseosa tenía la siguiente composición nominal:

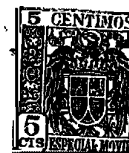
	Propadieno	1.0%
	Metilacetileno	1.0%
5	Propileno	80.0%
	Propano	1.5%
	Hidrógeno	2.5-7.0%
	Metano	14.0-9.5%

La relación molar entre hidrógeno y componentes altamente no saturados (propadieno más metilacetileno) fué mantenida a 2:1. Los resultados comparativos se dan en la siguiente tabla:

TABLA I

Parte A - 0.046% Pd sobre Al ₂ O ₃				
15	Temp. °F	H ₂ /C ₃ H ₄ Relación molar	C ₃ H ₄ Pérdida	H ₂ Pérdida
	150	3.5	30 ppm.	0 ppm.
	125	3.5	80 ppm.	2000 ppm.
	200	3.5	100 ppm.	0 ppm.
20	250	3.5	250 ppm.	0 ppm.
Parte B - 0.033% Pd y 0.036% Cr sobre Al ₂ O ₃				
	150	3.5	50 ppm.	8000 ppm.
	200	3.5	40 ppm.	150 ppm.
	250	3.5	10 ppm.	65 ppm.

25 El catalizador paladio-cromo-alúmina mostró mejor selectividad que el catalizador paladio-alúmina en toda la escala de temperaturas de 150°F a 250°F según queda evidenciado por la baja pérdida de C₃H₄ y



259374

la razonable pérdida de H_2 . El catalizador paladio-
alúmina aparece ser demasiado activo por cuanto con-
sumió todo el hidrógeno a $150^\circ F$ incluso con una re-
lación entre hidrógeno y C_3H_4 de 3.5, sin eliminación
5 apropiada de todo el metilacetileno y propadieno.

Ejemplo 2

En otro ensayo, los catalizadores descritos en
el ejemplo 1 fueron comparados a temperaturas de
 $150^\circ F$ a $250^\circ F$ sobre la misma corriente gaseosa, pero
10 con una relación molar hidrógeno/ C_3H_4 más baja. Los
resultados se dan en la Tabla II.

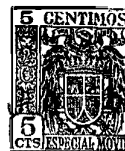
TABLA II

Parte A - 0.046% Pd sobre Al_2O_3			
Temp.	H_2/C_3H_4	C_3H_4	H_2
$^\circ F$	<u>Relación molar</u>	<u>Pérdida</u>	<u>Pérdida</u>
15	2	174 ppm.	0 ppm.
	2	514 ppm.	0 ppm.
Parte B - 0.033% Pd y 0.036% Cr sobre Al_2O_3			
	2	18 ppm.	844 ppm.
20	2	11 ppm.	61 ppm.
	2	81 ppm.	0 ppm.

Puede apreciarse que todo el hidrógeno fué consumido,
lo que indica hidrogenación de olefinas, en la Parte A.
Sin embargo, con el catalizador de paladio-cromo-alúmina
24 en la Parte B, había una pérdida substancial de hidró-
geno, lo que indica selectividad del catalizador.

Ejemplo 3

El catalizador paladio-cromo-alúmina preparado

22.
259374

según el ejemplo 1 fué probado bajo diversas condiciones, según se muestra en la Tabla III, con elevadas relaciones entre hidrógeno y C_3H_4 y temperaturas entre $150^{\circ}F$ y $300^{\circ}F$.

5

TABLA III

0.033% Pd y 0.036% Cr sobre Al_2O_3

Temp. <u>$^{\circ}F$</u>	H_2/C_3H_4 <u>Relación molar</u>	C_3H_4 <u>Pérdida</u>	H_2 <u>Pérdida</u>
250	3.8	10 ppm.	50 ppm.
10 200	3.8	22 ppm.	960 ppm.
150	3.8	60 ppm.	6000 ppm.
300	4.	7 ppm.	51 ppm.

Ejemplo 4

Un catalizador paladio-cromo-alúmina preparado de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1 y conteniendo 0.026% Pd y 0.031% Cr, fué sometido a una prueba de duración de dos meses sin pérdida apreciable de actividad o selectividad. Las condiciones eran las descritas en el Ejemplo 1 con las siguientes excepciones:

20

Velocidad espacial, horaria	-	800
Relación molar H_2/C_3H_4	-	1.6 a 2.0
Propadiendo, entrada	-	0.5%
Metilacetileno, entrada	-	1.5%

25

Después de alcanzar plena actividad en dos días a $160^{\circ}F$, el catalizador actuó durante 60 días a $130^{\circ}F$ con pérdida menor de 10 ppm. de componentes altamente no saturados según se muestra en la Tabla IV.



2593 / 4

El catalizador fué separado al final del proceso y fué encontrado excepcionalmente libre de deposiciones carbonosas.

TABLA IV

5

0.026% Pd y 0.031% Cr sobre Al_2O_3

<u>Días bajo corriente</u>	<u>Temp. °F</u>	<u>H_2/C_3H_4 Relación molar</u>	<u>C_3H_4 Pérdida</u>	<u>H_2 Pérdida</u>	
2	160	2.0	33 ppm.	4080 ppm.	
5	130	1.9	18 ppm.	0 ppm.	
10	11	130	1.9	32 ppm.	0 ppm.
23	130	1.8	9 ppm.	217 ppm.	
32	130	1.6	5 ppm.	50 ppm.	
51	130	1.7	2 ppm.	0 ppm.	
59	130	1.7	2 ppm.	30 ppm.	

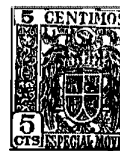
15

Ejemplo 5

El efecto del cromo como modificador de la actividad selectiva de hidrogenación del paladio fué demostrado por una serie de 3 ensayos sobre catalizadores que contenían aproximadamente 0.03% Pd y 0, 0.03 y 0.06% Cr, respectivamente. El empleo de 0.06% Cr producía una evidente influencia de inactivización sobre el catalizador. El catalizador que carecía de cromo actuó bastante bien a 140°F, pero mostró pobre selectividad a 175°F. El empleo de una cantidad apropiada de cromo producía un catalizador de hidrogenación altamente selectivo que fué menos sensible a cambios de temperatura que el catalizador libre de cromo. Esta propiedad reporta ventajas evidentes en la marcha de

20

25



259374

un reactor comercial de hidrogenación selectiva.

Los resultados de la evaluación del efecto de cromo se muestran en la Tabla V. Las pruebas fueron efectuadas bajo las mismas condiciones que las descritas

5 en el Ejemplo 4.

TABLA V

Parte A - 0.027% Pd sobre Al_2O_3

Temp.	H_2/C_3H_4	C_3H_4	H_2
<u>°F</u>	<u>Relación molar</u>	<u>Pérdida</u>	<u>Pérdida</u>
10 140	2.0	2 ppm.	113 ppm.
175	2.0	70 ppm.	26 ppm.
Parte B - 0.027% Pd y 0.030% Cr sobre Al_2O_3			
140	2.0	2 ppm.	44 ppm.
175	2.0	39 ppm.	34 ppm.
15	Parte C - 0.028% Pd y 0.062% Cr sobre Al_2O_3		
140	2.0	10 ppm.	408 ppm.
175	2.0	497 ppm.	38 ppm.

N O T A.

20 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, siendo lo esencial y por lo que se solicita primer Certificado de Adición a la

25 Patente principal N° 251.031, concedida en 2 de Noviembre de 1959, por: "Un procedimiento para la hidrogenación selectiva de hidrocarburos altamente no saturados",



259374

lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 251.031, concedida en 2 de Noviembre de 1959, por: "Un procedimiento para la hidrogenación selectiva de hidrocarburos altamente no saturados, caracterizadas porque en la hidrogenación selectiva de hidrocarburos altamente no saturados en una corriente concentrada de olefinas, se utiliza un catalizador que contiene de 0.01% a 0.09% en peso de metal paladio y de 0.01% a 0.09% en peso de metal cromo sobre un soporte de alúmina.

2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 251.031 según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el paladio y el cromo están concentrados predominantemente en las porciones externas del soporte.

3ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 251.031, caracterizadas porque en la hidrogenación selectiva de hidrocarburos altamente no saturados en un gas, en el que la mayor proporción de los hidrocarburos no saturados es olefínica, se pone dicho gas, mezclado con una cantidad de hidrógeno suficiente para reducir los acetilenos y diolefinas de los hidrocarburos altamente no saturados a olefinas, en contacto con un catalizador de paladio y cromo sobre alúmina según la reivindicación 1ª, a temperaturas entre 100°F y 400°F y a una velocidad



259374

espacial horaria de 200 a 2000 volúmenes de gas por volumen de catalizador.

4^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal N^o 251.031, caracterizadas porque
5 en la hidrogenación selectiva de acetilenos y diolefinas a olefinas en una corriente gaseosa de olefinas, sin reducir substancialmente el contenido en olefinas de dicha corriente de gas, se pone esta corriente de gas, mezclada con una cantidad de hidrógeno en exceso
10 de la estequiométricamente equivalente a la cantidad de acetilenos y diolefinas en la corriente de gas, en contacto con un catalizador de paladio-cromo sobre alúmina según la reivindicación 1^a, a temperaturas entre 100^oF y 400^oF y a una velocidad espacial horaria
15 de 200 a 2000 volúmenes de gas por volumen de catalizador.

5^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal N^o 251.031, caracterizadas porque
20 en la hidrogenación selectiva de metilacetileno y propadieno a propileno en una corriente de gas que contiene propileno como el mayor componente no saturado, sin reducir substancialmente el contenido en propileno de dicha corriente de gas, se pone esta corriente de gas, mezclada con al menos 2 moles de
25 hidrógeno por mol de metilacetileno y propadieno, en contacto con un catalizador de paladio-cromo sobre un soporte de alúmina según la reivindicación 1^a, a temperaturas de 100^oF a 400^oF y a una velocidad espacial



22

259374

horaria de 200 a 2000 volúmenes de gas por volumen de catalizador.

6ª.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 251.031,

5 tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de quince hojas mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 22 de Junio de 1960.

CHEMETRON CORPORATION
P.P.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

P. P. _____