

11 ENE 1963

F - 23.334

Nº 59129 Lic. No. G.T.D.



280229

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 23 de agosto de 1.962, nº 280.229

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América, por : "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE UNA MEZCLA GASEOSA QUE COMPRENDE ETILENO Y ACETILENO"

Este invento se refiere a la hidrogenación selectiva de acetileno en presencia de etileno. Se refiere especialmente a un método catalítico, y catalizadores, para el tratamiento de mezclas que comprenden etileno y acetileno por el cual el acetileno se hidrogena de modo selectivo y sustancial y se convierte, al menos en parte, en etileno. El invento proporciona catalizadores que son altamente selectivos para la hidrogenación de acetileno a etileno que retienen esta elevada actividad catalítica durante largos periodos de uso, y que dan lugar únicamente a pocas reacciones secundarias.



El etileno obtenido por la pirolisis de materiales hidrocarbonados contienen generalmente acetileno por lo menos en pequeñas proporciones. Para muchas de las aplicaciones a que ha de destinarse el etileno, la presencia de acetileno constituye un inconveniente, debiendo adoptarse las oportunas medidas para su eliminación.

Es sabido ya que el acetileno puede hidrogenarse, habiéndose descrito procedimientos para la hidrogenación parcial de acetileno a etileno. Sin embargo, los métodos que hasta ahora se han propuesto para hidrogenar selectivamente acetileno en presencia de etileno con el fin de efectuar la purificación de este último, no han sido totalmente satisfactorios, sobre todo para la práctica en escala comercial continua. En algunos casos, los métodos, y los catalizadores para los mismos, no son suficientemente eficaces para consumir la totalidad del acetileno de la mezcla con etileno. En otros casos, los métodos y los catalizadores son excesivamente activos causando la conversión del acetileno en etano. En algunos de tales casos, una parte del etileno inicial se convierte también en etano originando una pérdida de etileno. Algunos de los métodos propuestos causan también una cantidad considerable de chamuscado o carbonización o polimerización de acetileno en la zona de reacción. Aunque tales reacciones secundarias pueden ser de poca importancia en los ensayos a corto plazo o en pequeña escala, pueden dar lugar a consecuencias graves cuando se opera en gran escala. En algunos casos, los métodos hasta ahora conocidos exigen condiciones especiales, es decir, temperaturas críticas, presiones, velocidades de flujo,

280229



presencia de gases diluyentes tal como vapor de agua o dióxido de carbono, equipo o materiales de construcción, especiales u otros requisitos particulares que suelen ser inconvenientes o demasiado caros de procurar.

5 Un objeto de este invento es proporcionar un método y catalizadores para el tratamiento de mezclas gaseosas que contienen etileno y acetileno por el cual el acetileno se consume de modo selectivo y sustancial.

10 Otro objeto es proporcionar un método y catalizadores tales que el acetileno mezclado con etileno se hidrogene para formar una cantidad adicional de etileno, sin que se consuma al mismo tiempo ninguna proporción importante de etileno.

15 Otro objeto es proporcionar un método y catalizadores tales que las operaciones puedan continuarse durante un tiempo prolongado en gran escala sin que se produzca una proporción perturbadora de reacciones secundarias, tales como carbonización y polimerización.

20 Otro objeto es proporcionar un método tal que pueda realizarse sobre un gas seco que contenga etileno sin añadir al mismo vapor de agua o diluyentes inertes, tal como dióxido de carbono.

25 Otro objeto es proporcionar catalizadores tales que, después de haber quedado inactivados por el uso prolongado, pueden regenerarse y restaurarse de modo fácil y eficaz.

Otros objetos y ventajas se deducirán evidentemente de la descripción que sigue.

30 Los objetos de este invento se consiguen en un método para el tratamiento de etileno conteniendo acetileno, con hidrógeno, poniendo en contacto la mezcla gaseosa resultante

280229



11 E

con un cuerpo catalítico que comprende, como material catalítico activo, una mezcla íntima de paladio y una proporción modificadora de un elemento promotor seleccionado del Grupo Ib de la Tabla Periódica de los Elementos, es decir, cobre, plata y oro, según se describirá con más detalle luego.

Los cuerpos de contacto catalítico preferiblemente empleados en la práctica de este invento son composiciones nuevas, constituidas usualmente por el material catalíticamente activo depositado en y/o sobre un material soporte catalíticamente inactivo tal como piedra pómez, alúmina inactiva, tierra de diatomeas, amianto, coque o carbón o análogo. El material catalíticamente activo puede depositarse en y/o sobre el material soporte catalíticamente inactivo por cualquiera de los procedimientos ya conocidos para obtener catalizadores soportados. Usualmente, el material soportador se impregna con una solución acuosa de las sales metálicas necesarias p.ej: nitratos; la mezcla resultante se calienta para expulsar el agua, se tuesta para convertir las sales en óxidos y/o metales, y se hidrogena para reducir los óxidos metálicos en y/o sobre el material soporte a metales coloidales catalíticamente activos. Análogamente, pueden usarse otros compuestos metálicos, p. eje, hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos o haluros metálicos, que son convertibles en óxidos metálicos por calentamiento, o por calentamiento al aire. También se obtienen composiciones catalíticas mezclando conjuntamente materiales soporte catalíticamente inactivos, finamente divididos, con soluciones de las sales metálicas necesarias, o con composiciones secas de las mismas,



prensando la mezcla resultante para que tome la forma de gránulos u otras formas convenientes, y calentando después, tostando y reduciendo la composición para preparar el cuerpo de contacto catalíticamente activo.

5           La actividad catalítica de los catalizadores presentes se mejora perfeccionando el grado de dispersión de los ingredientes catalíticos sobre y a través del material soporte inactivo, y tostando la mezcla de soporte y compuestos metálicos formadores del catalizador antes de la fase de reducción, mejor que durante la misma.

10           La fase de tostación, p.ej: realizada sobre una mezcla de soporte inactivo y compuestos metálicos formadores de catalizador, debe hacerse a temperaturas suficientemente altas para que causen la descomposición de la sal metálica, p.ej. el nitrato, para obtener el metal o el óxido metálico, pero dichas temperaturas no deben pasar de unos 500°C; y preferiblemente están comprendidas entre 325 y 450°C.

15           Los catalizadores tostados se activan por calentamiento en contacto con hidrógeno, usualmente haciendo pasar una corriente de hidrógeno gaseoso sobre el material catalítico a temperaturas comprendidas entre unos 250°C y 450°C. hasta que los óxidos de los metales catalíticos están sustancialmente reducidos, p.ej. durante 3-4 horas.

20           Los catalizadores reducidos se dejan preferiblemente enfriar en una atmósfera inerte, p.ej. una atmósfera de hidrógeno, nitrógeno, dióxido de carbono o análoga.

25           Los catalizadores se preparan usualmente de manera que el material compuesto contenga desde, aproximadamente, 0,1 a, aproximadamente, 5 por ciento en peso de metal

280229



reducido, catalíticamente activo.

Son catalizadores particularmente satisfactorios, de acuerdo con este invento, aquellos en que la porción catalíticamente activa del material compuesto está constituida principalmente por paladio coloidal junto con una proporción modificadora, p. ej: desde, aproximadamente, 1 por ciento a, aproximadamente, 40 por ciento, en peso, de un metal del Grupo Ib de la Tabla Periódica de los Elementos, tal como cobre, plata y oro.

Al poner en práctica el presente método de hidrogenación selectiva de acetileno en etileno, se mezcla una corriente gaseosa de etileno, conteniendo acetileno que se quiere eliminar, con una corriente gaseosa de hidrógeno (a menos que haya ya un exceso de hidrógeno presente en el gas etileno-acetileno), y la mezcla resultante se pasa en contacto con los catalizadores aquí descritos. La mezcla gaseosa puede contener otros materiales, tal como hidrocarburos, normalmente incidentes a la preparación del gas que contiene etileno, así como nitrógeno, dióxido de carbono, pequeñas proporciones de aire, y vapor de agua. La corriente de gas debe estar exenta de compuestos sulfurados y, si es necesario, puede emplearse un absorbedor de azufre conocido, tal como por ejemplo, acetato básico de plomo o equivalente, para eliminar los compuestos sulfurados de la mezcla de alimentación antes de poner en contacto dicha mezcla con el catalizador de hidrogenación.

La proporción de hidrógeno que debe haber presente, o que debe añadirse, al gas etileno es por lo menos la proporción necesaria para hidrogenar la totalidad



del acetileno presente en la mezcla, es decir, un mol o más de hidrógeno por mol de acetileno. En la operación práctica, se necesita usualmente un exceso de hidrógeno por encima del teóricamente necesario para reaccionar con el total del acetileno. Usualmente, se prefiere emplear la mínima proporción de hidrógeno que elimine satisfactoriamente el acetileno del producto gaseoso tratado.

La temperatura necesaria en la zona de reacción en que se hidrogena acetileno de acuerdo con este método, aunque depende de la actividad del catalizador, está comprendida generalmente entre la temperatura ambiente y unos 250°C; y preferiblemente entre 60°C y 200°C.

La presión del gas en la zona de reacción de hidrogenación no parece que sea crítica y puede estar a presión atmosférica, por encima o por debajo de la atmosférica.

La velocidad de flujo de la mezcla gaseosa sobre el catalizador en un procedimiento continuo debe ser tal que se realice una eliminación satisfactoria de acetileno.

La proporción de acetileno en el gas de alimentación de etileno o en el producto gaseoso tratado puede determinarse por métodos conocidos de análisis de gases. Una reacción sencilla, segura y semi-cuantitativa para acetileno en el producto gaseoso tratado puede hacerse por contacto de una parte de la muestra del gas con una solución acuosa de sulfato cuproso amoniacal (sulfato cúprico reducido con hidroxilamina) con lo cual el acetileno forma un acetiluro cuproso rojo.

Una proporción menor de acetileno se hidrogena a etano, una proporción menor de etileno se hidrogena simul-



5 táneamente a etano, proporciones menores de otras reac-  
 ciones secundarias, tal como polimerización, tienen lu-  
 gar, y se produce menos carbonización cuando se hidro-  
 gena un etileno conteniendo acetileno sobre los catali-  
 zadores de este invento que los que usualmente se ob-  
 tienen sobre los catalizadores hasta ahora conocidos. Por  
 tanto, los presentes catalizadores dan mejor resultado  
 y duran más que los catalizadores que hasta ahora se ve-  
 nían utilizando para este fin. Cuando, durante el uso,  
 10 estos catalizadores resultan inactivados, o se cargan con  
 material polímero o sustancias carbonosas, pueden reac-  
 tivarse fácilmente, preferiblemente por re-oxidación  
 a una temperatura elevada, p.ej: 400°C; (quemando así  
 toda la materia orgánica, el polímero y el carbón y con-  
 15 virtiendo por lo menos una parte del metal catalítico en  
 un óxido metálico) y reduciendo otra vez los catalizado-  
 res con hidrógeno, p.ej: a una temperatura de 200°C.

20 Los siguientes ejemplos muestran métodos por los  
 cuales se puede poner en práctica el invento, pero no li-  
 mitan su alcance.

Ejemplo 1

Se preparó un catalizador de plata-paladio de la manera siguiente:

25 Sobre 5 ml. de una solución al 10 por ciento en peso  
 de nitrato de paladio en agua, se añadieron 65 ml. de agua,  
 y, en la solución diluída resultante, se disolvieron  
 0,0160 gramos de nitrato de plata. Unos 100 gramos de  
 tierra de diatomeas, en forma de gránulos rotos que tenían  
 una dimensión promedio de unos 3,17 mm, se mojaron uni-  
 30 formemente con 70 ml. de la solución de nitrato de paladio-

280229



nitrate de plata, y la mezcla resultante se secó sobre un  
baño de vapor a unos 100°C; agitando frecuentemente. La  
mezcla seca se tostó al aire a una temperatura de 400°C;  
y se redujo en una corriente de gas hidrógeno a una tem-  
peratura de 420°C. El catalizador resultante contenía  
0,20 por ciento en peso de paladio y 0,10 por ciento  
en peso de plata. El catalizador era de color gris uni-  
forme y tenía una densidad aparente de 0,42 gramos/ml.

Una porción de 50 gramos del catalizador que acaba  
de describirse se colocó en un tubo de acero inoxidable  
que tenía un diámetro de 19,05 mm y una longitud de 304,80  
mm. Se colocó una cámara separadora de azufre, que conte-  
nia 25 gramos de acetato básico de plomo, delante de la  
cámara catalítica y conectada con ella. Una parte de la  
corriente gaseosa de procuto etileno se retiraba conti-  
nuamente de una instalación de craqueo de gas comercial  
y se pasaba a través de la cámara de acetato básico de  
plomo y luego a través del tubo catalítico, a una velo-  
cidad de 1,5 litros por minuto (medidos a 25°C, y una  
atmósfera de presión). La corriente de gas etileno con-  
tenía etileno en las proporciones de 83 a 88 volúmenes  
por ciento acetileno en las proporciones de 3 a 4 volúme-  
nes por ciento... etano entre 5 y 10 volúmenes por ciento,  
y pequeñas cantidades de metano, dióxido de carbono y aire.  
Junto con la corriente de alimentación de etileno, se mez-  
cló una corriente de gas hidrógeno procedente de botellas  
comerciales del mismo, a velocidades de 38 a 60 ml. por  
minuto (medidos a 25°C; presión atmosférica), variando  
la velocidad de flujo, dependiendo, en parte, de la pro-  
porción de acetileno contenido en el gas de alimentación



de tiempo en tiempo, y, en parte, de los objetivos perseguidos por los ensayos. El lecho catalítico y la zona que lo contenía se calentaron a unos 100°C. por medio de vapor de agua a la presión atmosférica contenido en una camisa que rodeaba al tubo catalítico. La presión gaseosa en la zona de reacción fue de 3,5 kg/cm<sup>2</sup>, aproximadamente. La operación se realizó continuamente. Se hicieron comprobaciones diarias sobre el contenido de acetileno del gas producido, por medio de una solución acuosa de sulfato cuproso amoniacal. Se tomaron ocasionalmente muestras del gas de alimentación y del gas producto de salida para hacer los análisis por los procedimientos corrientes. El ensayo se continuó durante cinco meses. Durante una gran parte de este tiempo, el gas efluente estaba libre de acetileno. Sin embargo, durante partes del ensayo, la proporción de hidrógeno se disminuyó deliberadamente de manera que apareció acetileno en el producto, con el fin de que se crearan condiciones de las que se sabe que favorecen las reacciones de polimerización de formación de productos secundarios y de carbón. Esta parte del ensayo se realizó deliberadamente para apreciar la resistencia del catalizador frente a los daños bajo condiciones operatorias desfavorables. Al cabo de cinco meses, aunque el catalizador estaba todavía activo y estaba produciendo un material libre de acetileno, se paró el ensayo.

Al final del ensayo, se encontró que el catalizador tenía color negro verdoso. El peso había aumentado 84 por ciento, y la densidad aparente había aumentado a 0,72 gramos por ml; como consecuencia de la formación de poli-

280229



mero y algo de carbón sobre el catalizador. Esta acumulación de materia carbonosa se quemó fácilmente en aire a 400°C y el catalizador se redujo y se restauró a su estado y actividad originales. El acetato básico de plomo contenido en la cámara de separación de azufre estaba completamente agotado en algún tiempo durante el ensayo.

En la Tabla I se muestran algunos de los análisis realizados sobre la corriente de alimentación de etileno original (antes de mezclar con hidrógeno) y sobre la corriente de gas de producto de salida durante el ensayo anterior. Los valores analíticos se dan en por ciento en volumen.

Tabla I

Semana de ensayo	Acetileno		Etileno	
	entrada	salida	entrada	salida
5 <sup>a</sup>	3.1	0.0	83.9	82.8
10 <sup>a</sup>	3.5	0.0	84.3	83.3
21 <sup>a</sup>	3.0	0.0	87.2	87.9

A diferencia de los resultados que se acaban de describir en el Ejemplo 1, un material que contenía 0,2 por ciento en peso de paladio sólo (sin ningún metal modificador) sobre un soporte de tierra de diatomeas, quedó completamente obstruido con polímero y carbón y pronto estaba inutilizable cuando se empleó con una mezcla gaseosa de etileno, acetileno e hidrógeno bajo condiciones sustancialmente idénticas a las empleadas arriba con el catalizador de paladio-plata.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación y uso de un catalizador de cobre-paladio depositado sobre una alúmina

280229



inactiva.

Se calentó una cantidad de alúmina activada de 10  
mallas (gamma-alúmina) a una temperatura de 1000°C. duran-  
te 6 horas, convirtiendo así la alúmina predominantemente  
5 en la forma kappa inactiva. Se mojaron 23 gramos de esta  
alúmina inactiva, de modo uniforme, con 10 ml. de una so-  
lución acuosa que contenía 0,055 gramos de nitrato de pa-  
ladio y 0,0048 gramos de nitrato cúprico trihidrato. La  
mezcla resultante se secó con agitación constante a una  
10 temperatura de unos 90°C; se tostó a una temperatura de  
350°C durante dos horas y se redujo en una corriente de  
hidrógeno gaseoso a una temperatura de 400°C. durante 2  
horas. El catalizador resultante contenía aproximadamente  
0,12 por ciento en peso de metal activo, del cual 95 por  
15 ciento era paladio y 5 por ciento cobre.

El método del invento se puso en práctica haciendo pa-  
sar una mezcla gaseosa sintética, constituida esencialmente  
por etileno (91 por ciento en volumen), acetileno /2,4 por  
ciento en volumen), hidrógeno (2,6 por ciento en volumen),  
20 y pequeñas cantidades de etano, dióxido de carbono, y aire,  
sobre una cantidad del catalizador arriba descrito, a pre-  
sión atmosférica y a 90°C. El gas efluente contenía 95 por  
ciento en volumen de etileno, menos de una parte por millón  
de acetileno, y no contenía nada de hidrógeno.

### 25 Ejemplo 3

Se preparó un grupo de catalizadores en el que se de-  
positaban mezclas de metales catalíticos, comprendiendo pa-  
ladio y cobre, plata u oro, sobre soportes inertes en can-  
tidad correspondiente a 0,2 por ciento en peso de metal ca-  
30 talítico total basado sobre el peso combinado de dicho metal

280229



y el soporte inerte. Los catalizadores se prepararon con soluciones acuosas (acidificadas con ácido nítrico) de las sales metálicas correspondientes, p.ej. nitrato de paladio, nitrato cúprico, nitrato de plata, y ácido cloroáurico, dispersando dichas soluciones sobre los soportes sólidos seleccionados, secando las composiciones resultantes, tostándolas en un horno de aire a 350°C. durante dos horas, calentando las composiciones tostadas en una corriente de hidrógeno gaseoso a una temperatura de 400°C. durante tres a cuatro horas, y enfriando los catalizadores reducidos a temperatura ambiente en una atmósfera de hidrógeno.

De esta manera, se produjeron catalizadores que tenían las composiciones siguientes:

Composición de metal activo por ciento en peso

	Pd	Cu	Ag	Au	Clase de soporte
15	95	5	-	-	tierra de diatomeas.
	90	10	-	-	igual
	80	20	-	-	igual
	70	30	-	-	igual
20	60	40	-	-	igual
	95	-	5	-	igual
	90	-	10	-	igual
	80	-	20	-	igual
	70	-	30	-	igual
25	60	-	40	-	igual
	90	-	10	-	pómez
	95	-	-	5	tierra de diatomeas
	60	-	-	40	igual

30 Todos los catalizadores constituidos y preparados de



esta manera fueron catalíticamente activos para la hidrogenación selectiva de acetileno en mezcla con etileno e hidrógeno, cuando se ensayaron de la manera descrita en los Ejemplos precedentes a temperaturas comprendidas entre los límites de 60° C y 250° C. En una de estas pruebas típica se hizo pasar una mezcla gaseosa constituida por 90 por ciento en volumen de etileno, 2,4 por ciento en volumen de acetileno, 4 por ciento en volumen de hidrógeno y pequeñas cantidades de etano, metano, y dióxido de carbono, sobre uno de los catalizadores arriba mencionados que contenía 0,2 por ciento en peso de una mezcla metálica catalítica, cuya mezcla estaba formada por 70 por ciento en peso de paladio y 30 por ciento en peso de plata, a una temperatura de 60° C. El gas efluente contenía 95 por ciento en volumen de etileno y un volumen por ciento de hidrógeno, y no contenía nada de acetileno.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

- 1.- Un procedimiento para el tratamiento de una mezcla gaseosa que comprende etileno y acetileno, cuyo método comprende hidrogenar selectivamente el acetileno de la mezcla poniendo en contacto dicha mezcla, junto con hidrogeno, en proporción mayor de un mol de hidrogeno por mol de acetileno, con una masa catalítica que contiene una proporción efectiva



de un material de metal compuesto en el cual hay de 60 a 99 partes en peso de paladio y de 40 a 1 partes de un elemento elegido de entre cobre, plata y oro.

5 2.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual el catalizador empleado comprende un portador catalíticamente inactivo y la proporción eficaz de la composición de un metal catalíticamente activo.

10 3.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual el catalizador empleado comprende un portador catalíticamente inactivo y una proporción efectiva no mayor de 5% en peso del catalizador de la composición metálica catalíticamente activa.

15 4.- Un procedimiento según los puntos 1, 2 o 3, en el cual se emplea una temperatura de reacción por debajo de unos 250° C.

5.- Un procedimiento según los puntos 1, 2 o 3, en el cual se emplea una temperatura de reacción entre la ambiente y unos 250° C.

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

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 11 ENE 1963

P.A.

280 229