

P - 23.335

Nº 59109 - Gen. Lic. Gtd.
Importation of French
Patent 1240175 -
Case 6502/6953/6978/6995- F



280262

24 OCT. 1962 280262

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 24 de Agosto de 1962, con el Nº 280.262

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 LA HIDROGENACION SELECTIVA DE ACETILENO EN UNA MEZCLA GASEOSA".

5 Este invento se refiere a la hidrogenación selectiva de acetileno en presencia de una olefina y particularmente de etileno. Se refiere especialmente a un mejoramiento en la hidrogenación de una mezcla gaseosa que contiene acetileno utilizando un catalizador de paladio, con lo cual la hidrogenación de la olefina o el etileno, respectivamente, se inhibe por la presencia de nuevos aditivos en la mezcla



gaseosa.

280262

El etileno se produce corrientemente por la pirolisis de materiales hidrocarbonados. El etileno obtenido de esta manera contiene generalmente por lo menos una pequeña proporción de acetileno. Para muchas aplicaciones en las que se emplea etileno, la presencia del acetileno constituye un inconveniente, siendo necesario adoptar las oportunas medidas para su eliminación.

Es sabido que el acetileno puede hidrogenarse, habiéndose descrito procedimientos para la hidrogenación selectiva de acetileno en una mezcla de acetileno-etileno o acetileno-olefina empleando un catalizador de paladio. Se consiguen resultados relativamente satisfactorios en la hidrogenación selectiva con un catalizador de paladio, pero no pueden hidrogenarse proporciones sustanciales del acetileno sin que alguna parte del acetileno se convierta en etano o bien sin que se hidrogene una parte del etileno inicial contenido en la mezcla. Aunque la cantidad del acetileno y el etileno que se convierten en etano disminuyen cuando se emplea un catalizador de paladio mejorado, tal como se describe, por ejemplo, en la patente americana 2.802.889, es conveniente mejorar todavía más la hidrogenación del acetileno, de manera que el acetileno contenido en la mezcla pueda hidrogenarse sustancialmente sin que el acetileno ni el etileno contenidos en la mezcla se conviertan en etano.

El presente invento proporciona un procedimiento mejorado para la hidrogenación selectiva de acetileno que está contenido en una mezcla gaseosa de una olefina, particularmente de etileno e hidrógeno y, si se desea, otros gases, en presencia de un catalizador de paladio, en cuyo procedimien-

28 0262

24



to la hidrogenación se realiza en presencia de un gas o vapor de un compuesto que mejora la selectividad del catalizador de paladio sin dar lugar a cambios sustanciales permanentes de la composición química del catalizador. Se ha encontrado que los compuestos que son más convenientes y más eficaces en el procedimiento del presente invento son los tioéteres alifáticos o cicloalifáticos, que preferiblemente no tienen ningún grupo alcohol que contenga más de 5 átomos de carbono, tal como sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de n-butilo, sulfuro de diisocamilo o tiofeno. Generalmente, los resultados óptimos se obtienen con cantidades del tioéter que alcanzan desde 0,0005% a 30% en volumen, y preferiblemente desde 0,004 a 0,01% en volumen, de la mezcla gaseosa.

En la modificación preferida del procedimiento, el tioéter se entremezcla con la mezcla gaseosa que contiene acetileno en la proporción deseada, antes de poner en contacto la mezcla con el catalizador de paladio. La presencia del tioéter en la mezcla facilita la hidrogenación del acetileno a etileno al mismo tiempo que inhibe la hidrogenación del etileno.

Se obtienen resultados análogos si la hidrogenación selectiva se realiza de tal manera que el tioéter se forma en la reacción. Esto puede conseguirse fácilmente añadiendo a la mezcla gaseosa un compuesto sulfurado de una composición y en una cantidad tales que se convierte fácilmente bajo las condiciones de reacción en el tioéter. Como compuestos adecuados que pueden añadirse a la mezcla gaseosa de partida en esta modificación del invento están particularmente el sulfuro de carbonilo y el ácido sulfúrico. Sin

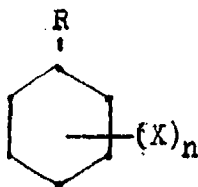
280262



embargo, estos compuestos deben usarse solo en cantidades mínimas del orden, preferiblemente, de 10 a 100 partes en volumen por un millón de partes en volumen de la mezcla gaseosa. Cualquier exceso de estos compuestos que no se convirtiera en el tioéter en la reacción ejercería una influencia desfavorable sobre la duración y la eficacia del catalizador.

Otros compuestos adecuados que pueden estar presentes en la mezcla gaseosa inicial y que ejercen efectos análogamente beneficiosos sobre la hidrogenación selectiva de acetileno en presencia de una olefina, tal como etileno, son los ciclohexanos disustituídos bajos, tal como decalina, dimetilciclohexano, dietilciclohexano, o metiletilciclohexano. Estos compuestos conviene que estén presentes en una cantidad comprendida entre los límites de 30 a 2000 partes en volumen, y preferiblemente de 100 a 500 partes en volumen, por un millón de partes en volumen de la mezcla gaseosa.

Otro grupo de compuestos orgánicos que puede usarse ventajosamente en el procedimiento del presente invento comprende compuestos haloaromáticos que tienen la fórmula general



donde R es hidrógeno, metilo o etilo, X es cloro y/o bromo, y n es 1 o 2. Este grupo de compuestos está presente ventajosamente en la mezcla gaseosa en una proporción comprendi-

280262

24



5 da entre 10 y 200 partes en volumen, y preferiblemente entre 40 y 100 partes en volumen, por un millón de partes de la mezcla gaseosa. Son compuestos adecuados de este grupo, por ejemplo, monoclorobenceno y monobromobenceno, o-diclorobenceno o dibromotolueno.

10 Generalmente, conviene añadir cualquiera de los compuestos arriba mencionados a la mezcla gaseosa antes de que tenga lugar la reacción de hidrogenación. Además, conviene, para asegurar la hidrogenación completa del acetileno, que el hidrógeno esté presente en la mezcla gaseosa en una proporción mayor de un mol de hidrógeno por cada mol de acetileno.

15 El catalizador de paladio empleado en el procedimiento del presente invento puede ser un catalizador que contenga como único componente activo paladio metálico. Algunas veces, son posibles mejoramientos adicionales, si el catalizador contiene, al lado de paladio, otros metales, y particularmente uno o más de los metales cobre, plata, u oro, preferiblemente en una relación de 40 a 1 partes en peso de dicho metal o metales y 60 a 99 partes en peso de paladio.

20 Los tioéteres que son efectivos son particularmente los sulfuros de dialcoholo que tienen radicales alcoholo con 1 a 5 átomos de carbono, así como tioéteres cíclicos que tienen hasta 5 átomos de carbono en el anillo. Ejemplos
25 ilustrativos de los tioéteres que pueden usarse son: sulfuro dimetílico, sulfuro dietílico, sulfuro de etilo y butilo, sulfuro de dibutilo y sulfuro de diamilo. Como ejemplos de los tioéteres cíclicos que son eficaces están: tiofeno, sulfuro de tetrametileno y sulfuro de pentametileno.

30 Bajo condiciones controladas, es posible formar los

280262

24



5 tioéteres in situ. Cuando un compuesto sulfurado, tal como ácido sulfhídrico y sulfuro de carbonilo contenido en una mezcla hidrocarbonada, se somete a la acción de un catalizador de paladio a temperaturas por debajo de 110°C, el compuesto sulfurado se convierte en un tioéter. Así, pues, empleando una temperatura por debajo de 110°C. y una corriente hidrocarbonada que contenga desde, aproximadamente 10 partes por millón hasta no más de 100 partes por millón de ácido sulfhídrico o sulfuro de carbonilo, es generalmente posible formar el tioéter in situ y, por tanto, mejorar la selectividad del catalizador. A concentraciones mayores del compuesto sulfurado, o cuando las temperaturas pasan de 110°C., la velocidad de la conversión del compuesto sulfurado en el tioéter, no suele ser suficientemente grande para impedir alguna reacción del azufre con el catalizador, y entonces se origina un envenenamiento gradual del catalizador. Cuando se emplea el tioéter, no se presenta esta dificultad.

15 Aunque la cantidad del tioéter mezclado con la mezcla acetileno-etileno puede subir hasta 30% en volumen, raras veces se emplea una cantidad que pase de 0,02% en volumen. Aparentemente, no se consigue ninguna ventaja con el empleo de cantidades mayores. En general, se prefiere que haya desde 0,004 a 0,01% en volumen del tioéter en la mezcla de alimentación, aunque una cantidad tan pequeña como 0,0005% en volumen mejora notablemente la hidrogenación del acetileno.

20 En la modificación preferida del procedimiento del presente invento, se utiliza un procedimiento análogo al empleado en la puesta en contacto de una mezcla de acetileno y etileno con un catalizador de paladio, a excepción

30



28 02 62

de que se añade una cantidad limitada del tioéter antes del contacto de la mezcla con el catalizador. Una corriente gaseosa del etileno, que contiene el acetileno que se quiere eliminar, se mezcla con una corriente gaseosa de hidrógeno, a no ser que haya ya presente un exceso de hidrógeno en la mezcla etileno-acetileno, y generalmente se añaden de 40 a 100 partes en volumen del tioéter por un millón de partes de la mezcla. La mezcla resultante se hace pasar en contacto con el catalizador de paladio, con lo cual el acetileno se hidrogena selectivamente a etileno. La mezcla gaseosa puede contener otros materiales, tal como hidrocarburos, normalmente probables en la preparación de gas que contiene etileno, así como nitrógeno, dióxido de carbono, y pequeñas proporciones de aire y vapor de agua.

La proporción de hidrógeno que debe haber presente en el gas etileno, o que debe añadirse al mismo, 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 general, en la práctica se necesita un ligero exceso de hidrógeno sobre el teóricamente necesario para reaccionar con la totalidad del acetileno. Usualmente, se prefiere emplear la proporción mínima del hidrógeno que elimine satisfactoriamente el acetileno del producto gaseoso tratado.

La temperatura de reacción usada en la hidrogenación se mantiene preferiblemente por debajo de 110°C., si se usan como editivo, los compuestos sulfurados. A temperaturas por encima de 110°C., puede resultar alguna sulfuración del catalizador con compuestos particularmente de este grupo a concentración alta. La velocidad de reacción



280262

obtenida con la mayoría de los catalizadores de paladio es
suficientemente rápida de manera que no se necesita una tem-
peratura de reacción mayor. Para algunos catalizadores, pue-
den ser convenientes las temperaturas ambientes o tempera-
5 turas que lleguen sólo hasta 60°C.

La presión del gas en la zona de reacción de hidroge-
nación parece que no es crítica, pudiendo ser, la presión
atmosférica, o mayor o menor que ésta.

Ni el tioéter ni los otros aditivos libres de azufre
10 del presente invento colocados en la mezcla etileno-aceti-
leno reaccionan con el catalizador. Atraviesan el cataliza-
dor, al parecer, sin alteración. Al pasar los compuestos sul-
furados que no son tioéteres a través del lecho catalítico,
se convierten en un sulfuro orgánico y descargan en la co-
15 rriente de producto que sale del catalizador. Cuando se usa
sulfuro de carbonilo, se convierte en sulfuro de dietilo por
contacto con el catalizador. Como los compuestos aditivos
no son retenidos por el catalizador, no ejercen un efecto
permanente sobre dicho catalizador.

20 Los compuestos sulfurados, que no son tioéteres, ra-
ras veces se aplican en proporción que exceda de 200 partes
en volumen del compuesto sulfurado por cada millón de partes
de la mezcla acetileno-etileno. Cuando se usan más de 200
partes de compuesto sulfurado por millón de partes de la
25 mezcla gaseosa, la actividad del catalizador puede decrecer
hasta el punto que no pueda hidrogenarse la totalidad del
acetileno. Aunque una cantidad tan pequeña como 10 partes
por millón del compuesto sulfurado en la mezcla gaseosa me-
jora notablemente la hidrogenación del acetileno, se prefie-
30 re generalmente que haya de 40 a 100 partes por millón del

28 02 62



compuesto sulfurado en la mezcla de alimentación.

5 La cantidad del ciclohexano sustituido presente o entremezclado con la mezcla acetileno-etileno raramente excede de 2000 partes en volumen del compuesto de ciclohexano por millón de partes de la mezcla acetileno-etileno. Aun cuando una cantidad tan pequeña como 50 partes por millón en la mezcla gaseosa mejora notablemente la hidrogenación del acetileno, se prefiere generalmente que haya de 100 a 10 500 partes por millón del ciclohexano sustituido en la mezcla de alimentación.

15 La cantidad del compuesto haloaromático presente o entremezclado con la mezcla acetileno-etileno rara vez excede de 200 partes en volumen del compuesto por millón de partes de la mezcla acetileno-etileno. Cuando se usan más de 200 partes del compuesto por millón de partes de la mezcla gaseosa, la actividad del catalizador puede disminuir hasta tal punto que no pueda hidrogenarse la totalidad del acetileno. Aun cuando una cantidad tan pequeña como 10 partes por millón del compuesto en la mezcla gaseosa mejora 20 notablemente la hidrogenación del acetileno, se prefiere en general que haya de 40 a 100 partes por millón del compuesto haloaromático en la mezcla de alimentación.

25 Generalmente, se prefiere una temperatura de reacción desde 60° a unos 200°C. cuando se usan como compuestos aditivos los compuestos haloaromáticos o los ciclohexanos disustituidos.

30 La presencia de la cantidad limitada de los compuestos aditivos del invento, no solamente mejora la selectividad de los catalizadores de hidrogenación de paladio conocidos, sino que mejora además la selectividad de catalizadores

28 02 62

24



de paladio a los que se han añadido otros metales para mejorar la selectividad del catalizador. Por ejemplo, la selectividad del catalizador de paladio que puede estar constituido por 1-40 partes en peso por 100 partes de un metal, tal como plata, cobre u oro, se mejora además por la adición de los compuestos del presente invento en la corriente de alimentación.

Se ha sugerido que el acetileno se hidrogene en presencia de catalizadores tales como vidrio, ciertas aleaciones de acero o níquel. Los investigadores observaron que, en algunos de estos catalizadores, la selectividad podía mejorarse envenenando el catalizador antes de la reacción (o durante la misma) aplicando ciertos compuestos sulfurados.

De acuerdo con esto, se han añadido ácido sulfhídrico y mercaptanos a mezclas gaseosas para disminuir la actividad de catalizadores que contienen níquel por envenenamiento parcial del catalizador. De esta manera, la actividad del catalizador disminuye hasta el punto en que el acetileno no se hidrogena completamente. Como es sabido, el envenenamiento de un catalizador por compuestos de azufre implica la reacción química de puntos activos del catalizador con azufre para formar varios compuestos sulfurados. Así, pues, la naturaleza química del catalizador cambia, con la consiguiente pérdida de actividad y, en la mayoría de los casos, también con una pérdida correspondiente en su duración. Este procedimiento, por tanto, exige la regeneración del catalizador envenenado al cabo de períodos cortos de operación.

El efecto de los compuestos del presente invento y



24 OCT

280262

particularmente de los tioéteres no implica ningún grado sustancial de reacción química con el paladio contenido en el catalizador. En realidad, en el presente invento, el catalizador queda prácticamente inalterado incluso después de períodos prolongados de operación. El tioéter pasa por la zona de reacción químicamente inalterado, prácticamente sin ninguna pérdida. El mecanismo de reacción y el efecto de los compuestos del presente invento son de una naturaleza totalmente diferente de la de los "venenos catalíticos" de las técnicas antes de ahora conocidas. Por tanto, el presente invento, no solamente proporciona un medio conveniente de aumentar la selectividad del catalizador mucho más allá de lo que se consigue con los catalizadores de las técnicas anteriores, sino que evita también el envenenamiento indeseable o cambio de la naturaleza química del catalizador.

Así, pues, el presente invento proporciona por primera vez un procedimiento mejorado para la hidrogenación selectiva de acetileno empleando un catalizador de paladio por el que se mejora la hidrogenación del acetileno y se inhibe la hidrogenación del etileno sin disminuir permanentemente la actividad del catalizador.

Ejemplo 1

Se utilizó un catalizador de paladio conteniendo 0,2 por ciento en peso de paladio y 0,002 por ciento en peso de plata, preparado de manera análoga a como se describe en la patente americana nº 2.802.889, en la hidrogenación selectiva de una mezcla que contenía acetileno y etileno. El catalizador, en una cantidad de 15 mililitros, se colo-

280262



có en tubo reactor de vidrio de 10 centímetros de largo que tenía un diámetro interno de 1,2 centímetros y se calentó por un calentador eléctrico cilíndrico rodeando el tubo.

5 Se preparó una mezcla sintética de gases a partir de ingredientes separados midiendo corrientes separadas de etileno, e hidrógeno tomadas de botellas-depósito a través de medidores de orificio bajo presiones constantes mantenidas por una columna de burbujeo de carga constante en cada línea. La corriente de acetileno se hizo pasar a través de un absorbedor de carbón para eliminar acetona y a través de un lavador de ácido crónico para eliminar las arsinas o fosfinas que pudiera haber. Las tres corrientes de gas separadas se juntaron y se mezclaron, y la mezcla resultante se hizo pasar a través de una capa de acetato básico de plomo para
10 eliminar los posibles sulfuros. Con la corriente así tratada, se entremezcló luego una cantidad determinada de sulfuro dimetílico. De este modo, se obtuvo una corriente de etileno que contenía 4 por ciento de acetileno, 6 por ciento de hidrógeno, y 5 ppm. en volumen de sulfuro dimetílico. Esta corriente se pasó sobre los 15 mililitros del catalizador a una velocidad de 300 a 330 mililitros por minuto mientras se mantenía el catalizador a una temperatura de
15 20 80° C.

25 La corriente de producto que salía del reactor se analizó con un espectrómetro de masa para conocer la formación de etano. No pudo detectarse acetileno por la reacción de color de máxima sensibilidad para acetileno.

30 Se repitió el ensayo anterior varias veces, aumentando la cantidad de sulfuro dimetílico en la corriente gaseosa hasta llegar a 16,5 por ciento en volumen de la corrien-

28 02 62

24 DEC



te de ensayo acetileno-etileno. En todas las pruebas realizadas, el acetileno dió reacción negativa en la corriente de producto que salía del reactor.

Ejemplo II

5

De manera análoga a la descrita anteriormente, se hidrogenó una corriente de etileno que contenía 4 por ciento en volumen de acetileno, y 5 por ciento de hidrógeno en volumen, a la cual se añadió sulfuro dietílico. La corriente se pasó a través de los 15 mililitros de catalizador a una temperatura de alrededor de 70°C. Cuando no se añadió sulfuro dietílico, se obtuvieron aproximadamente 10 partes por millón de acetileno en el efluente del reactor. Añadiendo sulfuro dietílico en una cantidad de 30 partes de sulfuro dietílico por millón de partes de mezcla de corriente gaseosa de etileno, se detectó aproximadamente 1 parte por millón de acetileno en la corriente de producto al cabo de unos 8 minutos después de haber introducido el sulfuro dietílico. Después de 10 minutos más, no pudo detectarse más acetileno. Cuando se quitó el sulfuro dietílico y no se añadió más a la corriente de gas etileno, se detectó inmediatamente acetileno en la corriente de producto y aumentó rápidamente hasta unas 10 partes por millón otra vez. Cuando se añadió de nuevo el sulfuro dietílico a la corriente en cantidad de 30 partes por millón, el acetileno en la corriente de producto disminuyó hasta que ya no pudo detectarse en unos 5 minutos.

De manera análoga a la descrita arriba, se emplearon sulfuro de diisobutilo, sulfuro de etilo y n-butilo y tiofeno en lugar de sulfuro de dietilo obteniéndose resultados análogos.

30

24 OCT 1953

28 02 62

Ejemplo III

De una manera análoga a la descrita en el Ejemplo I, se pasó una corriente de etileno que contenía 4 por ciento en volumen de acetileno, 5,3 por ciento en volumen de hidrógeno, y 100 partes de ácido sulfhídrico por millón de partes de la mezcla de etileno, a través de 15 ml. de catalizador a una temperatura de 94-107°C.

El ácido sulfhídrico se convirtió en sulfuro dietílico por contacto con el catalizador y estaba presente como tal en el producto de descarga. No pudo detectarse acetileno en el producto.

Después de 24 horas de operación, se interrumpió la introducción de ácido sulfhídrico. Poco tiempo después de haber interrumpido la introducción de ácido sulfhídrico, el producto que salía del lecho catalítico contenía de 10 a 25 partes de acetileno por millón de partes del efluente. Cuando el ácido sulfhídrico se reemplazó en la corriente en la cantidad de 1000 partes por millón de partes de la mezcla de etileno, no pudo detectarse acetileno en un período de varios minutos. Después de 15 minutos, se detectó acetileno, y la cantidad de acetileno aumentó gradualmente hasta 1 volumen, aproximadamente, por ciento, en 4 minutos. En todo momento había presente en el producto sulfuro dietílico.

Se obtuvieron resultados análogos cuando se usó sulfuro de carbonilo en lugar de ácido sulfhídrico.

Ejemplo IV

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I usando en lugar de sulfuro dimetílico como aditivo, dietilciclohexano

28 02 62

24 OCT



que se mezcló con la corriente de etileno en una cantidad de 130 partes del ciclohexano sustituido para un millón de partes de la mezcla de etileno.

5 El catalizador se mantuvo a una temperatura de 140-150°C.

La corriente de producto que salía del reactor se analizó por un espectrómetro de masa para conocer la formación de etano y por colorimetría para el acetileno.

10 El etano contenido en el producto disminuyó a 1,7 por ciento en volumen en 30 minutos, no pudiendo detectarse nada de acetileno. Después de operar de este modo durante dos horas, se interrumpió la adición del ciclohexano sustituido. Interrumpiendo la adición del dietilciclohexano, pudo detectarse pronto acetileno en el producto. Añadiendo nueva-
15 mente dietilciclohexano, en una cantidad de 1300 partes por millón de partes de la mezcla de etileno, el etano contenido en el producto bajó a 0,6 por ciento en volumen en 30 minutos y no pudo detectarse acetileno. Se repitió el ensayo anterior a excepción de que se usó decalina en lugar de
20 dietilciclohexano. Se obtuvieron resultados análogos a los anteriores.

25 Sin embargo, repitiendo el experimento anterior, haciendo pasar la corriente libre del ciclohexano sustituido a través del lecho catalítico, se obtuvo un producto que contenía aproximadamente 2 volúmenes por ciento de etano, no pudiendo detectarse acetileno.

Ejemplo V

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo IV bajo condiciones análogas, pero empleando en lugar de dietilciclo-

280262



5 hexano como aditivo, o-diclorobenceno, que se mezcló con la corriente de etileno en una cantidad de 20-50 partes del diclorobenceno para un millón de partes de la mezcla de etileno. El etano contenido en el producto disminuyó a 0,75 por ciento en volumen en 35 minutos no pudiendo detectarse acetileno. Después de operar de este modo durante dos horas, se interrumpió la adición de o-diclorobenceno. Después de interrumpir la adición de o-diclorobenceno, pudo pronto detectarse acetileno en el producto.

10 Se repitió el ensayo anterior varias veces a excepción de que se usó un producto aromático clorado diferente en lugar de o-diclorobenceno. Se emplearon monoclorobenceno, monobromobenceno y dibromotolueno con resultados análogos a los obtenidos antes.

15

NOTA

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

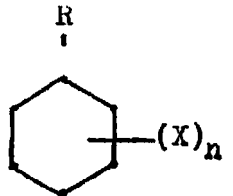
25 1ª. - Un procedimiento para la hidrogenación selectiva de acetileno en una mezcla gaseosa que contiene el acetileno, hidrógeno y una olefina, particularmente etileno, en presencia de un catalizador de paladio, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un gas o vapor de un compuesto que incrementa la selectividad del catalizador de paladio, y cuyo compuesto es a) un tioéter alifático o cicloalifático, que está presente ventajoso-

280262

24 OCT 1951



samente en una cantidad que asciende a 0,0005 a 30% en volumen y, con preferencia, desde 0,004 a 0,01% en volumen, de la mezcla gaseosa; b) un compuesto de azufre de composición y en cantidad tales que se convierta fácilmente, en condiciones de reacción, en un tioeter, particularmente sulfuro de carbonilo y sulfuro de hidrógeno, cuyo compuesto está presente en cantidades pequeñas de, preferiblemente, 10 a 100 partes en volumen por millón de partes en volumen de la mezcla gaseosa; c) un ciclohexano inferior disustituido, tal como de calina, dimetilciclohexano, dietilciclohexano o metiletilociclohexano, que está presente ventajosamente en una cantidad que fluctúa desde 50 a 2000 partes en volumen, y con preferencia, de 100 a 500 partes en volumen, por millón de partes en volumen de la mezcla gaseosa; d) un compuesto haloaromático que tiene la fórmula



donde R es hidrógeno, metilo o etilo, X es cloro y/o bromo y r es 1 ó 2 cuyo compuesto está presente ventajosamente en una proporción que fluctúa desde 10 a 200 partes en volumen, y preferiblemente de 40 a 100 partes en volumen, por millón de partes de la mezcla gaseosa, tal como monoclorobenceno, monobromobenceno, o-diclorobenceno o dibromotolueno.

2a. - Un procedimiento según el punto 1, caracteriza-

280262

24 OCT



do porque el compuesto que aumenta la selectividad de la hidrogenación se añade a la mezcla gaseosa antes de que sea conducida sobre el catalizador.

5 3ª. - Un procedimiento según los puntos 1 y/o 2, caracterizado porque el hidrógeno está presente en la mezcla gaseosa en una proporción mayor de un mol de hidrógeno por mol de acetileno en la mezcla.

10 4ª. - Un procedimiento según cualquiera o cualquier combinación de los puntos 1 a 3, caracterizado porque el catalizador de paladio es un catalizador compuesto que contiene, además de paladio, uno o más metales adicionales que con preferencia son cobre, plata u oro, ventajosamente en una relación de 40 a 1 partes en peso de dicho metal o metales y 60 a 99 partes en peso de paladio.

15 5ª. - Un procedimiento según cualquiera o cualquier combinación de los puntos 1 a 4, caracterizado porque el tioeter carece de grupos alcohilo que contengan más de 5 átomos de carbono, tal como sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de N-butilo, sulfuro de diisocamilo o
20 tiofano.

6ª. - Un procedimiento según cualquiera o cualquier combinación de los puntos 1 a 5, caracterizado porque la hidrogenación selectiva se realiza a una temperatura de menos de 110ª C.

25 7ª. - Un procedimiento según cualquiera o cualquier combinación de los puntos 1 a 4, en el cual el compuesto es un ciclohexano substituido o un compuesto haloaromático, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 250ª C y, con preferencia, a una
30 temperatura dentro de los límites de 60 a 200ª C.

280262

24 OCT



8a. - Un procedimiento para la hidrogenación selectiva de acetileno en una mezcla gaseosa.

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

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

Madrid, 24 OCT. 1962

P. A.

Alberto de Elzabur
Por Fdo.