

PATENTE DE INVENCION

283425

por 20 años

por "Un procedimiento para la hidrogenación de dienos y acetileno en presencia de monóxido de carbono" - - - - -

a favor de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Finsbury Circus, LONDON E.C. 2 (Gran Bretaña).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente memoria descriptiva se refiere a una patente de invención que tiene por objeto un procedimiento para el tratamiento de una mezcla consistiendo de o conteniendo hidrógeno, monóxido de carbono y un hidrocarburo elevadamente insaturado y en presencia o ausencia de monoolefinas, para la reducción del contenido del hidrocarburo altamente insaturado, el cual comprende el paso de la mezcla en fase de vapor a través de un catalizador de níquel que, bajo las condiciones del tratamiento, contiene una proporción mayor de níquel en forma elemental.

Por el término "hidrocarburo altamente insaturado" aquí empleado se da a entender un dieno o un acetileno. Si se desea la mezcla puede contener ambos hidrocarburos.

Preferentemente la mezcla tratada, conteniendo monóxido



do de carbono y un hidrocarburo altamente insaturado, contiene una proporción mayor de monóxido de carbono y una proporción menor del hidrocarburo altamente insaturado. De preferencia la mezcla tratada contiene menos de 1 mol del hidrocarburo altamente insaturado por 100 mol de monóxido de carbono.

Si se desea el procedimiento de la presente invención puede aplicarse a un aprovisionamiento que es bajo en hidrógeno libre o que no contenga hidrógeno libre; en este caso será necesario mezclar este aprovisionamiento con un gas que contenga hidrógeno libre para suministrar una mezcla conveniente para el tratamiento de la invención.

El procedimiento es particularmente conveniente para el tratamiento de una mezcla, como la más adelante descrita, que contiene una pequeña proporción (preferiblemente al menos 0.001 mol por cien) de un compuesto conteniendo azufre. Así, la mezcla puede contener una pequeña proporción de tiofenos, tiacioloalcanos y/o dialkilmonosulfuros; si estos compuestos (indicados más abajo como compuestos de la Clase A) están presentes deben ellos preferiblemente constituir, en total no más que 5 mol por 100 mol de la mezcla que es pasada a través del catalizador. Adicionalmente o alternativamente, la mezcla puede contener una pequeña proporción de otros compuestos de azufre (indicados más abajo como compuestos de la Clase B), por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, disulfuro de carbono, sulfuro de carbonilo, mercaptanos y/o disulfuros dialkil; Si estos compuestos están presentes deberán preferiblemente constituir, en total, no más de 0.1 mol por 100 mols de la mezcla que es pasada a través del catalizador. Preferiblemente la cantidad total de todos los compuestos de azufre de la mezcla no debe exceder a 5 mol por 100 mols de la



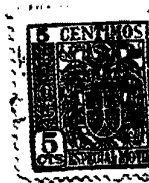
mezcla que es pasada a través del catalizador.

En general, la tolerancia para los compuestos de la Clase B será menor que para los compuestos de la Clase A.

La preparación del catalizador y su activación puede ser ejecutada de cualquier manera conveniente, siendo los tres siguientes métodos meramente ilustrativos.

(a) El catalizador puede ser preparado en la base por impregnación técnica por una disolución en agua de una sal de níquel, por ejemplo nitrato de níquel, e impregnación del material soporte con ella. El material soporte puede ser conveniente en forma de gránulos o pelotillas de cualquier tamaño deseado formando un soporte de base. Después de la impregnación, el catalizador es secado y está en condiciones de poderse almacenar durante largo tiempo sin deteriorarse. A fin de usarse el catalizador, puede ser activado por calentamiento descomponiendo la sal; en el caso del nitrato éste requiere una temperatura de aproximadamente 500-550 grados centígrados, y el níquel debe convertirse en óxido. Una final activación para reducirlo a níquel metálico puede ser ejecutada en una corriente de hidrógeno o gas conteniendo hidrógeno a una temperatura de 150 a 600 grados centígrados a una presión de 0-14 kilogramos por centímetro cuadrado. El tiempo de tratamiento depende de la temperatura. Las condiciones típicas empleando un soporte catalizador de sepiolita son 16 horas a 500 grados centígrados y presión atmosférica; no perjudica el resultado en la sepiolita no obstante, si es calentada a una temperatura de cerca 600 grados centígrados.

(b) El catalizador puede ser preparado moliendo formiato de níquel seco con soporte catalizador en polvo y la mezcla



subsiguiente pelotillada.

La ventaja de este método de preparación es que una sal tal como el formiato de níquel reduce directamente a níquel (sin pasar a través de estado óxido) en una atmósfera no oxidante, por ejemplo en un gas inerte o corriente de hidrógeno a una temperatura de 150 a 300 grados centígrados. El tratamiento apropiado será usualmente de 250 grados centígrados durante 4 horas. Este método tiene la ventaja que no es necesario calentar grandes cantidades de catalizadores a temperaturas de 500 grados centígrados y más altas:

(c) El catalizador puede ser preparado por una técnica que emplea un compuesto soluble en agua formado con formiato de níquel disuelto en amoníaco. Este compuesto se rompe calentándolo y da formiato de níquel otra vez. Empleando este compuesto soluble en agua, los catalizadores pueden ser preparados por impregnación técnica de compuestos normalmente insolubles en el agua tal como formiato de níquel. El compuesto es disuelto en una solución de amoníaco y la solución empleada para la impregnación de los gránulos o pelotillas del material de soporte; el catalizador es entonces secado, y su activación es ejecutada por el método descrito bajo (b).

Después de la reducción al catalizador de níquel no se le deberá dejar entrar en contacto con aire ya que puede ocurrir la espontánea oxidación del níquel convirtiéndose en óxido de níquel.

Preferentemente el catalizador activado contiene de 2 a 20 por cien en peso de níquel elemental, basado en el peso total del catalizador.

Catalizadores convenientes para tratar con un material



conteniendo azufre, y empleados en el proceso son el níquel soportado en alúmina, Kielselguhr, greda, y gel de sílice.

Un catalizador preferido es níquel en sepiolita.

5 La sepiolita es obtenible comercialmente como mineral al estado natural o bien en forma sintética y tiene la fórmula ideal $H_4Mg_9Si_{12}O_{30}(OH)_{10} \cdot 6H_2O$ y es también conocida como Meerschaum.

10 La sepiolita posee la ventaja sobre algunas otras bases, por ejemplo la alúmina, de que no hay reacción de la sal de níquel con la sepiolita durante el calentamiento del catalizador para convertir la sal de níquel a óxido, y la reducción final puede ser ejecutada a menor temperatura que la necesaria para los catalizadores níquel-alúmina.

15 El catalizador consistiendo de níquel elemental soportado será de actividad poco deseable y su selectividad, en general, es más baja que un nivel satisfactorio. En general será necesario sulfurar parcialmente el catalizador a fin de mejorar la selectividad. Si los compuestos conteniendo
20 azufre de la provisión no son suficientes, compuestos de azufre extraños, preferiblemente seleccionados de la Clase A como los aquí antes citados pueden ser pasados por el catalizador ya solos o combinados con un diluyente hasta que ha sido admitido el azufre para la activación.

25 Si la provisión contiene compuestos orgánicos de azufre sulfurantes puede ser activada durante el periodo inicial en el cual la provisión es pasada por el catalizador; se comprenderá que durante este periodo inicial la selectividad del catalizador para la hidrogenación de dienos en presencia



de monóxido de carbono será baja, tomándose la selectividad creciente de azufre del catalizador. Preferiblemente la sulfuración es ejecutada inicialmente a una temperatura más baja que aquella en que la hidrogenación toma lugar, siendo aumentadas progresivamente las temperaturas de un mínimo hasta que el catalizador parece operar, que es cuando la hidrogenación toma lugar, preferiblemente la temperatura será todavía aumentada más lejos de este límite a un valor en el cual tanto la actividad como la selectividad sean satisfactorias.

Se ha comprobado que la proporción de azufre recibida por el catalizador baja con el tiempo y que después de que un buen nivel de selectividad ha sido alcanzado, la proporción de azufre recibida debe ser poca permitiendo así que el proceso tome lugar bajo sustancialmente constante condiciones; no obstante, durante el tiempo en que el catalizador se use es aconsejable aumentar progresivamente la temperatura de reacción.

La sulfuración del catalizador y la operación del procedimiento de la presente invención pueden ejecutarse a cualquier presión conveniente, ya sea subatmosférica, atmosférica o superatmosférica.

Si se desea el tratamiento del catalizador puede ejecutarse en presencia de hidrógeno.

Generalmente la cantidad de material conteniendo azufre que reacciona con el catalizador debe ser tal que contenga de 1 a 40 mol por cien de azufre, basado en el contenido de níquel elemental del catalizador no tratado.

A presión atmosférica y después de la sulfuración del catalizador se ha comprobado que hay generalmente una tempera-



tura límite en que se inicia la hidrogenación de dienos. Bajo las condiciones que se emplean, como las descritas en los ejemplos que siguen, estos límites caen entre 150 - 160 grados centígrados. Generalmente una temperatura por bajo de 400 grados centígrados y algún tiempo por bajo de 250 grados centígrados debe emplearse.

Usualmente las operaciones deben ejecutarse de manera continua con el aprovisionamiento en la fase gaseosa.

Si se desea la hidrogenación puede ejecutarse cuando un gas que consiste de hidrógeno junto con constituyentes inertes. Preferiblemente, cuando están presentes constituyentes inertes, el gas contiene a lo menos 25 mol por cien de hidrógeno, estando la proporción conveniente situada entre el orden de 25-90 mol por cien de hidrógeno.

Un gas preferido es un último gas plataformado un gas conveniente es el empleado conteniendo 70 mol por cien de hidrógeno. Un típico gas debe consistir de 70 mol por cien de hidrógeno y 30 mol por cien de metano.

Otros gases convenientes son el último gas del vapor de cracker, el último gas del cracker catalítico y el último gas derivado de la hidrogenación de hidrocarburos.

Preferiblemente el espacio de velocidad será mayor que 200 volumen/volumen/hora y valores hasta 800 volumen/volumen/hora y aún 1500 volumen/volumen/hora se han comprobado que, en general, son satisfactorios. Puede ser conveniente reducir el espacio de velocidad progresivamente durante el tiempo de la catalización.

El aprovisionamiento puede ser una mezcla de gas por ejemplo monóxido de carbono y un dieno, o monóxido de carbono y

283425



un acetileno o puede ser una mezcla que contenga (a) uno o más de otros componentes que, aunque hidrogenable, no hidrogene bajo las condiciones usadas, por ejemplo olefinas y específicamente etileno, propileno y/o butenos, y/o

5 (b) uno o más componentes no hidrogenables, por ejemplo parafinas y específicamente metano, etano, propano y/o butanos. Así pueden usarse como provisión gas de carbón, gas de ciudad, gas de generador, o gas de agua o mezclas de dos o más gases juntos.

10 Para mayor claridad de la invención a continuación se dan unos ejemplos de la misma con carácter puramente de información y no limitativos de la misma.

E J E M P L O 1

Este ejemplo ilustra la sulfuración de un catalizador mediante una provisión que contiene azufre.

15 La provisión empleada fué gas de carbón de la composición siguiente, (excluyendo los compuestos de azufre):

T A B L A 1

	Hidrógeno	54.2 mol por cien (por diferencia)
	Monóxido de Carbono } Metano } Aire }	36.9 mol por cien
20	Etano	1.2 "
	Etileno	1.6 "
	Propano	3.7 "
	Dióxido de carbono } Propileno } i-Butano } n-Butano }	0.4 " 0.4 " 1.1 "
	Acetileno	0.11 "
	Butenos	0.15 "
	Pentanos	0.05 "
25	Butadieno-1,3	0.04 "

Los compuestos de azufre se elevan a 200 partes por mil (estimados como azufre). El catalizador empleado fué preparado por impregnado de sepiolita granular con una solución



de formiato de níquel en amoniaco acuoso y secado. El catalizador fué activado por calentamiento en una corriente de hidrógeno a 1000 volumen/volumen/hora durante 1 hora a 250 grados centígrados.

5 Conteniendo este catalizador 9.95 por cien en peso de níquel.

Una pasada con este gas de carbón fué efectuada a través del catalizador recientemente activado a 600-800 volumen/volumen/hora y presión atmosférica. Los productos gaseosos fueron analizados por cromatografía.

10 Durante el periodo de pasada, durante el cual la sulfuración toma lugar para formar el catalizador operativo, la temperatura fué inicialmente 30 grados centígrados siendo seguidamente aumentada a 60, 100, 130 y 150 grados centígrados.

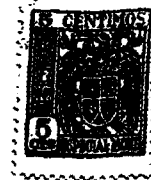
15 A 30 y 60 grados centígrados, ocurrió la separación de los dienos y acetilenos (50 - 80 por cien). Aumentando la temperatura a 100 grados centígrados la separación resultó sustancialmente completa. Además aumentando la temperatura

20 a 130 grados centígrados con 8 horas de corriente y 150 grados centígrados con 14 horas de corriente se logró la reducción del 90 por cien de dienos y acetilenos.

El catalizador fué entonces analizado y se comprobó que contenía 0.385 por cien en peso de azufre (siendo la razón atómica S/Ni 0.071). El catalizador estaba en este estado

25 en una condición conveniente para efectuar la hidrogenación selectiva de los dienos.

El estado del catalizador durante el cambio de selectividad está ilustrado en la Tabla 2 que muestra el cambio



en la concentración de C₂ - C₄ monoolefinas y C₂ - C₄ parafinas con el catalizador otra vez condicionado.

T A B L A 2

		U		
Horas en corriente		0 - 8	8 - 14	14 - 17
Mediana conversión a monoolefinas +		-0.6	+0.1	+0.3
Mediana conversión a parafinas +		+0.8	+0.4	nada

+ mol por cien de alimento

Estos resultados muestran que con el progreso de la sulfuración el catalizador parece mas selectivo para la hidrogenación de acetilenos y dienos a oleifinas sin formación de parafinas.

E J E M P L O 2

Este ejemplo ilustra la sulfuración de un catalizador por medio de tiofeno.

El catalizador fué preparado y activado como se ha descrito en el Ejemplo 1.

El catalizador fué parcialmente sulfurado pasando una mezcla de tiofeno y heptano normal, conteniendo 2 por cien en peso de tiofeno, a través del catalizador a 100 grados centígrados y 2 volumen/volumen/hora a presión atmosférica durante 45 minutos. Este catalizador fué usado para el tratamiento de gas de carbón teniendo la composición siguiente (excluidos los compuestos de azufre).

T A B L A 3

Hidrógeno

59.95 mol por cien (por diferencia).

283425



	Monóxido de carbono)	30.5
	Metano)	
	Aire)	
	Etano	1.4
	Etileno	2.4
	Propano	3.8
5	Dióxido de carbono)	
	Propileno	0.6
	iso-butano	0.4
	n-butano	0.7
	Acetileno	0.10
	Butenos	0.11
	Pentanos	0.02
	Butadienos - 1:3	0.02

10 El paso fué efectuado a presión atmosférica. En todas las temperaturas por arriba de los 152 grados centígrados la reducción del acetileno y dieno contenido fué menos que el 10 por cien. Por encima los 158 grados centígrados más que 90 mol por cien de acetileno y dieno fueron separados. Este paso completo 100 horas de operación sin aparente desactivación. Durante el período inicial de 14 horas el catalizador fué sulfurado al estado operatorio.

E J E M P L O 3

20 10 mililitros de catalizador fresco de formiato de níquel en sepiolita fueron activados calentándolos en hidrógeno a 250 grados centígrados con un espacio de velocidad de 1000 volumen/volumen/hora durante 4 horas. El catalizador fué entonces usado para tratar gas de ciudad con un espacio gaseoso de velocidad de 550 - 660 volumen/volumen/hora y a presión atmosférica. Inicialmente la temperatura de reacción fué 160 grados centígrados. Hornadas de gas de ciudad fueron impulsadas desde un mantenedor de gas sobre un período de cerca 30 horas en que la marcha fué interrumpida para recargar el mantenedor de gas desde el principal gas de ciudad

- 12 - 283425



La composición del gas de ciudad fué como según el Ejemplo 1.

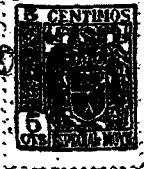
La tabla 4 muestra la provisión y producto analizados a varios tiempos de corriente. En la misma se ve que el acetileno y butadieno contenido fué reducido a más abajo de 100 (el límite de detectabilidad) excepto cuando la temperatura descendió por abajo de 155 grados centígrados en que el butadieno fué justamente detectado.

Inicialmente los productos fueron sobrehidrogenados y la mayor parte de las monoolefinas fueron hidrogenadas hacia parafinas. Después de cerca 50 horas en corriente el catalizador viene a condicionarse por los compuestos de azufre presentes en el suministro y es entonces selectiva para la separación del acetileno y dieno.

El contenido de azufre de la provisión fué cerca de 200, estimado como azufre, presente principalmente como disulfuro de carbono y COS.

T A B L A 4

Horas en corriente	Temperatura del catalizador en grados centígrados.	Acetileno partes por mil	Butadieno partes por mil	$C_2 + C_3$ mol por cien	$C_2 + C_3$ mol por cien	Metano + CO mol por cien
Alimentación	-	640	360	2.59	3.80	29.6
2	160+5	100	100	0.15	6.58	28.4
21		100	100	1.33	4.72	27.9
45		100	100	2.29	3.87	28.0
95		100	100	2.92	4.37	29.2
155	152	100	cerca 100	2.98	4.06	28.9
201	160	100	100	2.81	4.44	31.8



El contenido de azufre del catalizador fué 1.08 por cien en peso que corresponde a una proporción atómica S/M de 0.20.

E J E M P L O 4

El proceso descrito en el Ejemplo 3 fué repetido usando inicialmente una temperatura de reacción de 250 grados centígrados.

Los resultados de la Tabla 5 muestran que el acetileno y butadieno fueron separados a bajos niveles (por abajo de 100 ppm) sobre las 1100 horas de duración de la pasada. Inicialmente las oleifinas presentes fueron completamente hidrogenadas a parafinas pero después de cerca 150-200 horas el catalizador fué selectivo, hidrogenando solamente los componentes acetileno y butadieno. Al final de la pasada la temperatura del catalizador fué reducida; el butadieno empezó aparecer a cerca 200 grados centígrados y el acetileno solamente después de reducirse la temperatura hasta 160 grados centígrados.

T A B L A 5

Horas en corriente	Temperatura del catalizador en grados centígrados	Acetileno: partes por mil	Butadieno: partes por mil	C ₂ +C ₃ Oleifinas: partes por cien	C ₂ +C ₃ Parafinas: partes por cien	Metano + CO mol tanto por cien
Alimentación	"	610	320	2.46	3.70	29.4
1	} 250±10	100	<100	Nada	9.48 ^m	66.5
25		100	<100	Nada	8.38 ^m	32.8
107		100	<100	Trazas	7.88 ^m	31.2
151		100	<100	0.93	5.77	31.1
200		100	<100	2.27	3.86	29.9
301		100	<100	2.59	4.10	30.0
522		100	<100	2.23	4.63	30.3
761		100	<100	2.35	3.90	30.9
1001		100	<100	2.52	3.88	27.4
1086		100	<100	2.45	4.24	26.1

283425



: 1151	: 207	: 100	:cerca 100:	2.29	: 3.75	: 26.9	:
: 1171	: 191	: 100	:cerca 200:	2.61	: 3.70	: 28.6	:
: 1195	: 180	: 100	:cerca 100:	2.24	: 4.14	: 28.1	:
: 1218	: 161	: 600	:	300:	2.38	: 3.86	: 27.3
:	:	:	:	:	:	:	:

Estos valores son altos a causa de un elevado consumo de hidrógeno durante la primera etapa de la pasada. La operación efectiva de acuerdo con el procedimiento de la presente invención fué mantenida desde 200 horas en adelante de corriente.

El contenido de azufre del catalizador después de 1218 horas en corriente fué 3.00 por cien en peso, correspondiendo a una proporción atómica azufre/níquel de 0.55.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un procedimiento para la hidrogenación de dienos en presencia de monóxido de carbono, para el tratamiento de una mezcla consistiendo de o conteniendo hidrógeno, monóxido de carbono, y un hidrocarburo altamente insaturado y en presencia o ausencia de monocolefinas, para la reducción del contenido del hidrocarburo altamente insaturado que comprende el paso de la mezcla en la fase de vapor a través un soporte catalizador de níquel que, bajo las condiciones del tratamiento, contiene una mayor proporción de níquel en forma elemental.

2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que se pasa el aprovisionamiento conteniendo monóxido de carbono y un hidrocarburo altamente insaturado, conteniendo dicho aprovisionamiento una mayor proporción de monóxido de carbono y una menor proporción de hi-



drocarburo altamente insaturado.

5 3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que el aprovisionamiento contiene menos que 1 mol de hidrocarburo altamente insaturado por 100 mol de monóxido de carbono.

10 4.- Un procedimiento, tal como el especificado en una de las precedentes reivindicaciones caracterizado por el hecho de que la mezcla que es tratada es una mezcla de un aprovisionamiento que es bajo en hidrógeno, o que está libre de hidrógeno, con un gas que contiene hidrógeno.

5.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el aprovisionamiento contiene compuestos de azufre.

15 6.- Un procedimiento, tal como el especificado en 5, caracterizado por el hecho de que la mezcla que es tratada contiene 0.001 a 5 mol por cien de azufre total.

20 7.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el catalizador es níquel soportado en sepiolita.

25 8.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la temperatura de reacción se halla entre 150 - 400 grados centígrados.

9.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el espacio de velocidad de la mezcla se halla entre 200 - 1500 volumen por volumen hora.

283425



10.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el hidrocarburo altamente insaturado es un dieno.

5 11.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizado por el hecho de que el hidrocarburo altamente insaturado es un acetileno.

12.- "Un procedimiento para la hidrogenación de dienos y acetilenos en presencia de monóxido de carbono".

Consta la presente memoria descriptiva de diecisiete hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 10 de Diciembre de 1962.

P. p. de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED,

J. BONET DEL RIO
P. P.

283425

