



284347

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un procedimiento para la producción de un catalizador mejorado cargado en un reactor" - - - - -

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 por un procedimiento para la producción de un catalizador mejorado cargado en un reactor.

5 Es sabido que los catalizadores de níquel elemental pueden producirse por la conversión de compuestos de níquel, solos o conducidos en un soporte, y que un catalizador recientemente formado así producido es inestable cuando se le expone al aire, reaccionando con un considerable desarrollo de calor.

10 Ha sido comprobado que tales catalizadores, después de tratados con ciertos compuestos de azufre, como luego describiremos, se vuelven estables también en el aire reteniendo la actividad catalítica para ciertas aplicaciones.



El procedimiento de la invención comprende el tratamiento de un compuesto de níquel, capaz de convertirse en níquel elemental bajo condiciones tales que finamente dividido, o dispersado, el níquel elemental es formado y después es tratado con un compuesto de azufre seleccionado de los tiofenos, tracioloalcanos y dialquilmonosulfuros.

Los compuestos citados que contienen azufre son tan solo efectivos para un grado limitado de sulfuración; así después de que un cierto grado de sulfuración es alcanzado, el empleo de más cantidad de compuestos conteniendo azufre no substancialmente cambiará el grado de sulfuración. En algunos casos el grado de sulfuración puede ser substancialmente independiente de las condiciones de sulfuración y de este modo el grado de sulfuración será determinado por la selección del compuesto contenedor de azufre.

Las condiciones de sulfuración que pueden variar comprenden la temperatura, presión y proporción de fluido. Generalmente el agente sulfurador debe emplearse en la fase vapor o como una solución en un disolvente.

Con el empleo de un compuesto orgánico de azufre que es solamente capaz de efectuar un grado limitado de sulfuración es posible obtener un catalizador que sea uniformemente sulfurado en su superficie. Así también puede ser posible emplear, para sulfurar, una cantidad calculada de un compuesto orgánico de azufre que no posea esta propiedad, el catalizador resultante estará sulfurado a un indeseable elevado grado cuando su superficie es fácilmente accesible al compuesto orgánico de azufre; si bien es posible activar un grado proporcional de sulfuración igual a un valor requerido, el catalizador



debiendo ser en parte sobreactivo β , en parte bajo activo.

Los catalizadores pueden ser producidos de acuerdo con la presente invención para el empleo de compuestos de níquel sin soporte, por ejemplo formiato de níquel el cual es convertido por calor directamente a níquel elemental. Preferiblemente no obstante, el compuesto de níquel es primero depositado en un soporte catalizador.

La preparación del catalizador y su activación puede efectuarse de cualquier manera conveniente, los siguientes tres métodos que seguidamente se dan son simplemente ilustrativos.

(a) El catalizador puede ser preparado en la base por una impregnación técnica por disolución en agua de una sal de níquel, por ejemplo nitrato de níquel e impregnación del soporte con la misma. El material de soporte puede ser convenientemente en forma de gránulos o pelotillas de cualquier tamaño deseado. Después de la impregnación, el catalizador es secado y de esta forma puede ser entonces almacenado durante largo tiempo sin que se estropee. Con el objeto de emplear el catalizador, éste puede ser activado calentándolo para descomponer la sal; en el caso del nitrato éste requiere una temperatura de aproximadamente 500-550 grados centígrados, el níquel será convertido en el óxido. Se finaliza la activación por reducción a níquel metálico lo que se puede efectuar en una corriente de hidrógeno o hidrógeno conteniendo gas a una temperatura de 150 grados a 600 grados centígrados y a una presión de 0-14,05 Kilogramos por centímetro cuadrado. El tiempo de tratamiento depende de la temperatura. Las condiciones típicas empleando un soporte catalizador de

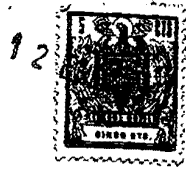


sepiolita son 16 horas a 500 grados centígrados y presión atmosférica; no obstante no se obtienen malos resultados si la sepiolita es calentada a una temperatura de cerca 600 grados centígrados.

5 (b) El catalizador puede ser preparado moliendo formiato de níquel seco con soporte catalizador en polvo, y la mezcla a continuación apilotillada. La ventaja de este método de preparación es que una sal tal como formiato de níquel reduce directamente a níquel (sin pasar a través del 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. A 250 grados centígrados un tratamiento de 4 horas debe usualmente ser el apropiado. Este método tiene la ventaja que no es necesario
10
15 calentar grandes cantidades de catalizadores a temperaturas de 500 grados centígrados y más altas.

(c) El catalizador puede ser preparado por una técnica que utiliza un compuesto soluble en agua formado con formiato de níquel disuelto en amoníaco. Este compuesto se rompe bajo el calor para dar otra vez formiato de níquel. 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 solución de amoníaco y la solución empleada para la impregnación de gránulos o
20
25 pelotillas del material soporte; el catalizador es entonces secado, y la activación se efectúa por el método descrito en (b).

Después de la reducción el catalizador de níquel no se



le debe permitir entrar en contacto con el aire ya que puede ocurrir la oxidación espontánea del mismo.

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

Catalizadores convenientes para el tratamiento con un material que contenga azufre de acuerdo con la invención son el níquel soportado en alúmina, Kieselguhr, cal y sílice.

Un catalizador preferido es el de níquel en sepiolita.

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 Meerschaaum.

La sepiolita posee una ventaja sobre algunas otras bases, por ejemplo la alúmina, que es la de no reaccionar la sal de níquel con ella durante el calentamiento del catalizador para convertir la sal de níquel a óxido, y la reacción final puede ejecutarse a una temperatura inferior que la necesaria en los catalizadores níquel-alúmina.

Una clase preferida de compuestos orgánicos de azufre para emplear en la producción del catalizador consiste de los tiofenos. Como se ha indicado, se ha establecido que estos compuestos son capaces de sulfurar el catalizador de níquel a una extensión satisfactoria, sin excesiva formación de sulfato, lo mismo cuando se emplea en exceso de la cantidad requerida para suministrar la requerida cantidad de azufre. Los tiofenos preferidos tienen de 4 a 10 átomos de carbono por molécula. Satisfactoriamente se usa, para modificar el catalizador, una gasolina conteniendo azufre predominante-



mente o enteramente presente como biofenos. Una gasolina preferida es una gasolina de vapor de cracker, producida por cracking, en forma de vapor, fracciones destiladas de petróleo, por ejemplo Primera Destilación Instantánea o naftas, fracciones preferiblemente con punto de ebullición entre 50 grados centígrados y 250 grados centígrados. Las temperaturas preferidas del cracking para la producción de gasolinas para emplear en el proceso de la invención excede de 593 grados centígrados, teniendo lugar las mejores temperaturas entre 593 a 760 grados centígrados y las presiones más convenientes al cracking tienen lugar entre 0 a 4,21 kilogramos por centímetro cuadrado. Preferiblemente las gasolinas tienen un total de contenido de azufre de 0.005 a 0,2 por cien por peso.

Generalmente el tratamiento del catalizador para causar la sulfuración debe ejecutarse a una temperatura de 0 a 200 grados centígrados y a cualquier presión conveniente, siendo la subatmosférica, atmosférica o superatmosférica.

Preferiblemente el tratamiento del catalizador es efectuado en presencia de hidrógeno.

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

Una ventaja de los catalizadores producidos según la invención es que son adecuados para producirse en grandes cantidades según se requieran en una instalación cualquiera; por razón de su estabilidad al aire son convenientes para



el transporte. Así la provisión de equipo especial, en los lugares en que son requeridos para activar catalizadores por conversión de compuestos de níquel a níquel elemental, pueden evitarse.

5 El catalizador así obtenido por tratamiento de un compuesto de níquel y capaz de conversión a níquel elemental bajo condiciones tales que finamente dividido, o dispersado, es formado y después tratado con un compuesto de azufre seleccionado de los tiofenos, tiacicloalcanos y dialquilmonosulfuros, es cargado en el reactor.

10 Los catalizadores de acuerdo con la presente invención no son, en general, tan activos como los catalizadores de níquel elemental que no han sido tratados con compuestos de azufre. Si bien esto los excluye para emplearlos en procesos en que una elevada actividad catalítica es requerida, hay ciertos procesos en los que se establecen superiores a los catalizadores de níquel sin tratar. Así los catalizadores son muy convenientes para emplear en ciertos procesos de hidrogenación selectiva como los descritos en las patentes españolas de la misma solicitante números 280.498, 282.028. Los catalizadores son también convenientes para emplearlos en procesos isomerización.

25 Así el catalizador puede ser empleado para la hidrogenación selectiva de gasolina de vapor de cracking para la destrucción de constituyentes que forman goma, por ejemplo dienos, sin substancial conversión de mono-olefinas a parafinas. Un material conteniendo un compuesto orgánico de azufre conveniente para emplear en el pretratamiento del catalizador es una gasolina de vapor de cracking que tenga un contenido de



azufre del orden de 0.005 a 0.04 por cien por peso, habiendo sido obtenida la gasolina a una temperatura de cracking de cerca 593 grados centígrados.

5 El compuesto de níquel empleado en la formación del catalizador puede estar comprendido en un catalizador de níquel que ha sido consumido en una reacción de hidrogenación por ejemplo el tratamiento de gasolina de vapor de cracking como antes se ha descrito. El catalizador consumido debe preferiblemente ser tratado para la conversión de su contenido de níquel a compuesto de níquel como antes se ha descrito reconversión a níquel elemental y tratamiento con un compuesto de azufre de acuerdo con el proceso antes descrito.

15 A título puramente ilustrativo y sin carácter limitativo alguno se dá el siguiente ejemplo.

E J E M P L O

Una muestra de 10 mililitros de formiato de níquel en catalizador de sepiolita (Conteniendo 9.95 por cien por peso de níquel basado en catalizador directo) preparada por impregnación de sepiolita con una solución amoniacal acuosa de formiato de níquel, fué activada en hidrógeno a 250 grados centígrados (1000 volumen/volumen/hora durante 1 hora). El catalizador fué entonces tratado con 2 por cien de solución de tiofeno en n-heptano (volumen/volumen/hora) a 100 grados centígrados hasta que ya no se observaron productos O_4 . (La razón átomo de azufre pasado por el catalizador a níquel = 0.36-0.40). El catalizador tratado fué entonces expuesto a distintas cantidades de aire a varias temperaturas

284347²



(como se muestra en la tabla) y la prueba de actividad efectuada con un 10 por cien de isopreno mezclado en n-heptano a presión atmosférica, 100 grados centígrados, cerca 2 volumen/volumen/hora. En la pasada 16 el tratamiento con aire fué efectuado en dos etapas después de una prueba de actividad inicial en una muestra recientemente sulfurada. La composición de los productos C₅ de la prueba de actividad es según en la tabla se indica:

Pasada N ^o	Tratamiento por ti-fenos. Temperatura: grados cen-tígrados	Azufre en el catali-zador S/Ni	Tratamiento de:		Prueba de actividad:		
			aire	Prueba de actividad	Isopreno: Mono-ole-finas	Parafinas	
			Tempera-tura: grados centi-grados	Volu-men sin con-vertir: litros	tanto por: cien en peso	tanto por: cien en peso	
19		0.007	-	Nada	0.2	Nada	99.8
16	108-115 gra-dos centi-grados	0.076	-	Nada	Nada	99.1	0.9
			111	4	Nada	98.0	2.0
			20	50	Nada	98.7	1.3
18	100-102	0.074	25-32	34.7	Nada	99.8	0.2
17	96-102	0.063	100	12.3	25.3	74.7	0.1
20	98-102	0.046*	ambiente	+	Nada	99.8	0.2

+ Almacenado en una botella durante 12 días

* Calculado producido de butano.

Estos resultados muestran que un catalizador que es par-cialmente sulfurado por tratamiento con tiofeno retiene su actividad y selectividad durante la hidrogenación aún después de estar almacenado durante 12 días al aire. Las pasadas 16 y 17 indican que la actividad es también parcialmente manteni-da después de tratamiento con aire a 100 grados centígrados.

EXPERIMENTO

El siguiente experimento es aportado con el propósito



de comparación y no constituye efecto según la invención.

Un catalizador de níquel en sepiolita fue preparado por impregnación de sepiolita con una solución amoniaca-
acuosa de formiato de níquel. Secado el catalizador impreg-
5 nado fue activado en hidrógeno a 250 grados centígrados a
1.000 volumen/volumen/hora durante 1 hora. Conteniendo es-
te catalizador 9.95 por cien por peso de níquel.

Muestras de este catalizador fueron tratadas con aire
a temperaturas en el orden de 100-300 grados centígrados.
10 Los catalizadores tratados al aire fueron empleados a 100
grados centígrados para la hidrogenación de una mezcla de
10 por cien por peso de isopreno con heptano normal, como
una prueba de actividad y selectividad:-

La muestra (a) después del tratamiento con aire a 100
15 grados centígrados dió un catalizador que hidrogenó isopre-
no a isopentano (no teniendo así selectividad para la pro-
ducción de isopenteno).

La muestra (b) después del tratamiento con aire a 150
20 grados dió un catalizador que convirtió isopreno a una mez-
cla de 20 por cien de pentano y 80 por cien por peso de pen-
tano. Siendo así pobre selectivamente para formar penteno.

La muestra (c) fue tratada con aire a 200 grados cen-
tígrados y dió un producto que no tenía actividad catalític-
ca para la hidrogenación de isopreno.

25 Del ejemplo y experimento anteriores se desprende que
el tratamiento de sulfuración que se dá al níquel, efectúa
un importante cambio en la estructura del catalizador prin-
cipalmente hacia un catalizador que es en aire caliente es-
table y selectivo para la producción de una mono-olefina

284347



desde un dieno.

284347

NOTA

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

- 5 1.- Un procedimiento para la producción de un catalizador mejorado cargado en un reactor, el cual comprende el tratamiento de un compuesto de níquel, capaz de convertirse en níquel elemental, bajo condiciones tales que finamente dividido o dispersado, se forma el níquel elemental y después de esto es tratado con un compuesto de azufre seleccionado de los tiofenos, tiacidoalcanos y dialquilmonosulfuros.
- 10 2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto de níquel está depositado en un material de soporte.
- 15 3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 2, caracterizado por el hecho de que el material de soporte es sepiolita.
- 20 4.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el tratamiento del níquel con un compuesto de azufre se efectúa en presencia de hidrógeno.
- 25 5.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el tratamiento del níquel con un compuesto de azufre se efectúa a una temperatura del orden de 0 a 200 grados centígrados.
- 6.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el tratamiento del níquel con un com-



puesto de azufre se efectúa para formar un catalizador que contiene 1 a 40 mol por cien de azufre, basado en el contenido de níquel elemental del catalizador no reaccionado.

5 7.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que una vez obtenido es cargado en un reactor.

8.- "Un procedimiento para la producción de un catalizador mejorado cargado en un reactor".

Constalla presente memoria descriptiva de doce hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 12 de Enero de 1963.

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

J. BONET DEL RIO
P. P.