

37 3

PATENTE DE INVENCION

=====

Le A 9427-Sp.

326465



*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la transformación de hidrocarburos  
insaturados en fracciones de C<sub>3</sub>-hidrocarburo"

- - - - -

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

- - - - -

En la transformación térmica o catalítica  
de hidrocarburos gaseosos o líquidos se obtienen frac-  
ciones de hidrocarburos con 3 átomos de carbono en la  
molécula que contienen cantidades menores o mayores  
5. de compuestos insaturados, preferentemente propileno,

326465



-2-

- pero en caso dado también compuestos más insaturados. El contenido en propileno en estas fracciones de  $C_3$  se encuentra por lo general entre 35 y 95% en volumen. Si la transformación de los hidrocarburos empleados se efectúa a temperaturas más elevadas, especialmente por encima de  $600^{\circ}C$ , preferentemente entre 700 y  $900^{\circ}C$ , entonces contienen las fracciones de  $C_3$  que se forman, además de propileno y propano, también acetileno metílico y propadieno en cantidades entre 0,1 y 5%. Las fracciones de  $C_3$  obtenidas en los procesos de transformación no se pueden sin embargo emplear directamente para todas las finalidades. En parte son perturbadores los compuestos más elevadamente insaturados (metilacetileno, propadieno). En estos casos es posible, mediante procedimientos conocidos, transformar estos componentes indeseados, mediante hidrogenación selectiva, en propileno o bien propano, Sin embargo, también cuando no estén presentes estos compuestos indeseados o ya se hayan retirado por un tratamiento previo, las fracciones de  $C_3$  no son directamente adecuadas para ciertos empleos. El emplear las fracciones como combustibles o material de calefacción molestan frecuentemente los elevados contenidos en propileno debido a la tendencia a formar compuestos en forma de hollín.
- En la pirólisis de, por ejemplo hidrocarburos líquidos, se obtienen siempre, además del etileno en primer lugar deseado, también otros hidrocarburos insaturados, tales como propileno. Frecuentemente, sin embargo, la proporción del consumo de etileno y
5. efecto a temperaturas más elevadas, especialmente por encima de  $600^{\circ}C$ , preferentemente entre 700 y  $900^{\circ}C$ , entonces contienen las fracciones de  $C_3$  que se forman, además de propileno y propano, también acetileno metílico y propadieno en cantidades entre 0,1 y 5%. Las fracciones de  $C_3$  obtenidas en los procesos de transformación no se pueden sin embargo emplear directamente para todas las finalidades. En parte son perturbadores los compuestos más elevadamente insaturados (metilacetileno, propadieno). En estos casos es posible, mediante procedimientos conocidos, transformar estos componentes indeseados, mediante hidrogenación selectiva, en propileno o bien propano, Sin embargo, también cuando no estén presentes estos compuestos indeseados o ya se hayan retirado por un tratamiento previo, las fracciones de  $C_3$  no son directamente adecuadas para ciertos empleos. El emplear las fracciones como combustibles o material de calefacción molestan frecuentemente los elevados contenidos en propileno debido a la tendencia a formar compuestos en forma de hollín.
10. efecto a temperaturas más elevadas, especialmente por encima de  $600^{\circ}C$ , preferentemente entre 700 y  $900^{\circ}C$ , entonces contienen las fracciones de  $C_3$  que se forman, además de propileno y propano, también acetileno metílico y propadieno en cantidades entre 0,1 y 5%. Las fracciones de  $C_3$  obtenidas en los procesos de transformación no se pueden sin embargo emplear directamente para todas las finalidades. En parte son perturbadores los compuestos más elevadamente insaturados (metilacetileno, propadieno). En estos casos es posible, mediante procedimientos conocidos, transformar estos componentes indeseados, mediante hidrogenación selectiva, en propileno o bien propano, Sin embargo, también cuando no estén presentes estos compuestos indeseados o ya se hayan retirado por un tratamiento previo, las fracciones de  $C_3$  no son directamente adecuadas para ciertos empleos. El emplear las fracciones como combustibles o material de calefacción molestan frecuentemente los elevados contenidos en propileno debido a la tendencia a formar compuestos en forma de hollín.
15. efecto a temperaturas más elevadas, especialmente por encima de  $600^{\circ}C$ , preferentemente entre 700 y  $900^{\circ}C$ , entonces contienen las fracciones de  $C_3$  que se forman, además de propileno y propano, también acetileno metílico y propadieno en cantidades entre 0,1 y 5%. Las fracciones de  $C_3$  obtenidas en los procesos de transformación no se pueden sin embargo emplear directamente para todas las finalidades. En parte son perturbadores los compuestos más elevadamente insaturados (metilacetileno, propadieno). En estos casos es posible, mediante procedimientos conocidos, transformar estos componentes indeseados, mediante hidrogenación selectiva, en propileno o bien propano, Sin embargo, también cuando no estén presentes estos compuestos indeseados o ya se hayan retirado por un tratamiento previo, las fracciones de  $C_3$  no son directamente adecuadas para ciertos empleos. El emplear las fracciones como combustibles o material de calefacción molestan frecuentemente los elevados contenidos en propileno debido a la tendencia a formar compuestos en forma de hollín.
20. efecto a temperaturas más elevadas, especialmente por encima de  $600^{\circ}C$ , preferentemente entre 700 y  $900^{\circ}C$ , entonces contienen las fracciones de  $C_3$  que se forman, además de propileno y propano, también acetileno metílico y propadieno en cantidades entre 0,1 y 5%. Las fracciones de  $C_3$  obtenidas en los procesos de transformación no se pueden sin embargo emplear directamente para todas las finalidades. En parte son perturbadores los compuestos más elevadamente insaturados (metilacetileno, propadieno). En estos casos es posible, mediante procedimientos conocidos, transformar estos componentes indeseados, mediante hidrogenación selectiva, en propileno o bien propano, Sin embargo, también cuando no estén presentes estos compuestos indeseados o ya se hayan retirado por un tratamiento previo, las fracciones de  $C_3$  no son directamente adecuadas para ciertos empleos. El emplear las fracciones como combustibles o material de calefacción molestan frecuentemente los elevados contenidos en propileno debido a la tendencia a formar compuestos en forma de hollín.
25. efecto a temperaturas más elevadas, especialmente por encima de  $600^{\circ}C$ , preferentemente entre 700 y  $900^{\circ}C$ , entonces contienen las fracciones de  $C_3$  que se forman, además de propileno y propano, también acetileno metílico y propadieno en cantidades entre 0,1 y 5%. Las fracciones de  $C_3$  obtenidas en los procesos de transformación no se pueden sin embargo emplear directamente para todas las finalidades. En parte son perturbadores los compuestos más elevadamente insaturados (metilacetileno, propadieno). En estos casos es posible, mediante procedimientos conocidos, transformar estos componentes indeseados, mediante hidrogenación selectiva, en propileno o bien propano, Sin embargo, también cuando no estén presentes estos compuestos indeseados o ya se hayan retirado por un tratamiento previo, las fracciones de  $C_3$  no son directamente adecuadas para ciertos empleos. El emplear las fracciones como combustibles o material de calefacción molestan frecuentemente los elevados contenidos en propileno debido a la tendencia a formar compuestos en forma de hollín.
30. efecto a temperaturas más elevadas, especialmente por encima de  $600^{\circ}C$ , preferentemente entre 700 y  $900^{\circ}C$ , entonces contienen las fracciones de  $C_3$  que se forman, además de propileno y propano, también acetileno metílico y propadieno en cantidades entre 0,1 y 5%. Las fracciones de  $C_3$  obtenidas en los procesos de transformación no se pueden sin embargo emplear directamente para todas las finalidades. En parte son perturbadores los compuestos más elevadamente insaturados (metilacetileno, propadieno). En estos casos es posible, mediante procedimientos conocidos, transformar estos componentes indeseados, mediante hidrogenación selectiva, en propileno o bien propano, Sin embargo, también cuando no estén presentes estos compuestos indeseados o ya se hayan retirado por un tratamiento previo, las fracciones de  $C_3$  no son directamente adecuadas para ciertos empleos. El emplear las fracciones como combustibles o material de calefacción molestan frecuentemente los elevados contenidos en propileno debido a la tendencia a formar compuestos en forma de hollín.

326465

7 MAY. 1965



-3-

de propileno no corresponde a la proporción del rendimiento de estos dos hidrocarburos en la pirólisis, ya que la posibilidad de utilización para el propileno queda detrás del rendimiento.

5. Frecuentemente es por lo tanto deseable emplear esta fracción de  $C_3$  para la pirólisis para la obtención de etileno. Aquí se ha demostrado que los compuestos olefínicos dan unos resultados considerablemente peores en la disociación que el propano y, además, dan origen a una formación incrementada de productos de sedimentación en forma de cok en las instalaciones de pirólisis.

10. Se ha descubierto ahora que la transformación de todos los hidrocarburos insaturados en fracciones de  $C_3$  que contienen hidrocarburos insaturados se logra en forma especialmente ventajosa mediante hidrogenación en estado líquido en una atmósfera de hidrógeno, esencialmente en reposo, en presencia de un catalizador dispuesto fijamente en el recinto de reacción.
15. En una forma de ejecución preferente del procedimiento según la presente invención se efectúa el tratamiento de la fracción de  $C_3$  en la así llamada fase de riego, es decir, en corriente descendente.

20. Los materiales empleados para el nuevo procedimiento deberán componerse esencialmente de hidrocarburos de  $C_3$  que contienen cantidades esenciales de propeno, por ej. 30 hasta 95%. Como ulteriores componentes pueden estar contenidos por ej. propano y otros hidrocarburos insaturados, tales como por ej. metilacetileno y propadieno. Pero también pueden contener par-
- 25.
- 30.



tes de hidrocarburos más elevados y más bajos, por ej. hidrocarburos de  $C_2$  ó  $C_4$ . Es conveniente, que los materiales empleados estén lo más libres posible de sulfuro de hidrógeno u oxisulfuro de carbono.

5. Al emplear fracciones de  $C_3$  que contienen mayores cantidades de compuestos fuertemente insaturados, tal como por ej. metilacetileno y propadieno, puede ser ventajoso transformar estos compuestos fuertemente insaturados mediante una hidrogenación según procedimientos conocidos total, o por lo menos en su mayor parte, en propileno o propano antes de introducir la mezcla de hidrocarburos en el reactor para la propileno-hidrogenación.

10. En la forma de ejecución preferente del procedimiento de la invención se retorna una parte del producto de hidrogenación a la entrada del recinto de reacción, siendo conveniente efectuar este retorno sin disminuir la presión en el material retornado, es decir, por ejemplo desde un separador que está conectado a continuación del reactor y en el cual se acumula el producto de hidrogenación y del cual se separan los gases. La cantidad del producto de retorno se selecciona entre 0,3 y 3 partes en peso de producto de retorno por 1 parte en peso de producto fresco, ventajosamente 1 hasta 2 partes en peso por 1 parte en peso de producto fresco.
15. En caso dado es conveniente reducir algo la temperatura del producto de retorno antes de su empleo en la entrada del reactor. La carga de material fresco a través del reactor puede ascender por lo general por ej. entre 2 hasta 20 kg. por hora por 1 litro de volumen de
- 20.
- 25.
- 30.

326465



-5-

- catalizador, ventajosamente 5 hasta 15 kg. La utilización del retorno de producto de hidrogenación es de especial importancia en los casos en los cuales la fracción de  $C_3$  empleada contiene como impurezas metilacetileno y aleno. Se ha demostrado que en la hidrogenación de una de estas fracciones, tal y como se obtiene normalmente en las instalaciones de pirólisis, se presenta una disminución relativamente rápida del catalizador si la hidrogenación se efectúa sin retorno. Al emplear el retorno mantiene el catalizador su actividad durante muchos meses, también cuando se emplea una fracción de  $C_3$  libre de las mencionadas impurezas se facilita mucho el dominio de la reacción y el mantenimiento de la temperatura de reacción mediante el retorno.
5. El gas hidrógeno a emplear deberá contener por lo menos 50% de hidrógeno.
10. Son ventajosos contenidos de hidrógeno superiores al 70%. El gas de hidrógeno deberá estar lo más libre posible de óxido de carbono así como sulfuro de hidrógeno y oxisulfuro de carbono. La cantidad de hidrógeno a emplear en la reacción se dimensiona de manera que por lo menos se ofrezca un exceso del 10% o más de hidrógeno al que corresponde según el consumo calculado para la hidrogenación de todos los compuestos insaturados. Por lo general no es necesario incrementar el exceso en hidrógeno empleado a más del 50%. Debido a este reducido exceso en hidrógeno no es necesario conducir el gas de hidrógeno en circuito. Para evacuar los gases extraños en el gas de hidrógeno empleado fuera del sistema es suficiente destensar una
15. .
- 20.
- 25.
- 30.

326465



-6-

pequeña cantidad de gas al final del recinto de reacción después de la separación de los productos de hidrogenación líquidos fuera del sistema. Por lo general se introducirá este gas de destensión en una instalación de descomposición de gas, generalmente existente, para recuperar por separación los componentes allí existentes.

El procedimiento según la presente invención se efectúa convenientemente a temperaturas entre 10 hasta 75°, ventajosamente a 20 hasta 50°C, habiendo demostrado ser conveniente dejar subir algo la temperatura al pasar a través del recinto de reacción, por ej. en 10 hasta 30°C (entrada-salida del reactor). Las presiones a emplear se ajustarán convenientemente, de manera que se encuentren suficientemente por encima de la presión de saturación del producto en bruto empleado a la temperatura seleccionada. La presión parcial de hidrógeno deberá ascender por lo menos al 10% de la presión parcial del hidrocarburo a la temperatura de hidrogenación empleada como máximo. Por lo general se estará conforme con una presión parcial de hidrógeno que no sea superior a la presión parcial del hidrocarburo. Son adecuadas presiones totales de 10 hasta 50 atm.

Para la realización del procedimiento son adecuados como catalizadores los metales nobles del grupo 8° del sistema periódico de los elementos, preferentemente paladio y platino, que se aplican sobre un soporte en cantidades de aprox. 0,05 hasta 2%, ventajosamente 0,1 hasta 1%. Como soporte es adecuado por ej. el óxido de aluminio que, en caso dado, puede contener

326465



-7-

- cantidades más pequeñas de otros óxidos, tal como por ej. ácido silícico. Los óxidos de aluminio pueden tener superficies interiores entre 5 hasta 300 m<sup>2</sup>/g. Ventajosamente se emplean soportes de óxido de aluminio con superficies de <100 m<sup>2</sup>/g. Además son especialmente adecuados aquellos soportes que total o parcialmente se componen de espinela de aluminio. Como metales formadores de espinela se han acreditado especialmente el litio, berilio, magnesio, cobre, manganeso y níquel. La parte en espinela en el soporte asciende ventajosamente a por lo menos 20% en peso, a ser posible, sin embargo, 40% y más. Han demostrado ser muy adecuados aquellos soportes en los cuales el soporte se compone prácticamente en su totalidad, por ej. en un 95 hasta 100% como espinela. Para la obtención de las así llamadas espinelas ha demostrado ser conveniente partir de óxido de aluminio altamente activo con superficies interiores de aprox. 200 hasta 300 m<sup>2</sup>/g y transformar éste en espinelas mediante reacción con los compuestos de los mencionados metales formadores de espinelas. El óxido de aluminio se puede emplear en forma de trozos (gránulos, píldoras, bolas), impregnar con la solución de un compuesto (sales, hidróxidos) del metal formador de espinelas a emplear y, en caso dado, después de una descomposición intermedia térmica de la sal, provocar la formación de la espinela mediante un calentamiento hasta 10 horas a 900 hasta 1300°C. En forma correspondiente se puede partir de óxido de aluminio finamente en polvo de igual clase y efectuar la deformación del catalizador después de la impregnación o bien de la descomposi-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



ción de la sal.

Ejemplo 1 -

5. Como soporte del catalizador sirvió un óxido de aluminio encandescido en forma de salchicha con una superficie interior de 12 m<sup>2</sup>/g, sobre el cual se habían aplicado 0,5% de metal de paladio mediante impregnación de la salchicha con un cloruro de sodio-paladio y precipitación del paladio con hidrato de hidracina. Este catalizador se introdujo en un tubo vertical de 20 mm de ancho de luz y 1500 mm de longitud. Se empleó una fracción de C<sub>3</sub> que se habían obtenido por descomposición de gases de la pirólisis de bencina ligera. La fracción de C<sub>3</sub> tenía la composición siguiente:

	<u>% en volumen</u>
15. Propano	4,2
Propileno	94,6
Aleno	0,5
Metilacetileno	0,7

20. La hidrogenación se efectuó bajo 35 atm. de presión en atmósfera de hidrógeno prácticamente en reposo, en el cual el material de carga se introducía desde arriba en el reactor, caía como lluvia en la atmósfera de hidrógeno por encima de catalizador, y por debajo del catalizador se separaba en un separador del gas. La temperatura de reacción se encontraba a 40°C a la entrada en el reactor y 50°C al final de la capa del catalizador. El empleo del hidrógeno se reguló de manera que se introdujera 20% más de hidrógeno, y correspondientemente se destensara en el final del reactor,
25. a lo que correspondía al consumo químico. Del producto
- 30.

326465



-9-

- de hidrogenación recogido en el separador conectado a continuación se retornó - referido al producto fresco empleado - una cantidad doble a la entrada del reactor sin descargar la presión. La carga fresca fué de
5. 7 kg/litro catalizador y hora. El producto de hidrogenación terminado extraído del sistema tenía la composición siguiente:

	<u>% en volumen</u>
Propano	99,5
10. Propileno	0,5

Ejemplo 2 -

- El soporte del catalizador se fabricó de la manera siguiente: Bolas de óxido de aluminio con una superficie interior de 230 m<sup>2</sup>/g se impregnaron con una solución de hidróxido de litio de manera que el soporte del catalizador impregnado y secado contuviera 1,2% de litio. Este soporte se calentó durante 8 horas a 1.050°C con lo que se firmó una espinela de litio-aluminio al 10%. Sobre este soporte se aplicaron 0,2% de metal de paladio en la forma descrita en el ejemplo 1.
15. .
- 20.

- Se empleó la misma fracción de C<sub>3</sub> como descrita en el ejemplo 1; también la realización de la hidrogenación se efectuó en igual forma. El producto obtenido se componía en un 99,7% de propano y en 0,3% de propileno.
- 25.

Ejemplo 3 -

- Un  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de bolas se impregnó con una solución de acetato de níquel y se recoció durante 10 horas a 1000°C. El análisis por rayos X de
- 30.



este soporte dió

85% de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10% de espinela de níquel-aluminio + 5% de un oxo-compuesto de níquel.

5. El soporte se impregnó con una solución acuosa de sodio-cloruro de paladio, se lavó y se redujo el paladio. El catalizador terminado contenía 6% en peso de Pd, 6% en peso de NiO, el resto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

10. Con el catalizador así obtenido se efectúa una hidrogenación con la fracción de  $\text{C}_3$  indicada a continuación, en el aparato indicado en el ejemplo 1, bajo las condiciones de hidrogenación indicadas a continuación. La ejecución y los resultados de la hidrogenación se desprenden de los datos a continuación.

Condiciones:

15.	Carga de material fresco	kg/litros-hora	5
	Retorno en producto de hidrogenación	kg/litros-hora	5
	Temperatura °C: Entrada		40
	Salida		60
20.	Presión atm		40

Resultados:

	% en volumen	Carga	Producto de hidrogenación
	Propano	4,60	99,84
25.	Propileno	94,18	0,15
	Propadieno	0,55	0,002
	Propino	0,66	0,002

326465

-11-

N O T A



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
5. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de patente presentada en Alemania nº F 46 004 IVb/12 o de 8 de mayo de 1.965,
10. acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION
15. DE HIDROCARBUROS INSATURADOS EN FRACCIONES DE C<sub>3</sub>-HIDROCARBURO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª - Procedimiento para la transformación de hidrocarburos insaturados en fracciones de C<sub>3</sub>-hidrocarburo, conteniendo hidrocarburos insaturados, median-
20. te hidrogenación a hidrocarburos saturados, caracterizado porque las fracciones de C<sub>3</sub> se riegan, en fase líquida, en una atmósfera prácticamente en reposo sobre un catalizador de metal noble.
- 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se trabaja con cargas,
25. por hora, de fracción de C<sub>3</sub> de 3 hasta 20 kg. por litro de catalizador.
- 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª y 2ª, caracterizado porque la hidrogenación
30. se efectúa a temperaturas entre 10 y 75°C.

326465 - 7 MAY.



-12-

- 4<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup> hasta 3<sup>a</sup>, caracterizado porque se emplean presiones entre 10 y 50 atm.
5. 5<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 4<sup>a</sup>, caracterizado porque se retorna una cantidad de producto de hidrogenación correspondiente a 1 hasta 3 veces la fracción de  $C_3$  empleada a la entrada del reactor.
10. 6<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup> hasta 5<sup>a</sup>, caracterizado porque se emplean catalizadores de metal noble sobre soportes.
15. 7<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup>, caracterizado porque como soporte del catalizador se emplea óxido de aluminio con superficies interiores de  $< 100 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 8<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup> y 7<sup>a</sup>, caracterizado porque el soporte del catalizador se presenta total o parcialmente como espinela de aluminio.
20. 9<sup>a</sup> - Procedimiento para la transformación de hidrocarburos insaturados en fracciones de  $C_3$ -hidrocarburo, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
25. Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

7 MAY. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
Firmado: F. Hernández Ruiz