

326583

326583



PATENTE DE INVENCION

Le A 9432-Sp

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la hidrogenación selectiva de
bencina de pirólisis"

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

Se ha descubierto que en la hidrogenación selectiva de bencina de pirólisis o de fracciones de la misma, a temperaturas por debajo de los 100°C, en presencia de catalizadores de metal noble sobre soportes, se obtienen resultados especialmente buenos si,

5.

326583

11 MAY. 1953



-2-

- como soporte para el metal noble, especialmente el paladio, se emplean aquellos que total o parcialmente se componen de espinela de aluminio. Preferentemente asciendo el diámetro medio de los poros del soporte del catalizador a 200 hasta 800 Å y la superficie interior a 10 hasta 120 m²/g. Como metales formadores de espinela se han acreditado especialmente el litio, berilio, magnesio, cinc, manganeso, cobre, cobalto y níquel. El soporte deberá estar compuesto como mínimo en un 20%, a ser posible sin embargo hasta en un 40% y más de espinela de aluminio. Han demostrado ser muy buenos aquellos soportes en los cuales el soporte se compone prácticamente en su totalidad, por ej. en un 95 hasta 100% de espinela. Además de distintas otras posibilidades de fabricación ha demostrado ser especialmente adecuado partir de óxido de aluminio altamente activo en forma de trozos, que muestra una superficie interior de 200 hasta 350 m²/g. Este óxido de aluminio en trozos, por ej. en forma de salchichitas, píldoras o bolitas, en dimensiones de 2 hasta 10 mm, se puede impregnar con la solución de un compuesto (sal, hidróxido) del metal formador de espinelas a emplear, y secar. Siempre que se haya impregnado con sales es conveniente transformar estas en sus óxidos mediante calentamiento a 250 hasta 650°C, en caso dado bajo adición de gases oxigenosos o vapores. Entonces se efectúa, para provocar la formación de la espinela, un calentamiento a 900 hasta 1300°C, por ej. durante un período de 1 hasta 10 horas. Para provocar la formación estequiométrica de la espinela es posible efectuar varias veces la impregnación
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

326583



-3-

- de las soluciones correspondientes, después de un secado o bien descomposición de las sales interconectado. Otra forma de trabajo consiste en partir de un óxido de aluminio de grano fino con gran superficie interior y mezclar éste con la solución del compuesto metálico, pudiéndose agregar aquí, desde un principio, tanta solución del compuesto metálico como corresponda al ulterior grado de transformación intencionado en la espinela. Después de secar y eventual tostación se puede moldear la masa sin adición de fundentes, por ej. en barras o píldoras y recocer como arriba descrito. Además es posible fabricar espinelas mixtas mediante aplicación de varios compuestos de metal formadores de espinela. La altura de las temperaturas de recocido y la duración del proceso de recocido son distintos en cada una de las espinelas, pero mediante ensayos previos se puede determinar con facilidad que condiciones se deben mantener para lograr las propiedades deseadas en el soporte del catalizador. En especial influyen la altura de la temperatura de recocido y la duración del recocido la superficie y el diámetro de los poros en el soporte.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El metal noble, especialmente el paladio, se puede aplicar sobre el soporte en cantidades de por ej. 0,01 hasta 5% en peso, ventajosamente 0,01 hasta 2% en peso, impregnando el soporte, por ej. con una solución acuosa de sal de paladio y precipitando mediante reducción, por ej. con formaldehído en solución alcalina, el paladio sobre el soporte. Pero también se puede transformar en metal el paladio, em-
- 25.
- 30.

326583

-4-



pleado como sal, por ej. como nitrato, o como sales orgánicas, por ejemplo como acetato, mediante reducción con hidrógeno a temperatura más elevada.

- También en estos catalizadores puede ser ventajoso tratar los metales nobles por ej. los compuestos de metal noble, a continuación de su aplicación sobre el soporte, con medios sulfúricos y después con hidrógeno. Por ejemplo se puede tratar el catalizador, mezclado con la sal del metal noble, a temperatura normal o más elevada, con sulfuro de hidrógeno y, después de lavar las sales, tratar con hidrógeno a 100 hasta 250°C.
- 5.
 - 10.

- Como materiales a emplear sirven las bencinas fuertemente insaturadas, las así llamadas bencinas de cracking, que se obtienen en la pirólisis de hidrocarburos líquidos. Estas bencinas de cracking se someten ventajosamente, antes de su empleo en la hidrogenación, a una redestilación para separar los componentes que se encuentran por encima de la zona de ebullición de la bencina. En esta redestilación se coloca el corte convenientemente de manera que el redestilado muestre un contenido de "Gum" inferior a 5 mg por 100 ml de bencina. Como en la hidrogenación según el presente procedimiento no se presenta ninguna elevación del "Gum", el producto de hidrogenación no precisa someterse a una redestilación. Los materiales a emplear tienen por lo general índices de bromo entre 50 y 80 g/100 g y contenidos en dieno del 8 al 25%. En lugar de toda la bencina de cracking redestilada se pueden emplear también fracciones de la misma
- 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

326583



-5-

en la hidrogenación, por ej. determinadas fracciones de aromatos.

- Para retirar los compuestos inestables (diolefínicos) se riega el material a emplear,
5. en fase líquida, a través de tubos verticales sobre el catalizador dispuesto fijamente en el recinto de reacción. El gas de hidrógeno deberá contener por lo menos 50% en volumen, a ser posible más de 75% en volumen de hidrógeno. Es conveniente emplear presiones
10. de hidrógeno entre 10 y 50 atm, ventajosamente 20 hasta 30 atmósferas. Se trabaja de manera que la temperatura de la bencina de pirólisis entrante sea de 20 hasta 40°C y la del producto de hidrogenación saliente se encuentre en la zona entre 20 y 100°C, ventajosamente
15. menos de 75°C. De la fase gaseosa del separador, que se encuentra debajo del reactor, se pueden destensar 10 hasta 20% en volumen del hidrógeno necesitado para la unión química. La carga de la bencina de pirólisis fresca, empleada, asciende por ej. a 2 hasta 6 kg/litro.
20. Se recomienda retornar de 0,2 hasta 2 veces la cantidad en volumen del producto ya hidrogenado desde el separador hacia la parte superior del reactor y allí agregarle a la carga fresca, efectuándose el retorno convenientemente sin descargar la presión.
25. Los productos de hidrogenación tienen, según el material de empleo, un índice de bromo de 20 hasta 55 g/100 g, un contenido de dienos <1% en peso, valores "Gum" antes y después del envejecimiento
30. < 5 mg/100 ml y un tiempo de inducción > 240 minutos. La pérdida del índice de octanos asciende, em-

326583



-6-

mado o sin emplomar, por lo general a menos de 2 unidades ROZ. Por lo general no se presenta una desulfuración.

Ejemplo 1 -

5. La preparación del soporte de catalizador se efectuó en la forma siguiente:
- Bolas de 4 mm de diámetro de óxido de aluminio activo con una superficie interior de 288 m²/g se impregnan a temperatura normal con una cantidad de
10. solución acuosa saturada de nitrato de cobalto-(II) de manera que corresponda a una formación del 60% de espinela de cobalto-aluminio. Mediante calentamiento de las bolas impregnadas y secadas a 500°C se reaccionó el nitrato de cobalto a óxido. Este producto se calentó a continuación 8 horas a 1050°C efectuándose así
15. la formación de espinela. El soporte así obtenido tenía una superficie interior de 40 m²/g, el ancho medio de los poros era de 760 Å. Para la fabricación del catalizador se impregnó el soporte con cloruro de paladio-
20. (II). Después se precipitó el paladio con formalina alcalina en fina distribución sobre el soporte. El contenido en paladio del catalizador terminado ascendió a 1% en peso.
- El catalizador se introdujo en una cantidad de 1,3 litros en un tubo en posición vertical
25. de 25 mm de diámetro interior y 3 m de longitud, que estaba provisto de un envolvente de agua.
- En la hidrogenación de la bencina de pirólisis se trabajó en una atmósfera de hidrógeno de
30. 30 atm. El producto a hidrogenizar, que previamente se

326583

1 MAY 1954



-7-

- había redestilado y tenía un valor "Gum", antes del envejecimiento, de 2 mg/100 ml y se había mezclado con 40 ppm de inhibidor, se introdujo, arriba en el reactor, a 25°C en una carga de 5 kg/litro hora. El producto líquido se regaba en la atmósfera de hidrógeno por encima del catalizador. La temperatura de salida ascendió a 75°C. Del producto de hidrogenación, que se acumula en el separador por debajo del recinto de reacción, se retornaron al interior del reactor cantidades iguales como de material de carga fresco. Del recinto de gas por encima del producto de reacción en el separador se destensan 10% del hidrógeno transformado en composición química.
- Una comparación de las propiedades de la materia prima redestilada empleada (bencina de pirólisis) y del producto de hidrogenación obtenido está mostrada en la tabla a continuación:
- 5.
 - 10.
 - 15.

326583

11 MAY.



-8-

| | Bencina de cracking empleada | Producto de hidrogenación. Valor medio de 900 horas de servicio | |
|-----|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 5. | Densidad a 20°C | 0,770 | 0,765 |
| | Indice de bromo (g/100 g) | 65 | 35 |
| | Contenido en dienos (% en peso) | 16 | 0,8 |
| | Gum antes del envejecimiento (mg/100 ml) | 2 | 2 |
| | Gum después del envejecimiento (") | 1.980 | 4 |
| 10. | Tiempo de inducción (minutos) | 45 | >240 |
| | Color | amarillo intenso | inoloro |
| | Olor | desagradable | aromático agradable |
| | ROZ sin emplomar | 96,2 | 95,8 |
| 15. | ROZ + 0,04 % TEL | 98,4 | 98,5 |
| | Benceno (% en peso) | 26,4 | 26,2 |
| | Tolueno (% en peso) | 17,3 | 17,4 |

Ejemplo 2 -

- El soporte del catalizador se preparó en la forma descrita en el ejemplo 1, pero empleando nitrato de magnesio en lugar de nitrato de cobalto. La cantidad del nitrato de magnesio empleado correspondió a una formación de espinela del 60%. También la fabricación del catalizador de metal noble se realizó en la forma descrita en el ejemplo 1. Asimismo la reacción de hidrogenación. El resultado se refleja en la tabla a continuación:
- 20.
- 25.

326583 11 MAY



-9-

| | Bencina de cracking empleada | Producto de hidrogenación. Valor medio de 900 horas de servicio | |
|-----|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 5. | Densidad a 20°C | 0.775 | 0.769 |
| | Indice de bromo (g/100 g) | 67 | 40 |
| | Contenido en dienos (% en peso) | 16 | 0.8 |
| | Gum antes del envejecimiento (mg/100 ml) | 2 | 2 |
| | Gum después del envejecimiento(") | 2170 | 3 |
| 10. | Tiempo de inducción (minutos) | 56 | >240 |
| | Color | amarillo intenso | incoloro |
| | Olor | desagradable | aromático agradable |
| | ROZ sin emplomar | 96,0 | 95,2 |
| 15. | ROZ + 0,04 % TEL | 98,3 | 98,3 |
| | Benceno (% en peso) | 25,8 | 25,7 |
| | Tolueno (% en peso) | 18,6 | 18,8 |

Ejemplo 3 -

- a) Para la preparación del catalizador se impregnaron
20. las bolas de óxido de aluminio activo, mencionadas en el ejemplo 1, a temperatura ambiente con una solución de formiato de litio. A continuación se secó a 150°C. Después se recoció el soporte durante 18 horas a 1050°C. El soporte terminado contenía 1,1%
25. en peso de litio y se componía, según la estructura de rayos X, de un 80% de espinela de litio-aluminio y en un 20% de óxido de α -aluminio. La superficie interior ascendió a 55 m²/g, el ancho medio de los poros a 680 Å.

326583



-10-

La preparación del catalizador de metal noble y la reacción de hidrogenación efectuada con él se realizó en la forma descrita en el ejemplo 1,

El producto de carga y el producto hi-

5. drogenizado se comparan como sigue:

| | Bencina de cracking empleada | Producto de hidrogenación. Valor medio de 1000 horas de servicio |
|------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 10. Densidad a 20°C | 0.772 | 0.768 |
| Indice de bromo (g/100 g) | 63 | 30 |
| Contenido en dienos (% en peso) | 17 | 0,5 |
| Gum antes del envejecimiento (mg/100 ml) | 1 | 2 |
| 15. Gum después del envejecimiento(") | 2310 | 2 |
| Tiempo de inducción (minutos) | 62 | > 240 |
| Color | amarillo intenso | incolore |
| Olor | desagradable | aromático agradable |
| 20. ROZ sin emplomar | 95,3 | 95,0 |
| ROZ + 0,04 % TEL | 98,0 | 98,1 |
| Benceno (% en peso) | 24,2 | 24,3 |
| Tolueno (% en peso) | 17,6 | 17,4 |

25. b) En lugar de la espinela de aluminio empleada en el ejemplo 3 como soporte del catalizador se empleó espinela de litio con una superficie interior de 30 m²/g y un ancho medio de poros de 670 Å, y por lo demás se trabajó con el mismo material de carga y las mismas condiciones de reacción como en el

30. ejemplo 3 a). Se obtuvieron los resultados siguientes:

326583



-11-

| | Producto de hidrogenación Valor medio de 420 horas de servicio |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| | 0,769 |
| 5. Densidad a 20°C | |
| Indice de bromo (g/100 g) | 42 |
| Contenido en dienos (% en peso) | 1,0 |
| Gum antes del envejecimiento (mg/100 ml) | 6 |
| Gum después del envejecimiento(") | 4 |
| Tiempo de inducción (minutos) | 240 |
| 10. Color | ligeramente amarillo |
| Olor | aromático |
| ROZ sin emplomar | 95,1 |
| ROZ + 0,04 % TEL | 98,2 |
| Benceno (% en peso) | 24,1 |
| 15. Tolueno (% en peso) | 17,7 |

- El producto de hidrogenación obtenido con óxido de aluminio como soporte es por lo tanto más desfavorable en la reducción del índice de bromo y contenido de dienos y se encuentra más elevado en el contenido de "Gum". Además, con este catalizador se hubo de interrumpir el ensayo después de 420 horas, ya que la disminución de la eficacia del catalizador se notaba de manera tan evidente que las pruebas del producto de hidrogenación ya no correspondían a las exigencias. Con el contacto de espinelas (ejemplo 3a) eslabón las pruebas, también después de 1.000 horas de servicio, aún impecables .

Ejemplo 4 -

- Para la preparación del catalizador se mezcló polvo de óxido de aluminio con una superficie in-



- terior de 300 m²/g con una solución saturada de nitrato de cinc en cantidades tales de manera que correspondiera a la formación de una espinela de cinc-aluminio con composición estequiométrica. La masa obtenida se
5. secó y se calentó a 500°C con lo que se descompuso el nitrato a óxido. La masa enfriada se transformó, bajo adición de 2% en peso de estearato de cinc, en píldoras de 4 mm y después se calentó durante 8 horas a 1050°C. El producto obtenido era, según los rayos X, de espinela de cinc-aluminio. Tenía una superficie interior de
10. 25 m²/g y un tamaño medio de poros de 740 Å. La preparación del catalizador de metal noble y la reacción de hidrogenación efectuada con él se realizó en la forma descrita en el ejemplo 1.
15. Una comparación entre la bencina de cracking empleada y el producto de hidrogenación se muestra en la tabla siguiente:

326583



-13-

| | Bencina de cracking empleada | Producto de hidrogenación. Valor medio de 820 horas de servicio |
|-----|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 5. | | |
| | Densidad a 20°C | 0,780 0,774 |
| | Índice de bromo (g/100 g) | 67 39 |
| | Contenido en dienos (% en peso) | 16 0,6 |
| | Gum antes del envejecimiento (mg/100 ml) | 2 2 |
| 10. | Gum después del envejecimiento(") | 2170 2 |
| | Tiempo de inducción (minutos) | 69 > 240 |
| | Color | amarillo intenso incoloro |
| | Olor | desagradable aromático agradable |
| 15. | ROZ sin emplomar | 96,2 95,6 |
| | ROZ + 0,04 % TEL | 98,3 98,3 |
| | Benceno (% en peso) | 26,1 26,0 |
| | Tolueno (% en peso) | 18,2 18,3 |

Ejemplo 5 -

20. El catalizador descrito en el ejemplo 3 a) se empleó para la hidrogenación selectiva de las diolefinas en una fracción de benceno/tolueno (fracción BT) de una bencina de pirólisis en el reactor descrito en el ejemplo 1. Las condiciones de hidrogenación fueron las mismas como en el ejemplo 1.
- 25.

Una comparación de las propiedades de la fracción BT empleada y del producto de hidrogenación obtenido figura en la tabla a continuación:

326583



11 MAY 1966

-14-

| | Fracción BT empleada | Producto de hidro- genación. Valor medio de 700 horas de servicio |
|-----|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 5. | Indice de bromo (g/100 g) | 34 |
| | Contenido en dienos (% en peso) | 8,8 |
| | Gum antes del envejecimiento (mg/100 ml) | 1 |
| | Benceno (% en peso) | 39,0 |
| 10. | Tolueno (% en peso) | 32,3 |
| | | 17 |
| | | 0,2 |
| | | 38,7 |
| | | 32,1 |

El producto de hidrogenación obtenido se puede hidrogenizar, sin formación alguna de polímeros, a temperaturas elevadas a productos libres de monoolefinas.

15.

N O T A

20.

25.

30.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 46 027 IVd/23b de 12 de mayo de 1.965 acogiéndose, 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 HIDROGENACION SELECTIVA DE BENCINA DE PIROLISIS"; caracterizándose por lo siguiente:

326583



-15-

5. 1ª - Procedimiento para la hidrogenación selectiva de bencina de pirólisis o de fracciones de la misma a temperaturas por debajo de los 100°C, en presencia de catalizadores de metal noble, sobre soportes, caracterizado porque se emplea un soporte de catalizador compuesto total o parcialmente de espinela de aluminio.
10. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea un soporte que se compone por lo menos en un 20% de espinela de aluminio.
15. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª y 2ª, caracterizado porque se emplean soportes de catalizador que contienen unas superficies interiores de 10 hasta 120 m²/g y anchos medios de poros de 200 hasta 800 Å.
20. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª hasta 3ª, caracterizado porque como materiales formadores de la espinela se emplean los metales cobalto, magnesio, litio y cinc.
25. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque durante la hidrogenación de la bencina de pirólisis se retornan a la entrada del reactor de hidrogenación de 0,2 hasta 2,0 partes de peso de bencina de pirólisis hidrogenada por 1 parte en peso de material de carga fresco alimentado.
30. 6ª - Procedimiento para la hidrogenación selectiva de bencina de pirólisis, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

326583



-16-

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

Madrid, 11 MAY. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P. Firmado: F. Fernández Ruiz