

31510

22



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS
ET LUBRIFIANTS.

Residencia: 1 y 4, Avenue de Bois-Préau - 92 RUEIL-
MALMAISON (Hauts de Seine) - FRANCIA.

Enunciado: "PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACION SELECTIVA DE
UNA MEZCLA DE HIDROCARBUROS"

Prioridad: de la solicitud de patente francesa No. P.V.
32.687 del 23 de Septiembre de 1.965.

IG.



1 Se refiere esta invención a un procedimiento de
hidrogenación selectiva de una mezcla de hidrocarburos normal-
mente líquidos contentivos de hidrocarburos generadores de
gomas y menos de 50 ppm en peso de azufre, en el cual se po-
5 ne hidrógeno en contacto con dicha mezcla en presencia de un
catalizador que contiene níquel metálico y/o cobalto metáli-
co, a una temperatura comprendida entre 50 y 250° C, carac-
terizado por el hecho de que se añade óxido de carbono a ra-
zón de 10 a 1000 partes por millón de partes en volumen de
10 hidrógeno.

Por hidrocarburos generadores de gomas, se en-
tenden los hidrocarburos diolefinicos y/o alquilaromáticos.

Estos hidrocarburos se hallan presentes en cier-
tas esencias derivadas de refinería, tales como las de piró-
15 lisis, de "cracking" o destilación destructiva, de "steam
cracking" o de deshidrogenación, de campo de ebullición com-
prendido entre 20 y 220° C aproximadamente bajo 76 cm de mer-
curio.

La hidrogenación selectiva tiene por objeto con-
20 vertir los hidrocarburos generadores de gomas citados en hidro-
carburos monoolefinicos y/o alquilaromáticos, sin hidrogena-
ción apreciable de los demás hidrocarburos insaturados presen-
tes (hidrocarburos monoolefinicos, aromáticos o alquilaromá-
ticos).

25 En otras palabras, se trata de obtener una esen-
cia estable (buen período de inducción, por ejemplo) sin dis-
minuir su valor comercial, es decir, su índice de octano.

Para realizar esta hidrogenación selectiva, no se
puede utilizar el níquel metálico o el cobalto metálico, que
30 no poseen más que una selectividad mediocre con respecto a



1 la transformación de que se trata. Se puede, sin embargo,
y ello es bien conocido, mejorar esta selectividad por aña-
didura de compuestos del azufre.

5 Estos compuestos del azufre pueden añadirse vo-
luntariamente a la carga o al gas hidrogenante, o también es-
tar presentes de modo natural en el gas o en la carga, lo cual
sucede, por ejemplo, en ciertas esencias procedentes de ope-
raciones de destilación destructiva.

10 No obstante, cuando la carga no contiene compues-
tos sulfurados o contiene una proporción demasiado pequeña,
por ejemplo menos de 50 ppm y en particular menos de 30 ppm
en peso, no es por lo general deseable añadir voluntariamente
compuestos sulfurados, ya que esta adición, además de ser one-
rosa, puede perjudicar a la calidad ulterior de los produc-
tos tratados.

15 Así, en la mayor parte de los casos, una parte o
la totalidad de la esencia, que ha sufrido una primera etapa
de hidrogenación para la eliminación de las diolofinas y/o
de los alquenilaromáticos, puede ser enviada a una segunda
20 etapa de hidrosulfuración y de hidrogenación que descompone
los compuestos sulfurados e hidrogena las olefinas de modo que
produce una carga propia para la extracción de los hidrocar-
buros aromáticos.

25 Se vé, pues, el poco interés que existe en añadir
compuestos sulfurados antes de la primera etapa, puesto que
habrán de ser eliminados a continuación de manera muy acusada
para producir esencias aromáticas que, para las necesidades
de la petroquímica, han de estar exentas de compuestos sulfu-
rados. Para paliar estos inconvenientes, la presente invención
30 recurre al óxido de carbono fácilmente eliminable de la esencia



1 y dotado de un poder de inhibición selectiva de la actividad
de los catalizadores con frecuencia superior al de los com-
puestos del azufre. El óxido de carbono se halla además dis-
ponible a bajo precio y en grandes cantidades.

5 Se sabía ya que el óxido de carbono constituía
un veneno para los catalizadores, y se evitaba, pues, su pre-
sencia en la mayoría de las operaciones de hidrogenación.

10 Se ha descubierto ahora que el óxido de carbono
(CO) puede tener una acción selectiva y, por ende, favorable
de envenenamiento de los catalizadores metálicos utilizados
en la hidrogenación de las diolefinas, siempre que este agente
se utilice en proporciones bien definidas. Esta observación
sorprendente constituye la base del presente procedimiento.

15 Se ha hallado que el contenido de óxido de carbono
necesario para obtener una buena selectividad en la acción
del catalizador podía ser muy pequeña. Es preciso que esté
comprendido entre 10 y 1000 ppm en volumen, con respecto al
hidrógeno. Proporciones más elevadas no resultan ventajosas,
ya que desactivarían demasiado el catalizador y no sería ya
20 posible entonces hidrogenar suficientemente los compuestos ge-
neradores de gomas. Proporciones inferiores no confieren una
selectividad satisfactoria al catalizador. Una proporción de
50 a 600 ppm constituye un óptimo.

25 El catalizador puede dispersarse en la carga o
disponerse en lecho fijo, móvil o flúido. Puede estar consti-
tuido por níquel o cobalto metálico o estar mezclado a otros
constituyentes de catalizadores, por ejemplo compuestos de
metales del grupo VI y más particularmente del molibdeno. Puen-
den también utilizarse soportes inertes (no ácidos), por ejem-
30 plo alúmina, sílice o magnesia.



1 En caso de empleo de un soporte, el contenido en níquel y/o cobalto del catalizador representará ventajosamente del 2 al 50 % del peso del catalizador.

5 La preparación del catalizador se hace según los métodos conocidos en el arte y, por tanto, no se describirá aquí.

10 Para la puesta en práctica del procedimiento, es preferible que una parte por lo menos de la carga permanezca en fase líquida, Para ello, la presión total debe mantenerse en un valor bastante elevado, igual por lo menos a 10 bares, y de preferencia comprendido entre 30 y 80 bares. La velocidad espacial (volumen de carga líquida/volumen de catalizador/hora) está comprendida entre 0,5 y 10 y de preferencia entre 1 y 4, mientras que el volumen de hidrógeno gaseoso con respecto al volumen de la carga líquida está comprendido, por ejemplo, entre 50 y 500 litros/litro, no siendo estos dos últimos valores limitativos.

15 La temperatura de reacción está comprendida entre 50 y 250°C, de preferencia entre 120 y 180°C.

20 Podrá utilizarse el hidrógeno puro o diluido por gases inertes, particularmente por hidrocarburos saturados inferiores. Se evitará, por el contrario, la presencia de compuestos sulfurados en el gas hidrogenante que contendrá, pues, de preferencia, menos de 50 ppm, de preferencia menos de 5 ppm en peso de azufre.

25 Los ejemplos siguientes, que se dan a título no limitativo, ilustran la presente invención.

Ejemplo I

30 Este ejemplo se refiere a la hidrogenación selectiva de una diolefina conjugada tal como el isopreno por medio



1 de hidrógeno.

La carga líquida contiene : isopreno 10% (% molar)
benceno 90%.

5 Se utiliza el benceno a título de diluyente. En presencia de un catalizador selectivo, debe resistir a la hidrogenación. El catalizador está constituido por níquel (10 % en peso) depositado sobre una alúmina activada.

Las condiciones operatorias son las siguientes:

10 Temperatura : 100 a 120° C

Presión : 40 bares

Velocidad espacial (VVH) : 2

Proporción molar H₂/carga líquida : 2,5.

Compuesto	Carga % molar	Productos (% molar)		
		Después de tratamiento en ausencia de azufre	Después de tratamiento en presencia de azufre	Después de tratamiento en presencia de óxido de carbono
20 Benceno	90	30	90	90
Ciclohexano	0	60	0	0
Isopreno	10	0	0,10	0,10
Suma de los isopentenos	0	0	9,66	9,89
25 Isopentano	0	10	0,24	0,01

30 En el primer caso, la carga líquida y el hidrógeno no contienen ningún compuesto inhibidor; en el segundo caso, la carga líquida contiene 300 ppm en peso de azufre bajo la forma de tiofeno (el hidrógeno es puro) y en el tercer caso la carga no contiene azufre pero el hidrógeno contiene 300 ppm



1 ros ejemplos.

El contenido en óxido de carbono en el hidrógeno es de 600 ppm (en volumen).

Los resultados quedan resumidos en el cuadro si-

5 guiente:

	<u>Análisis</u>	<u>Carga</u>	<u>Producto</u>
	Índice de anhídrido maleico	74	0,8
	Índice de bromo	66	50,4
	Gomas actuales después de lavado		
10	con heptano mg/100 cm ³	7	6
	Gomas potenciales mg/100 cm ³	7 400	200
	Período de inducción en mn. con		
	10 ppm de antioxidante	60	835
	Número de octano claro	98	97
15	Número de octano etilado		
	(0,5 cm ³ /litro)	101	101

Las gomas se miden directamente sobre la esencia bruta a la salida del reactor y no después de la destilación.

Las diversas medidas indicadas se efectúan según las normas A.S.T.M. conocidas: el índice de anhídrido maleico se mide según una norma U.O.P. (U.O.P. Method 326. 58). Como puede verse, se obtiene un producto muy estable (período de inducción muy elevado) sin que ello implique más que una pérdida muy débil en índice de octano claro. El antioxidante es la N,N' -di- seg. butil parafenilenodiamina.

Ejemplo 3

Se repite el ejemplo 2 a la temperatura de 140° C, haciendo variar la proporción en óxido de carbono del hidrógeno.

Los resultados obtenidos se han agrupado en el cuadro siguiente:



	Análisis	Carga	Producto			
			0ppm CO	200ppmCO	600ppmCO	7300ppm CO
1	Indice de anhídrido maleico					
5	(MAV)	74	0	1,5	4	18,5
	Indice de bromo					
	(IBr)	66	0	49,5	53	56
	Gomas actuales (después de lavado al heptano)					
10	mg/100 cm ³	7	6	6	7	8
	Gomas potenciales en mg/100cm ³	7400	0	150	250	1500
	Período de inducción en mn con 10 ppm de anti-oxidante	60	>960	>960	800	250
15	Número de octano claro	98	91	97	97	97
20	Número de octano etilado(0,05%)	101	97	101	101	101

Como puede comprobarse en este cuadro, en ausencia de CO, la hidrogenación de los dobles enlaces diolefinicos y olefinicos es completa (MAV = 0, IBr = 0). Ello se traduce por una disminución prohibitiva del número de octano, (la tolerancia industrial para este tipo de tratamiento es de un punto en la variación del número de octano claro). Por el contrario, con una cantidad demasiado importante de óxido de carbono, la esencia obtenida deja de tener la estabilidad necesaria; el período de inducción, por ejemplo, es entonces mucho menor (360 minutos

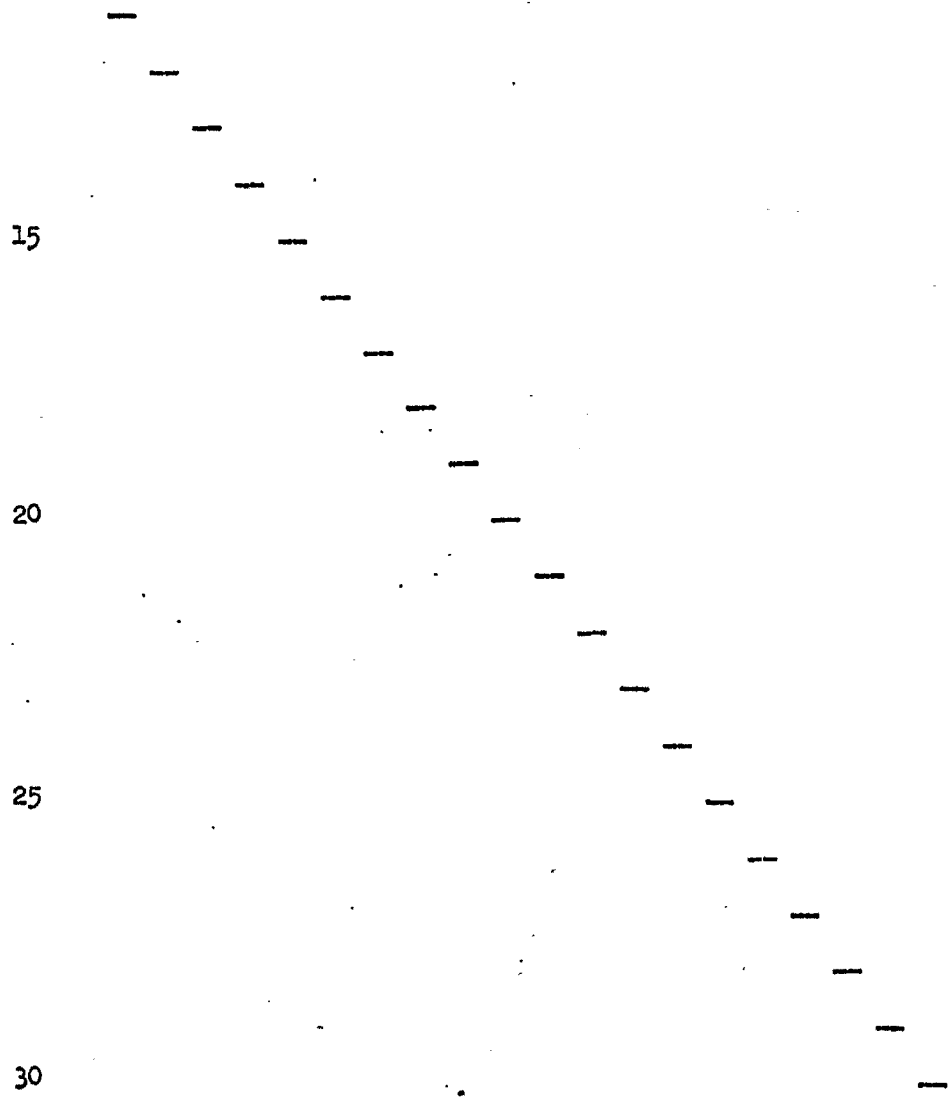


1 es el límite mínimo admisible); la proporción de gomas potenciales es también demasiado importante.

Ejemplo 4

5 Se repite el ejemplo 3 a la temperatura de aproximadamente 105° C. Se comprueba en este caso que la tolerancia en óxido de carbono es aún más débil, alcanzándose el límite mínimo tolerable para el período de inducción con 1000 ppm aproximadamente de óxido de carbono en el hidrógeno.

10 En resumen, la patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes





1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrogenación selectiva de una mezcla de hidrocarburos normalmente líquidos contentivos de hidrocarburos generadores de gomas y menos de 50 ppm en peso de azufre, en el cual se pone hidrógeno en contacto con dicha mezcla en presencia de un catalizador contentivo de níquel metálico y/o cobalto metálico, a una temperatura comprendida entre 50 y 250° C, caracterizado por el hecho de que se añade óxido de carbono a razón de 10 a 1000 partes por millón de partes en volumen de hidrógeno.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la proporción de óxido de carbono está comprendida entre 50 y 600 partes por millón de partes en volumen de hidrógeno.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que una parte por lo menos de la mezcla de hidrocarburos está en fase líquida en el curso de la hidrogenación.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la temperatura de hidrogenación está comprendida entre 120 y 180°C.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACION SELECTIVA DE UNA MEZCLA DE HIDROCARBUROS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas .

Madrid, 22 Septiembre 1.966

BERNARDO UNGRIA

P. P.

30