

333961



PATENTE DE INVENCION

Le A 9755-Sp.

=====

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION SELECTIVA
DE FRACCIONES DE C₄".

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

5. Se ha descubierto que la hidrogenación selectiva de las fracciones de C₄, por ejemplo, la eliminación en los C₄-aceitilenos de las fracción de C₄, que contienen butadieno, mediante la hidrogenación en la fase de riego a una presión más elevada



5. en presencia de catalizadores con soporte de paladio dispuestos fijamente se puede realizar en forma especialmente ventajosa si como catalizadores se emplean aquellos que por lo menos se componen de un 20% en peso de espinela de litio-aluminio.

10. Para la realización del procedimiento resulta adecuado como catalizador el paladio que se aplica sobre el soporte en cantidades de aproximadamente 0,05 hasta 2% en peso, ventajosamente 0,1 hasta 1% en peso. El soporte puede contener además de la espinela de Li-Al otros componentes, tales como óxido de aluminio o ácido silícico, silicatos, etc. El contenido en espinela del soporte del catalizador deberá ascender por lo menos al 20% a ser posible sin embargo al 40% en peso o más. Han demostrado ser muy adecuados aquellos soportes en los cuales el soporte se presenta prácticamente en su totalidad como espinela de litio-aluminio.

15. Para la preparación de la espinela de litio-aluminio, ha demostrado ser conveniente partir de óxido de aluminio altamente activo con superficies interiores de aproximadamente 200 hasta 300 m²/g. y transformar éste en la espinela mediante reacción con compuestos del litio. Pero también se puede emplear el óxido de aluminio en forma granulada (salchichitas, píldoras, bolas), impregnar con la solución de un compuesto (sales, especialmente las sales de ácidos orgánicos, tales como preferentemente el formiato hidroxidos) del litio, en caso dado después de una composición térmica temperal de la sal, producir la formación

20.

25.

30.



- de la espinela mediante un calentamiento de una hasta 10 horas a 900 hasta 1.300°C. En forma correspondiente se puede partir de óxido de aluminio finamente pulverizado de la misma clase y efectuar la moldeación del catalizador después de la impregnación o bien de la descomposición de la sal y después mediante recogido provocar la transformación en la espinela. El soporte de catalizador así obtenido posee preferentemente unas superficies interiores "Método BET" inferiores a aproximadamente 100 m²/g., ventajosamente 1 hasta 60 m²/g. y puede tener por ejemplo diámetros de poros en promedio de 200 hasta 800 Å.
5. Sobre el soporte se aplica el paladio ventajosamente en forma de solución acuosa de cloruro de sodio-paladio y la sal se reduce a metal de paladio con agentes de reducción, tales como por ejemplo, hidrazina, ácido fórmico, formaldehído, etc. Pero también se puede partir de otras sales de paladio, tales como por ejemplo de nitratos o acetatos y efectuar la reducción a temperatura más elevada, por ejemplo a 100 hasta 300°C, con gases hidrogenosos, en caso dado después una previa transformación de las sales en óxidos.
- 10.
- 15.
- 20.

- Para la realización de la hidrogenación selectiva se emplean ventajosamente reactores de tubos que contienen el catalizador en los tubos. Los tubos tienen convenientemente anchos de luz de 25 hasta 75 mm. y longitudes de 1 hasta 6 metros. Los tubos están ventajosamente rodeados de un envonvente de refrigeración y para lo cual resulta adecuada el agua o también los líquidos en ebullición, tales como por ejemplo
- 25.
- 30.



los hidrocarburos C_3 ó C_4 . Los hidrocarburos C_4 a hidrogenar se dejan penetrar desde arriba en los tubos cuidándose de que todos los tubos reciban una cantidad lo más igualada posible de material a hidrogenar. En los tubos se mantiene una atmósfera de hidrógeno que esencialmente se encuentran en estado de reposo. Al extremo inferior del reactor se dispone, en caso dado bajo interconexión de un refrigerador, de un separador en el cual se efectúa la separación entre el producto de hidrogenación líquido y el gas hidrogenoso. Del recinto de gas de este separador se puede destensar pequeñas cantidades de gas siendo por lo general suficiente destensar el gas en tales cantidades de manera que el hidrógeno contenido en él ascienda hasta un 20% del hidrógeno que ha pasado a unirse químicamente.

Los hidrocarburos C_4 a hidrogenar se pueden lavar, antes de su empleo en la hidrogenación, con líquidos alcalinos, tales como por ejemplo, solución acuosa de hidróxido sódico o potásico y a continuación con agua. Los hidrocarburos pueden contener también después del lavado compuesto de azufre orgánicos, preferentemente mercaptano metílico, por ejemplo en cantidades de hasta 20 ppm. de azufre. La carga por hora en fracciones de C_4 por litro de recinto de reacción puede ascender por ejemplo a 5 hasta 35 kg., ventajosamente a 15 hasta 25 kg. La temperatura de entrada en el reactor puede encontrarse entre aproximadamente 15 hasta 25°C. La temperatura del envolvente de refrigeración que rodea los tubos de catalizador se selecciona



- nan de manera que los productos de hidrogenación que salen por la parte inferior de los tubos tengan una temperatura inferior a 50°C, preferentemente 20 hasta 45°C. Presiones adecuadas son por ejemplo, 2 hasta 12 atm. Como gas de hidrógeno se puede emplear hidrógeno puro. Pero también se pueden emplear gases hidrogenosos con contenidos en hidrógeno de convenientemente por lo menos un 60%. Los gases hidrogenosos deberán estar libres de sulfuro de hidrógeno y sulfuro de óxido de carbono, así como óxido de carbono.
5. Esencialmente se determina el grado de la eliminación de los acetilenos mediante la presión de hidrógeno seleccionada aumentando con la presión del hidrógeno la eliminación de los acetilenos. Simultáneamente se favorece también mediante presión de hidrógeno más elevada también la hidrogenación de los butadienos. Por lo tanto, se selecciona generalmente la presión de manera que la eliminación de los acetilenos alcance justamente el grado deseado, por ejemplo de 20 hasta 300 ppm.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 1

- El catalizador se preparó de la manera siguiente: óxido de aluminio en forma de bolas con tres hasta cuatro milímetros de diámetro y una superficie interior de 230 m²/g. se impregnó con una cantidad de una solución acuosa de formiato de litio de manera que el catalizador terminado contenga 2,6% en peso de litio. Este soporte se calentó durante 4 horas a 1.050°C efectuándose así la formación de la espinela. Sobre este soporte, que tenía una superfi
- 25.
- 30.



5. cia de $31 \text{ m}^2/\text{g}$. se aplicaron 0,5% en peso de metal de paladio mediante impregnación de las bolas con una solución acuosa de cloruro de sodio-paladio y precipitación del paladio con hidrato de hidracina y ulterior lavado y secado. Este catalizador se llenó en un tubo vertical de 20 mm. de diámetro de luz y 1.500 mm. de altura. Se empleó una fracción de C_4 que se había obtenido mediante descomposición de gases de la pirólisis de bencina ligera. Esta fracción
10. de C_4 se lavó primeramente a temperatura ambiente con solución acuosa al 10% de sosa caustica y a continuación con agua. La fracción lavada contenía compuestos de azufre orgánicos en una cantidad de 10 ppm. de azufre. La fracción de C_4 tiene la siguiente composición:
15.

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
Butanos	7,7
Butenos	64,3
1,3-butadieno	27,3
Etil acetileno, ppm.	600
Vinil acetileno, ppm.	1.300
- 20.

25. La hidrogenación se efectuó con hidrogeno electrolítico bajo una presión total de 5,0 atm. en atmósfera de hidrógeno prácticamente en reposo alimentándose el material de carga desde arriba al reactor, dejándola regar en la atmósfera de hidrógeno sobre el catalizador y separando por debajo del catalizador en un separados del gas. La temperatura de reacción fué de 20°C a la entrada en el reactor
30. y de 40°C al final de la capa del catalizador. La



5. carga de hidrógeno se reguló de manera que se introdujeron 20% más de hidrógeno y se destensaron al final del reactor a lo que corresponde al consumo químico. La carga por hora en fracción de C_4 ascendió a 20 kg./litro de catalizador. El producto de hidrogenación, contenía 60 ppm. de vinil acetileno y 120 de ppm. de etil acetileno y la pérdida en butadieno ascendió al 4%. Estos resultados se obtuvieron bajo las mismas condiciones también después de un servicio continuo de un mes.

10. Efectuándose la hidrogenación con un catalizador en el cual se habían aplicado 0,5% de paladio en la forma arriba descrita sobre óxido de aluminio recocido y efectuada la hidrogenación como descrito, se obtuvieron al principio del ensayo resultados similares a como el descrito, pero después de un servicio de siete días, a una presión de 9 atm., el producto de hidrogenación tenía un contenido en etil acetileno de 200 y en vinil acetileno de 190 ppm. y la pérdida de butadieno ascendió al 10%.

EJEMPLO 2

25. La preparación del catalizador se realizó como sigue: Óxido de aluminio en forma de bolas con 3 - 4 mm. de diámetro y una superficie interior de 288 $m^2/g.$, se impregnó con una solución acuosa de formiato de litio, de manera que el soporte de catalizador terminado contuviera 2,6% en peso de litio. El soporte así impregnado se calentó durante 8 horas a 1.150°C efectuándose la formación de la espinela. Sobre este soporte con una superficie interior de 15 $m^2/g.$



5. se aplicaron 0,1% en peso de paladio mediante impregnación de las bolas con una solución acuosa de cloruro de sodio-paladio y precipitación del paladio con hidrato de hidrazina alcalino y ulterior lavado y secado.

10. La hidrogenación se efectúa en la forma descrita en el ejemplo 1 con el mismo producto de carga C₄ recién destilado. A temperatura de reacción ascendió a 20°C a la entrada del reactor y a 22°C a la salida del reactor. El producto de hidrogenación contenía 70 ppm. de vinil acetileno y 120 ppm. de etil acetileno, la pérdida de butadieno alcendió a 3,2%.

EJEMPLO 3

15. Para la preparación de espinela de Li-aluminio, se impregnó óxido de aluminio en forma de bolas con 3 hasta 4 mm. de diámetro y una superficie interior de 288 m²/g. con una cantidad tal de solución acuosa de formiato de litio, de manera que el soporte del catalizador terminado contuviera 1,5% en peso de litio. El soporte así impregnado se calentó durante 4 horas a 1.050°C, con lo cual se formó la espinela. Sobre este soporte con una superficie interior de 50m²/g. se aplicaron 0,5% en peso de paladio como descrito en el ejemplo 2.

20. La hidrogenación se efectuó en el mismo reactor y bajo las mismas condiciones descritas en el ejemplo 2. Se empleó una fracción de C₄ recién destilada que primeramente se había lavado a temperatura ambiente con solución al 10% de sosa caustica y a

25.

30.



continuación con agua. La fracción de C_4 , tenía la composición siguiente:

	Butanos	5,0% en peso
	Butenos	55,3% en peso
5.	1,3-butadieno	39,1% en peso
	etil acetileno	1.195 ppm.
	viníl acetileno	3.174 ppm.

El producto de hidrogenación contenía 140 ppm. de viníl acetileno y 200 ppm. de etil acetileno, la pérdida en butadieno ascendió al 2,8%

10.

- 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 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, bajo el número F 47.785 IVb/12 de 30 de Noviembre 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 por: "PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION SELECTIVA DE FRACCIONES DE C_4 "; caracterizándose por lo siguiente:

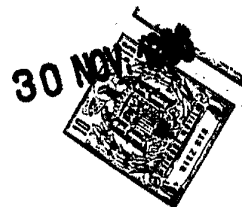
15.

20.

25.

30.

1ª.- Procedimiento para la hidrogenación selectiva de fracciones de C_4 , caracterizado porque comprende la hidrogenación de fracciones de C_4 en fase de riego a presión elevada en presencia de catali-



zadores de soporte de soporte de paladio fijamente dispuestos, estando dicho soporte del catalizador compuesto de un 20% de espinela de litio-aluminio.

5.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las C₄ acetilenos se hidrogenan selectivamente en fracciones de C₄ que contienen butadieno.

10.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el soporte contiene además óxido de aluminio.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado porque el soporte tiene superficies interiores de 1 hasta 100 m²/g.

15.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 4ª, caracterizado porque el contenido en paladio del catalizador asciende a 0,5 hasta 2% en peso.

20.

6ª.- "Procedimiento para la hidrogenación selectiva de fracciones de C₄"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola hoja.

Madrid,

30 NOV. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ AC BO Y MODET
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz