

413233

P.- 53.979

25



413233

7307-SP

F.C. 9-4-75

Int. Cl.: C 07C // C 07B

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

A nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 1144 East Market Street, Akron, Ohio,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCESO MEJORADO EN EL CUAL SE HIDROGENA CONTINUAMENTE CICLOPENTADIENO A CICLOPENTENO"

(Clase Internacional C07c)

413233

31 MAR 1954



Este invento se relaciona con un mejorado proceso para la hidrogenación de hidrocarburos. Específicamente, se relaciona con un mejorado proceso para la hidrogenación de ciclopentadieno en ciclopenteno.

5 La reducción selectiva de dienos en olefinas mediante el uso de paladio en un estalizador de alúmina es bien conocida en la literatura de las patentes y de procesamiento. La mayor parte de estas técnicas del arte anterior de hidrogenación se relaciona con dienos acíclicos tales como butadieno, isopreno y piperileno. 10 La reducción selectiva de ciclopentadieno en ciclopenteno usando catalizadores de níquel en presencia de varios compuestos también ha sido descrita en la literatura. Aunque se han reportado muchos procesos y catalizadores diferentes, el proceso más prometedor, práctico y eficiente es el basado en el paladio sobre catalizador de alúmina. 15

Normalmente, en la hidrogenación de hidrocarburos se emplea el método de lecho de "goteo". En el 20 método de lecho de goteo de hidrogenación, el hidrocarburo que ha de ser hidrogenado se deja escurrir del reactor a través del catalizador junto con el hidrógeno. La ventaja del método de lecho de goteo para la hidrogenación es que una delgada película de hidrocarburo circunda el catalizador, esta delgada película puede saturarse 25

413233

31



fácilmente con hidrógeno y, como resultado, es posible una máxima rata de hidrogenación del hidrocarburo. Hasta ahora, no ha habido ventaja en usar el lecho inundado y no ha habido una significativa diferencia en los resultados.

Es un objetivo de este invento proporcionar un mejorado proceso para la hidrogenación selectiva de ciclopentadieno en ciclopenteno utilizando un catalizador de paladio en alúmina. Es también un objetivo de este proceso de hidrogenación proporcionar una alta selectividad del producto deseado. Es también un objetivo de este invento proporcionar un novedoso método usado en la hidrogenación.

Por consiguiente, este invento es una mejora en el proceso en el cual se reduce continuamente ciclopentadieno en ciclopenteno haciendo pasar el hidrocarburo, junto con hidrógeno, sobre un catalizador que comprende paladio en alúmina, a temperaturas de entre -10° C. y 150° C. y presiones desde aproximadamente cero Kg/cm^2 hasta aproximadamente 70 Kg/cm^2 (presión relativa), siendo la mejora el hecho de que el reactor es inundado con el hidrocarburo de ciclopentadieno.

Usando el método empleado en este invento, es decir, el método de lecho "inundado", se agranda la reducción de selectividad de ciclopentadieno en ciclo-



5 penteno. En el método de lecho "inundado", se introduce el hidrocarburo a hidrogenarse en el reactor desde el fondo de manera que en realidad se inunde siempre el lecho catalizador con el hidrocarburo. Introduciendo en lo que se considera la parte del fondo del reactor, la carga alimenticia tiene que ascender a través del lecho catalizador y, de esta manera, debe inundar verdaderamente el reactor hasta que el nivel de carga alimenticia alcance la parte superior del reactor donde rebosa y pasa al aparato enfriador y parador. El tiempo que la carga alimenticia de ciclopentadieno está en el reactor junto con el hidrógeno y la turbulencia de la carga de alimentación es conducida a la mayor selectividad del ciclopentadieno en ciclopenteno. La mezcla necesaria del hidrocarburo cerca de la superficie del catalizador para proporcionar la reacción de hidrogenación toma lugar ayudada por el paso de un exceso de hidrógeno o por el rápido flujo del hidrocarburo hacia arriba a través del lecho catalizador.

10
15
20 Cuando se comparaba el método de hidrogenación de lecho de goteo con el método de hidrogenación de lecho inundado usando ciclopentadieno como el hidrocarburo a hidrogenarse, la selectividad en ciclopenteno era casi 4,5 veces mayor con el método de lecho inundado que con el método de lecho de goteo.

413233

31



Aunque se emplearon el hidrocarburo y el hidrógeno para proporcionar la mezcla necesaria para una eficiencia aumentada del proceso, debe ser obvio que puedan emplearse otros métodos de agitación y mezcla sin salirse del alcance de este invento. Estos métodos no quedan excluidos de este invento. Tales procesos pueden emplear reactores de vibración u otros métodos mezcladores.

El catalizador usado en el empleo de este invento comprende paladio en alúmina. El término "catalizador" como se usa en este invento, significa tanto el paladio como el soporte. El paladio puede oscilar entre aproximadamente 0,1 por ciento y aproximadamente 5,0 por ciento por peso del catalizador total. El rango preferido para el paladio es de entre aproximadamente 0,3 por ciento y aproximadamente 0,5 por ciento por peso basado en la eficiencia y el costo. Las óptimas condiciones para la hidrogenación varían con cada catalizador diferente usado en la hidrogenación. Aunque las condiciones óptimas pueden variar algo, se ha descubierto que mayores presiones, temperaturas inferiores y velocidad espacial por hora líquida superior (VEHL) favorecen mayores porcentajes de hidrogenación y mayor selectividad al hidrocarburo deseado.

Las presiones generalmente empleadas en es-

413233



te invento pueden oscilar entre aproximadamente cero y aproximadamente mil libras por pulgada cuadrada de presión relativa. Las temperaturas pueden oscilar entre aproximadamente -10° C. y aproximadamente 150° C. La velocidad espacial por hora líquida (VEHL), que se define como el volumen de carga alimenticia como líquido por volumen de catalizador total hecho pasar sobre o contactando el catalizador por hora, puede oscilar entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10.

10 La razón molar de hidrógeno a carga alimenticia de ciclopentadieno también puede variar con los cambios en las condiciones de hidrogenación operacionales tales como la presión, la temperatura y la velocidad espacial por hora líquida.

15 La razón molar de hidrógeno a carga alimenticia de ciclopentadieno puede oscilar entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 50. La razón molar preferida de hidrógeno a carga alimenticia de ciclopentadieno está entre aproximadamente 1 y aproximadamente 25.

20 Las condiciones operacionales precisas para la hidrogenación continua de ciclopentadieno empleando las técnicas usadas en este invento no pueden establecerse ya que la pureza del catalizador, el tamaño del reactor, la rata deseada y la selectividad de los productos deseados pueden variar. Como se establece previa-

25

27.3.73

413233

81



mente, se ha descubierto que presiones superiores, temperaturas inferiores y velocidad espacial por hora líquida superior (VEHL) favorecen una mayor conversión de hidrogenación y una mayor selectividad al producto deseado.

5

EJEMPLO I

Se hizo pasar ciclopentadieno fresco, a 25° C., a través de un reactor tubular de 10 mililitros lleno de cinco décimas por ciento de paladio en alumina de esferas de 1,98 mm. Se hizo pasar hidrógeno junto con ciclopentadieno a una razón predeterminada. La VEHL de la carga alimenticia de ciclopentadieno era uno, y la razón molar de hidrógeno a ciclopentadieno era 20.

Se recogieron los productos a intervalos elegidos en una trampa enfriada a -80° C. y se analizaron mediante cromatografía de gas. En la Tabla I se muestran los datos de la conversión y selectividad. También en la Tabla I están las condiciones y otros catalizadores usados.

27.3.73



31

413233

413233

T A B L A I

| | 10 Milli- litros catalizador | H ₂ Lb. Pulg ² | H ₂ / CPD | VEHL | Temp. °C. | Conv. % CPD | Selectividad % Ciclo- pentano Ciclo- pentano |
|----|--|---|-------------------------|-------------|----------------|----------------------|--|
| 5 | 2,0% Pd/Al ₂ O ₃ perlas de 3,1 mm | 500 | 20 | 1 | 25 | 82,0 | 97,0 1,0 |
| 10 | 0,5% Pd/Al ₂ O ₃ perlas de 3,1 mm | 400 | 1,5 | 4 | 20 | 90,0 | 86,0 6,5 |
| 15 | 0,5% Pd/Al ₂ O ₃ esferas de 1,98 mm | 100 100 400 () | 23 4,5 1,5 | 1 1 3 | 25 25 25 | 92,5 92,5 72,0 | 80,5 18,5 90 7 92,5 5 |
| 20 | 1,0% Pd/Al ₂ O ₃ perlas de 3,1 mm. | 200 | 3 | 2 | 25 | 80,0 | 92,6 1,2 |

27.3.73

413233

T A B L A

I

| | 10 Mili- litros catalizador | H ₂ Lb. Pulg ² | H ₂ / CPD | VEHL | Temp. °C. | Conv. % CPD |
|----|--|---|-------------------------|-------------|----------------|----------------------|
| 5 | | | | | | |
| 10 | 2,0% Pd/Al ₂ O ₃ perlas de 3,1 mm | 500 | 20 | 1 | 25 | 82,0 |
| 15 | 0,5% Pd/Al ₂ O ₃ perlas de 3,1 mm | 400 | 1,5 | 4 | 20 | 90,0 |
| 20 | 0,5% Pd/Al ₂ O ₃ esferas de 1,98 mm | 100 100 400 () | 23 4,5 1,5 | 1 1 3 | 25 20 25 | 92,5 92,5 72,0 |
| | 1,0% Pd/Al ₂ O ₃ perlas de 3,1 mm. | 200 | 3 | 2 | 25 | 80,0 |

27.3.73

31

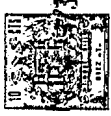


413233

| L A | I | | |
|-----|--------------|----------------|--|
| | Temp. °C. | Conv. % CPD | Selectividad % Ciclo- penteno Ciclo- pentano |
| | 25 | 82,0 | 97,0 1,0 |
| | 20 | 90,0 | 86,0 6,5 |
| | 25 | 92,5 | 80,5 18,5 |
| | 25 | 92,5 | 90 7 |
| | 25 | 72,0 | 92,5 5 |
| | 25 | 80,0 | 92,6 1,2 |

413233

31



413233

| Litros catalizador | H ₂ Ib. Pulg ² | H ₂ CPD | VEHL | Temp. °C. | Conv. % CPD | Selectividad % | | | |
|--------------------|---|--------------------|------|-----------|-------------|----------------|---------------|--|--|
| | | | | | | Ciclo-penteno | Ciclo-pentano | | |
| 10 | 500 | 20 | 1 | -5 | 85 | 90 | 6 | | |
| | 0,5% Pd/Al ₂ O ₃ esferas de 1,98 mm | | | | | | | | |
| | 400 | 1,5 | 5 | 20 | 90,0 | 91,8 | 7,7 | | |
| | 0,5% Pd/Al ₂ O ₃ esferas de 1,98 mm | | | | | | | | |
| | 400 | 1,5 | 3 | 25 | 72,0 | 92,5 | 3,6 | | |

5 (■) Lecho catalizador de 5 mililitros.

413233

| | 10 Milli- litros catalizador | H ₂ Lb.Pulg ² | H ₂ CPD | VEHL | Temp. °C. | Conv. % CPD |
|----|--|--|-----------------------|------|--------------|----------------|
| 5 | (■) Lecho catalizador de 5 mililitros. | | | | | |
| | 0,5% Pd/Al ₂ O ₃ esferas de 1,98 mm | 500 | 20 | 1 | -5 | 85 |
| 10 | 0,5% Pd/Al ₂ O ₃ esferas de 1,98 mm | 400 | 1,5 | 5 | 20 | 90,0 |
| | | 400 | 1,5 | 3 | 25 | 72,0 |

27.3.73

413233

31



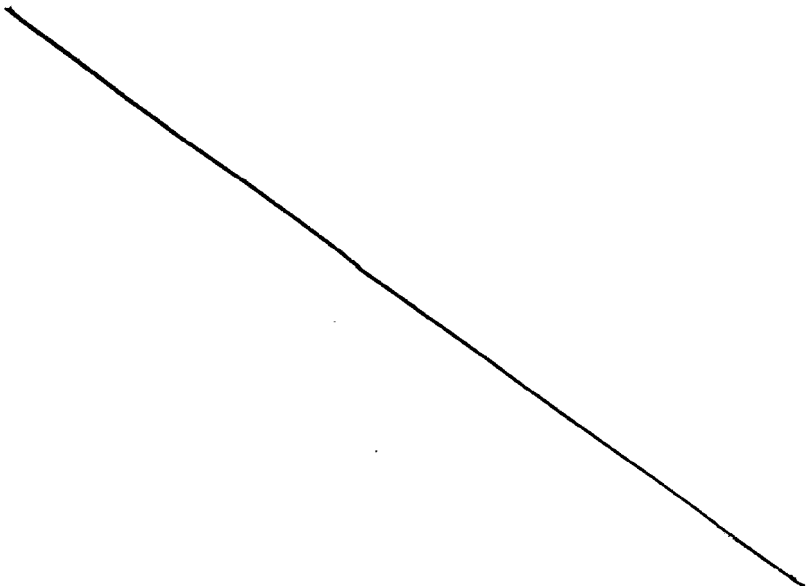
| Temp. °C. | Conv. % CPD | Selectividad % | |
|--------------|----------------|-------------------|-------------------|
| | | Ciclo- penteno | Ciclo- pentano |
| -5 | 85 | 90 | 6 |
| 20 | 90,0 | 91,8 | 7,7 |
| 25 | 72,0 | 92,5 | 3,6 |

413233

31



5 Como una ilustración de la ventaja del le-
cho de goteo para este hidrocarburo particular, la si-
guiente Tabla es una comparación de hidrogenación de le-
cho de goteo con hidrogenación con lecho inundado para
demostrar la mejora de la hidrogenación con lecho inun-
dado sobre las técnicas del arte anterior. Se establecen
estos resultados como comparaciones solamente y no han de
interpretarse como limitaciones establecidas. Estos da-
tos ilustran cómo los métodos utilizados en este invento
10 aumentan la selectividad al ciclopenteno de aproximada-
mente 4,5 veces.





413233 31

413233

T A B L A

D E

COMPARACION DE LECHO DE GOTEO

vs. LECHO INUNDADO

5

(Catalizador 0,5% - Pd/Al₂O₃ -

perlas de 3,17 mm)

| VEHL | Presión relativa (Kg/cm ²) | Temp. °C. | H ₂ /Ciclo- penta diene | % Conversion | % Selectividad de ciclopenteno |
|----------|--|--------------|--|-----------------|--------------------------------------|
| Goteo | 1 35 | 25 | 20 | 80 | 20 |
| Goteo | 1 7 | 75 | 20 | 73 | 20 |
| Inundado | 1 35 | 20 | 20 | 92 | 90 |
| Inundado | 1 35 | -5 | 20 | 90 | 92 |
| Inundado | 1 7 | -5 | 20 | 41 | 92 |

--- Presión relativa en Kg/cm²

413233

T A B L A

D

COMPARACION DE LECHO DE GOTEO

vs.

5

(Catalizador 0,5% - Pd/Al₂O₃ -

perl

10

VEHL

Presión
relativa
(Kg/cm²)

Temp.
°C.

H₂/
pent
dien

| | | | | |
|----------|---|----|----|----|
| Goteo | 1 | 35 | 25 | 20 |
| Goteo | 1 | 7 | 75 | 20 |
| Inundado | 1 | 35 | 20 | 20 |
| Inundado | 1 | 35 | -5 | 20 |
| Inundado | 1 | 7 | -5 | 20 |

⋮ - Presión relativa en Kg/cm²

27.3.73

413233 31 M



D E

EO

vs. LECHO INUNDADO

perlas de 3,17 mm)

| H ₂ / Ciclo- penta diene | % Conversión | % Selectividad de ciclopenteno |
|---|-----------------|--------------------------------------|
|---|-----------------|--------------------------------------|

| | | |
|----|----|----|
| 20 | 80 | 20 |
| 20 | 73 | 20 |
| 20 | 92 | 90 |
| 20 | 90 | 92 |
| 20 | 41 | 92 |

413233



5 Mientras se han mostrado modalidades representativas y detalles con el propósito de ilustrar el invento, quedará aparente a los expertos en este arte que se pueden hacer varios cambios y modificaciones en el invento sin apartarse del espíritu o alcance de la invención.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 5 de Mayo de 1972, bajo el Número 250.802, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un proceso mejorado en el cual se hidrogena continuamente ciclopentadieno a ciclopenteno haciendo pasar la carga alimenticia de hidrocarburos junto con hidrógeno, sobre un catalizador que comprende paladio en alúmina, a una temperatura de entre aproximadamente



413233

-10^o C. y aproximadamente 150^o C. y una presión de entre aproximadamente cero y aproximadamente 70 Kg/cm² (presión relativa), caracterizado porque la mejora comprende inundar el lecho catalizador con la carga alimenticia de ciclo-pentadieno.

5

2^a.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1^a, en el cual la velocidad espacial por hora líquida (VEHL) de la carga alimenticia es de entre aproximadamente .1 y aproximadamente 10.

10

3^a.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2^a, en el cual la velocidad espacial por hora líquida preferida (VEHL) de la carga alimenticia es de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 5.

15

4^a.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1^a, en el cual el paladio constituye entre 0,1 por ciento y aproximadamente 5,0 por ciento por peso del catalizador.

20

5^a.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3^a, en el cual la cantidad preferida de paladio constituye entre aproximadamente 0,3 por ciento y aproximadamente 0,75 por ciento por peso del catalizador.

25

6^a.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1^a, en el cual la razón molar de hidrógeno/ciclo-pentadieno es de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 50.

27.3.73

- 13 -

413233

25



7^a.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4^a, en el cual la razón molar preferida de hidrógeno a ciclopentadieno es de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 25.

5 8^a.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1^a, en el cual la presión relativa preferida en Kg/cm² oscila entre aproximadamente 24,5 y aproximadamente 42.

9^a.- Un proceso mejorado en el cual se hidrogena continuamente ciclopentadieno a ciclopenteno.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

25 AGO. 1973

Madrid,

P.A.

14.8.73-AVS.