

428724

P.- 58.139

Case 1584

27 AGO. 1974¹

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. C. 3/32; C. 3/34

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt, Prospect
Roads, Des Plaines, Illinois 60016,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO DE EXTRACCION DE IMPU-
REZAS AROMATICAS DE UN MATERIAL DE ALIMENTACION
PARAFINICO" (Clase Internacional C07c)

22.8.74

- 1 -

Esta invención se refiere a un procedimiento para eliminar impurezas aromáticas de parafinas, que comprende tratar dichas parafinas con hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un metal del Grupo VIII sobre un soporte de óxido inorgánico.

Hay una gran demanda de parafinas que estén sustancialmente exentas de compuestos aromáticos. Estas parafinas pueden oxidarse en presencia de óxido de boro dando rendimientos elevados de alcoholes secundarios. Pueden producirse diversas cetonas y ácidos carboxílicos oxidando las parafinas. Las parafinas exentas de compuestos aromáticos pueden usarse también para hacer velas, lápices grasos, tapones para botellas para ácidos, tapas protectoras para productos alimenticios, aislamiento eléctrico, y en otras muchas áreas, todas muy conocidas en la técnica.

A causa de la gran demanda de parafinas sustancialmente exentas de compuestos aromáticos, la técnica ha desarrollado modos de eliminar las impurezas aromáticas. Uno de los modos que se han desarrollado es tratar el material de carga parafínico con hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un soporte de óxido inorgánico con una dispersión uniforme de un metal del Grupo VIII. Este procedimiento no ha sido completamente satisfactorio, especialmente

cuando las concentraciones de compuestos aromáticos en el producto de parafina tienen que ser menores de aproximadamente 25 ppm en peso, ya que se necesitan cantidades excesivas de catalizador para permitir tal eliminación completa de compuestos aromáticos.

Otro método de eliminación de compuestos aromáticos conocido en la técnica es la eliminación de compuestos aromáticos con ácido sulfúrico, Este procedimiento se conoce quizás más propiamente como eliminación con oleum, por el ácido sulfúrico muy concentrado que se usa. Este procedimiento no es completamente satisfactorio por los peligros inherentes al ácido sulfúrico empleado, y por el problema de la eliminación de subproductos.

Se ha descubierto ahora un procedimiento, de modo inesperado, para aumentar de modo importante la eficiencia de la eliminación de compuestos aromáticos a partir de materiales de parafinas, usando hidrógeno en presencia de un catalizador. La invención se basa en el descubrimiento de que el uso de un catalizador de metal noble del Grupo VIII impregnado superficialmente da un aumento del doble o el triple en la actividad de eliminación de compuestos aromáticos.

De hecho, la técnica anterior estudia el uso de metales del Grupo VIII impregnados superficialmente sobre un soporte de óxido inorgánico para tratar una mezcla de C₄-acetileno, para producir compuestos más saturados. También se han usado catalizadores impregnados superficialmente para la oxidación de hidrocarburos no quemados que se encuentran en los gases de escape de motores. En la técnica anterior nunca se ha admitido el uso de un catalizador impregnado superficialmente para la eliminación de impurezas aromáticas de una corriente de alimentación de parafinas.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la eliminación de impurezas aromáticas de un material parafínico, tratando dicho material con hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un metal seleccionado del Grupo VIII del Sistema Periódico, sobre un soporte de óxido inorgánico, y recuperar como producto del procedimiento parafinas sustancialmente exentas de compuestos aromáticos, que comprende la mejora del empleo de un catalizador impregnado superficialmente.

Una realización específica de esta invención reside en un procedimiento para la elimi-

nación de impurezas aromáticas de un material de alimentación parafínico que hierve entre aproximadamente 206 y 287°C, obtenido de una separación con tamices moleculares, con un catalizador de platino sobre un soporte de alúmina, habiéndose impregnado dicho soporte con el platino metálico, bajo
5 una presión de hidrógeno de 69 at. absolutas, a 280°C y a una velocidad espacial horaria de líquido de 2,0.

10 La velocidad espacial horaria de líquido, VEHL, es el volumen por hora de líquido alimentado a 15°C por volumen de catalizador. La VEHL puede estar comprendida entre 0,1 y 10, según la intensidad requerida. Una baja VEHL da un tiempo largo de permanencia en el reactor y aumenta la eliminación de compuestos aromáticos, pero a expensas de
15 caudales reducidos y una menor capacidad de la instalación.

Las presiones en la zona de reacción
20 pueden estar comprendidas entre aproximadamente 7,5 y 275 at. absolutas. Las presiones de hidrógeno elevadas favorecen la eliminación de compuestos aromáticos. Puede haber presentes gases inertes, por ejemplo H₂, HC, o incluso hidrocarburos ligeros,
25 sin efecto perjudicial.

Otra variable de la zona de reacción es la proporción de hidrógeno a hidrocarburo. Se cree que la presencia de hidrógeno tiene un efecto beneficioso sobre el mantenimiento de la actividad del catalizador. La operación del procedimiento con proporciones muy bajas de hidrógeno a hidrocarburo, por ejemplo la operación con hidrógeno sólo ligeramente en exceso del requerido para la saturación de los compuestos aromáticos presentes, da como resultado probablemente la deposición de coque o carbono sobre el catalizador de alúmina. El mantenimiento de un exceso molar de hidrógeno en relación con los hidrocarburos minimiza las reacciones de formación de coque que pueden tener lugar. En los ejemplos que siguen se emplearon proporciones de hidrógeno a hidrocarburo de aproximadamente 10:1 (aproximadamente 900 volúmenes de H_2 a 1 at. absoluta por volumen de material de alimentación líquido a $15^\circ C$). La operación con incluso un orden de magnitud más o menos de hidrógeno, es decir 100:1 a 1:1, sería satisfactoria probablemente. No se prefiere la circulación de cantidades muy grandes de hidrógeno, por ejemplo una proporción molar de 100:1, porque se logra poco efecto beneficioso. Igualmente, la operación con proporciones muy bajas de

hidrógeno, por ejemplo de 1:1 ó menos, debe determinar un procedimiento utilizable, aunque puede acortarse la vida del catalizador.

5 Las temperaturas pueden estar comprendidas entre 200 y 500°C, pero preferiblemente son de aproximadamente 250 a 350°C en la zona de reacción. A temperaturas muy bajas de reacción transcurre demasiado lentamente. La operación a altas temperaturas no es deseable, porque entonces
10 la reacción se limita en su equilibrio, es decir se producen tantos compuestos aromáticos como los que se saturan. El quid de un procedimiento con éxito es la operación con un catalizador lo bastante activo a bajas temperaturas para permitir la obtención de un producto exento de compuestos aromá-
15 ticos, sin requerir cantidades excesivas de catalizador.

El catalizador comprende un metal seleccionado del Grupo VIII del Sistema periódico, sobre un soporte de óxido inorgánico. El metal se dispersa sobre la superficie exterior del soporte. En la Patente de los EE.UU. Nº 3.259.589 se describe una técnica adecuada de impregnación superficial. Puede usarse cualquier otro método de impregnación
20 superficial.
25

El soporte de óxido inorgánico puede transformarse en esferas, formas cuadradas, cilindros, formas ovaladas u otras formas, siempre que el soporte sea impregnado superficialmente. Los soportes de óxido inorgánico adecuados incluyen la alúmina, sílice, magnesia, óxido de fósforo, óxido de arsénico, óxido de torio, óxido de zirconio y óxido de telurio, o sus mezclas tales como alúmina-óxido de magnesio, sílice-óxido de arsénico, óxido de zirconio-óxido de torio, y soportes similares.

Los metales del Grupo VIII que han de usarse incluyen el hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. El metal del Grupo VIII, o la mezcla de metales del Grupo VIII, ha de constituir del 0,01 al 10 por ciento en peso del catalizador. Se prefieren el Pt y el Pd, y cuando se usan han de constituir del 0,05 al 5% en peso del catalizador.

Los materiales de alimentación de parafinas adecuados comprenden las parafinas normales, parafinas de cadena ramificada, y sus mezclas. Los intervalos adecuados de átomos de carbono de las parafinas incluyen C₃ a C₆, C₆ a C₉, C₉ a C₁₁, C₁₁ a C₁₄, y C₁₅ a C₁₈. El intervalo de ebullición del material de alimentación, por ejemplo aproxima-

damente 150 a 200°C, puede usarse también para especificar la alimentación.

El procedimiento de esta invención puede realizarse de cualquier manera adecuada, por ejemplo bien en operación continua y discontinua. En una operación discontinua, el material de alimentación se coloca en un recipiente adecuado con el catalizador impregnado superficialmente. Se añade hidrógeno y el recipiente se calienta. Los tiempos típicos de reacción son de 0,3 a 30 horas.

Se prefiere la operación continua, En esta operación, el material de alimentación se pone en contacto con un lecho de catalizador en interior de un recipiente de reacción. El lecho de catalizador es preferiblemente un lecho fijo, aunque también puede usarse un lecho móvil o fluidizado. La presión parcial de hidrógeno requerida se suministra por medio de hidrógeno a la zona de reacción. Típicamente se mezcla hidrógeno con el material de alimentación antes de entrar en la zona de reacción. El contacto de los reaccionantes con el catalizador puede ser en flujo concurrente, en contracorriente, o radial. Típicamente, el efluente del reactor se somete a cam-

bio de calor con el material de alimentación y el hidrógeno entrantes. El efluente del reactor resultante, parcialmente enfriado, puede enfriarse más e introducirse en un separador de vapor-
5 -líquido. En el separador de vapor-líquido puede recuperarse una corriente gaseosa de recirculación rica en hidrógeno, para su recirculación a la zona de reacción, y se descarga del separador, en forma líquida, una corriente de parafinas,
10 sustancialmente exenta de compuestos aromáticos. Puede usarse cualquier tipo conocido de diseño de reactor o de instalación de recuperación del producto. Estos detalles son muy conocidos en la técnica y no forman parte de la presente invención.
15 ción.

EJEMPLO I

Este ejemplo muestra cómo preparar un catalizador con una dispersión uniforme de metal. Se introducen aproximadamente 125 g. (250 cc)
20 de alúmina esférica en un secador giratorio con camisa de vapor de agua, juntamente con 175 cc de una disolución que contiene 0,937 g de Pt en forma de H_2PtCl_6 . Para asegurar la dispersión
25 uniforme del platino sobre la alúmina se añadió

HCl concentrado, equivalente a un 2% en peso del peso del soporte, a la disolución. El contenido fué aglomerado en frío durante 1/2 hora en el secador giratorio, y después se aplicó el vapor para
5 completar la impregnación y efectuar el secado inicial del catalizador. El catalizador se secó después en aire durante 1/2 hora a 110°C y después se calcinó en aire durante una hora a 525°C. El catalizador se purgó después con nitrógeno durante
10 15 minutos, y después se redujo en hidrógeno durante una hora a 566°C. Después, el catalizador se enfrió y se almacenó en una atmósfera de nitrógeno. Tenía 0,75% en peso de Pt.

15 EJEMPLO II

La técnica usada en la presente invención para fabricar catalizador impregnado superficialmente era idéntica al método de preparación del Ejemplo I, excepto en que no se añadió HCl con
20 centrado adicional a la disolución de impregnación. Así pues, en este método particular de preparación de catalizador, la impregnación superficial dependía únicamente de la presencia o ausencia de 2% en peso de HCl concentrado, basado en el peso de base del
25 catalizador, en la disolución de impregnación.

EJEMPLO III

En este ejemplo, un material de alimentación de parafinas, con un intervalo de ebullición de aproximadamente 206 a 287°C y un contenido de compuestos aromáticos de 1,5 % en volumen de líquido, ó LV%, se introdujo, a una VEHL de 1,0, en una zona de reacción que contenía un catalizador que comprendía 0,75% en peso de Pt dispersado uniformemente sobre alúmina. La temperatura de la zona de reacción era de aproximadamente 280°C y la presión de hidrógeno era de aproximadamente 70 at. absolutas. Se mantuvo una circulación de H₂ equivalente a 900 volúmenes de H₂ a 15°C y 1 at. absoluta por volumen de parafina a 15°C. Se analizó el producto de parafina y se encontró que contenía una concentración de impurezas aromáticas de 35,0 ppm. en peso.

Se efectuaron experimentos similares con el mismo material de alimentación y aparato de ensayo, usando un catalizador de alúmina que contenía 0,75% en peso de Pt. El efecto de la superficie sobre la impregnación uniforme a diversas condiciones de reacción se muestra en la tabla siguiente, que muestra los resultados de los ejemplos IV a VIII. Se da también el Ejemplo III como referencia.

Ejemplo	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VII</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>
Impregnación superficial	NO	SI	NO	SI	NO	SI
Presión de H ₂ , at	70	70	70	70	60	60
T, °C	280	280	260	260	260	260
Ppm de Ar. en producto	35	10,4	33,0	9,0	59,0	8,8

EJEMPLO IX

10 Un material de alimentación parafínico que hierve entre 150 y 200°C, con cantidades importantes de impurezas aromáticas, se carga en un autoclave que contiene un catalizador de paladio impregnado superficialmente sobre sílice. El autoclave se calienta a
15 150°C y se mantiene a una presión de hidrógeno de 100 at absolutas durante cinco horas. El producto se seca del autoclave y se encuentra que contiene menos com-
puestos aromáticos de los que habría presentes si se hubiera usado Pd impregnado uniformemente sobre síli-
20 ce.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 30 de Julio de 1973, bajo el número 383.754 (Parcial), se acoge a los beneficios del Artículo 51 del
25 vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5 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:

10 1ª.- Un procedimiento mejorado de extracción de impurezas aromáticas de un material de alimentación parafínico tratando dicho material de alimentación con hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un componente de metal del Grupo VIII y un soporte de óxido inorgánico, y recuperando como producto del proceso parafinas sustancialmente exentas de compuestos aromáticos, en el que la mejora comprende usar un catalizador impregnado superficialmente.

15 2ª.- Un procedimiento mejorado según la reivindicación 1ª, en el que las condiciones de reacción incluyen una temperatura de 200 a 500°C, una presión de hidrógeno de 20 7,5 a 275 at absolutas, una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de 1:1 a 100:1, y una VEH de 0,1 a 10.

25 3ª.- Un procedimiento mejorado según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que el componente de metal del Grupo VIII impregnado superficialmente se selecciona del grupo de platino y paladio.

4ª.- Un procedimiento mejorado según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el soporte de óxido inorgánico del catalizador impregnado superficialmente se selecciona del grupo de alúmina y sílice.

5

5ª.- Un procedimiento mejorado según la reivindicación 1ª, en el que dicho soporte de óxido inorgánico es alúmina, dicho metal del Grupo VIII es platino y dicha impregnación superficial se lleva a cabo utilizando una solución de impregnación sustancialmente exenta de ácido en exceso.

10

6ª.- Un procedimiento mejorado de extracción de impurezas aromáticas de un material de alimentación parafínico.

15

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

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

Madrid, 25 JUN 1976

P.A.

Oscar de Elzaburu

Per Vider.

