

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 003**

51 Int. Cl.:

B01J 25/02 (2006.01)
C07C 7/167 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
C10G 15/08 (2006.01)
C10G 45/36 (2006.01)
C10G 45/40 (2006.01)
C07C 11/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2010 E 10153683 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2223988**

54 Título: **Purificación de una fracción aromática que contiene acetilenos por hidrogenación selectiva de los acetilenos**

30 Prioridad:

17.02.2009 EP 09153049

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.03.2016

73 Titular/es:

**ISP MARL GMBH (100.0%)
Paul-Baumann-Strasse 1
45772 Marl, DE**

72 Inventor/es:

**PEUCKERT, CORNELIUS;
LAMBERND, CHRISTIAN;
NIGGENMEYER, ULRICH y
KÖSTER, KLAUS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 564 003 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Purificación de una fracción aromática que contiene acetilenos por hidrogenación selectiva de los acetilenos

5 Se produce acetileno, entre otros procedimientos, en procedimientos de craqueo de hidrocarburos, tales como el procedimiento de oxidación parcial (empresa BASF) y el procedimiento de arco eléctrico (empresa ISP). Estos procedimientos de temperatura alta no son muy selectivos y dan como resultado una amplia variedad de subproductos. Además de hidrógeno y hollín, se forma una amplia variedad de hidrocarburos tales como aromáticos, acetilenos superiores, alquenos, y alcanos, de los que la fracción aromática es de especial interés comercial como
10 materia prima para gasolina o procedimientos químicos.

El gas de craqueo que resulta del procedimiento de arco se separa en un procedimiento de separación de varias etapas usando diferentes líquidos de absorción para la separación selectiva de diferentes fracciones de hidrocarburo. En el procedimiento de separación de Linde, los hidrocarburos C5-C6 se absorben en metanol frío y se
15 separan como una fracción orgánica que contiene una alta proporción de benceno y otros compuestos aromáticos (benceno de petróleo). Este benceno de petróleo contiene menos de un 20 %, normalmente hasta un 15 % de acetilenos superiores. Ejemplos de estos acetilenos superiores son vinilacetileno, diacetileno, metildiacetileno, vinildiacetileno, y fenilacetileno. Los acetilenos superiores tienden a polimerizar, en particular a temperaturas más altas ($> 40^{\circ}\text{C}$) formando polímeros altamente reactivos o, en forma diluida, mezclas altamente viscosas, apenas
20 bombeable. Este efecto requiere, por un lado, limpieza regular, costosa y prolongada del equipo y, por otro lado, evita un uso químico adicional del benceno en bruto distinto de incineración debido a su reacción de polimerización incontrolada.

Aunque la hidrogenación selectiva de acetilenos en hidrocarburos insaturados con catalizadores de Pd es bien conocida en la técnica y de uso extendido en la industria, la hidrogenación por medio de catalizadores de Ni también
25 da lugar a la hidrogenación de enlaces -C=C- , de modo que finalmente se obtienen enlaces C-C, y también se hidrogenarán los anillos aromáticos. Para lograr tasas de conversión económicas, la temperatura de hidrogenación debe ser superior a 50°C a una presión de hidrógeno $> 10\text{ bar}$ ($1 \times 10^6\text{ Pa}$). En estas condiciones, los acetilenos superiores en la mezcla de benceno de petróleo descrita ya comienzan a polimerizar.

30 El documento US-A-2006/173224 se refiere a un procedimiento para la hidrogenación selectiva de acetilenos y dienos en una corriente de hidrocarburos mezclados a olefinas usando, por ejemplo, un catalizador que comprende níquel. La corriente de hidrocarburos mezclados puede comprender benceno o tolueno

35 El documento US-A-2004/176651 se refiere a la preparación de catalizadores novedosos que comprenden níquel o platino para hidrogenación selectiva de una materia prima que comprende alcadienos o alquinos con alta selectividad de ganancia de olefina y baja selectividad a saturados. Se mencionan benceno y tolueno como posibles componentes de la materia prima.

40 El documento US-A-2002/004622 se refiere a un procedimiento para hidrogenación selectiva de acetilenos y diolefinas en una planta de producción de olefina a monoolefinas. Ejemplos de catalizadores son, por ejemplo, catalizadores que comprenden arseniuro de paladio y níquel. Se enumeran benceno y tolueno como posibles componentes de la corriente de alimentación de la planta de olefina.

45 El documento US-A-6747181 se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de fenilacetileno en un medio que contiene estireno con la ayuda de un catalizador de níquel soportado para mantener el contenido de fenilacetileno en el medio que contiene estireno lo más bajo posible.

50 El documento GB-A-2053959 describe un procedimiento de hidrogenación selectiva de un corte de hidrocarburo aromático que comprende al menos un 70 % en peso de hidrocarburos aromáticos y menos de un 5 % en peso de hidrocarburos monoolefínicos, poliolefínicos y acetilénicos con un catalizador de paladio soportado a una temperatura en el intervalo de 100 a 350°C .

55 Un objetivo de la presente invención, por lo tanto, era el de proporcionar un procedimiento con el que una fracción aromática que contiene acetilenos pueda purificarse retirando los acetilenos de tal forma que los aromáticos esencialmente no se hidrogenen y esencialmente no suceda polimerización de los acetilenos, de modo que la fracción aromática purificada pueda usarse como material de partida adecuado para aplicaciones químicas o industriales.

60 El níquel y el paladio son catalizadores bien conocidos para hidrogenación de benceno y otros hidrocarburos aromáticos. El cometido era el de encontrar un procedimiento en el que el benceno y otros hidrocarburos aromáticos permanezcan estables, y se hidrogenen los acetilenos y olefinas.

65 Sorprendentemente, se descubrió que la mezcla de benceno de petróleo descrita, se puede convertir en benceno en bruto para aplicaciones industriales o químicas por hidrogenación selectiva en condiciones moderadas tanto con

catalizadores de Ni, en particular níquel Raney, como con catalizadores de Pd, siendo preferidos los catalizadores de Ni.

En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para la purificación de una fracción aromática que contiene acetilenos como impurezas por hidrogenación selectiva de la acetilenos sin hidrogenación de la fracción aromática, es decir, sin hidrogenación de los enlaces del anillo aromático, por medio de un catalizador que contiene níquel o paladio a una temperatura de no más de aproximadamente 60 °C. El procedimiento de la invención es como se define en la reivindicación 1.

La fracción o corriente aromática es una mezcla que comprende uno o más hidrocarburos aromáticos. Hidrocarburos aromáticos preferidos son compuestos aromáticos mononucleares, es decir, benceno y derivados de benceno, en particular benceno sustituido con uno, dos o más grupos alquilo y/o alqueno. Los hidrocarburos aromáticos comprenden preferentemente de 6 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de los hidrocarburos aromáticos son benceno, tolueno, xilenos incluyendo o-xileno, m-xileno y p-xileno, y etilbenceno. La fracción aromática comprende benceno, tolueno o una mezcla de los mismos.

El procedimiento de la presente invención es apropiado para una fracción o corriente aromática que representa o que se basa en un producto o subproducto de un procedimiento de fabricación y contiene compuestos aromáticos y acetilenos. El procedimiento de la invención es particularmente adecuado para una fracción o corriente aromática que representa o se basa en un subproducto de un procedimiento de fabricación de acetileno, tal como un procedimiento de craqueo de hidrocarburos. El procedimiento de fabricación de acetileno puede, por ejemplo, ser un procedimiento de oxidación parcial o un procedimiento de arco eléctrico o cualquier otro procedimiento adecuado para la producción de acetileno.

Como se ha mencionado anteriormente, muchos procedimientos de fabricación de acetileno dan como resultado una amplia variedad de hidrocarburos como subproductos tales como aromáticos, acetilenos superiores, alquenos y alcanos, de modo que se requiere un procedimiento de separación más o menos complejo. En general, se obtiene una fracción aromática que incluye acetilenos superiores a partir de estos procedimientos de separación como un subproducto que es adecuado como material de partida para el procedimiento de la presente invención.

Por ejemplo, se obtiene un subproducto particularmente adecuado, a saber, una fracción aromática, como material de partida para el procedimiento de la presente invención cuando el gas de craqueo que resulta de una producción de acetileno por un procedimiento de arco se separa en un procedimiento de separación de varias etapas usando diferentes líquidos de absorción para la separación selectiva de diferentes fracciones de hidrocarburo. Por tanto, en el procedimiento de separación de Linde los hidrocarburos C5-C6 se absorben en metanol frío y se separan, dando como resultado una fracción orgánica que contiene grandes cantidades de benceno y/o tolueno y opcionalmente otros aromáticos (denominados "benceno de petróleo"). Este benceno de petróleo contiene menos de un 20 % en peso y normalmente hasta un 15 % en peso de acetilenos superiores. Ejemplos de estos acetilenos superiores son vinilacetileno, diacetileno, metildiaceetileno, vinildiaceetileno, y fenilacetileno. En general, el contenido de compuestos aromáticos en dicha fracción aromática (benceno de petróleo) está en un intervalo de aproximadamente un 5 a un 50 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 10 hasta un 45 % en peso y más preferentemente de un 20 a un 40 % en peso. El benceno de petróleo puede comprender otros compuestos orgánicos y/o disolventes como se analiza a continuación. Este benceno de petróleo es particularmente adecuado como material de partida para el procedimiento de la presente invención. Opcionalmente, se añade un disolvente como se analiza a continuación al benceno de petróleo antes de la hidrogenación.

Aunque la subproducto de producción de acetileno analizado anteriormente es una base preferida para la fracción o corriente aromática que se va a tratar de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, otras fracciones o corrientes aromáticas que incluyen acetilenos de otro origen son adecuados para el procedimiento de la invención también. Puesto que la fracción o corriente aromática usada como material de partida para el procedimiento de la invención normalmente es un subproducto o producto de procedimientos de fabricación que no son muy selectivos, la fracción o corriente aromática puede comprender una mezcla de diferentes compuestos con respecto a los hidrocarburos aromáticos y la acetilenos y también con respecto a otros compuestos de naturaleza química diferente que se pueden incluir, en general en cantidades menores.

La fracción o corriente aromática que contiene acetilenos puede comprender opcionalmente un disolvente o una mezcla de diferentes disolventes, y en un modo de realización preferido, la fracción o corriente aromática que contiene acetilenos comprende un disolvente o una mezcla de diferentes disolventes. En función de las condiciones que se emplean en la etapa de separación del procedimiento de fabricación, en particular, en el procedimiento de fabricación de acetileno, con el fin de obtener una fracción o corriente aromática que incluye acetilenos como impurezas, esta fracción o corriente aromática obtenida como un subproducto puede o no comprender un disolvente o una mezcla de disolventes. Puede introducirse un disolvente durante el procedimiento de separación en la fracción o corriente aromática, por ejemplo, como un extractante. Dicho subproducto, se incluya o no un disolvente o una mezcla de disolventes, se puede usar tal cual como la fracción o corriente aromática que purificarse de acuerdo con la presente invención. De forma alternativa, puede añadirse un disolvente o una mezcla de disolventes al

subproducto obtenido antes de que la fracción o corriente aromática se hidrogene selectivamente de acuerdo con el procedimiento de la invención.

Se puede usar cualquier disolvente adecuado conocido por los expertos en la técnica como el disolvente incluido en la fracción o corriente aromática. Ejemplos de disolventes adecuados son hidrocarburos, por ejemplo, octano y hexano, agua, alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol y n-butanol e isómeros de los mismos, y mezclas de los mismos. Disolventes preferidos son alcoholes, en particular metanol, y etanol, y mezclas de metanol y agua o etanol y agua. Mezclas de metanol/agua y etanol/agua usadas como disolvente preferentemente tienen un contenido en agua en el intervalo de un 5 a un 20 % en peso basado en el peso total de la mezcla.

También pueden usarse hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xilenos como disolventes. Contrariamente a las hidrocarburos aromáticos contaminados con acetilenos contenidos en la fracción o corriente aromática que se va a purificar, la hidrocarburos aromáticos añadidos como disolvente son productos relativamente puros, en particular no comprenden acetilenos como impurezas, pero, por supuesto, después de la adición de un disolvente de hidrocarburo aromático, los hidrocarburos aromáticos derivados de la fracción o corriente aromática contaminada y la hidrocarburos aromáticos derivados del disolvente no se puede distinguir entre sí, excepto para el caso en el que el hidrocarburo aromático "contaminada" y el disolvente de hidrocarburo aromático son diferentes entre sí.

Una ventaja del uso de disolventes aromáticos puede ser que el producto obtenido en el procedimiento de purificación de la invención se puede usar tal cual sin la necesidad de separación posterior del disolvente. Una desventaja puede ser que también una parte del disolvente se hidrogenará y aún permanecerán residuos de acetilenos después del procesamiento de acuerdo con la presente invención de modo que también el disolvente "puro" queda contaminado.

En general, un propósito principal del disolvente, si se usa, es la dilución de la fracción o corriente aromática que se usa como alimentación para hidrogenación selectiva en el procedimiento de la presente invención. El disolvente también pueden servir para controlar mejor el calor de reacción generado. En particular, se prefiere que la concentración de los acetilenos en la fracción o corriente aromática que va a hidrogenarse selectivamente de acuerdo con el procedimiento de la invención no sea demasiado alta como se explicará más adelante en detalle. Además, el disolvente puede soportar o potenciar la actividad y/o selectividad del catalizador que se va a usar. A este respecto, la selección del disolvente también puede depender del sistema catalizador usado. Esta relación es conocida para los expertos en la técnica que serán capaces de escoger una combinación apropiada de disolventes y catalizadores, en caso necesario.

La fracción o corriente aromática que se va a tratar contiene uno o más acetilenos como impurezas. Los acetilenos incluyen acetileno y derivados de acetileno. En particular, la acetilenos incluyen o consisten en acetilenos superiores, es decir, acetilenos que comprenden más de 2 átomos de carbono, preferentemente que comprenden al menos 4 átomos de carbono. Los acetilenos comprenden o consisten en, por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en acetilenos sustituido, diacetileno y diacetilenos sustituidos. Los acetilenos y diacetilenos sustituidos pueden comprender acetileno o diacetileno sustituido con uno o más grupos seleccionados de alquilo, por ejemplo, alquilo C_{1-4} tal como metilo y etilo, alquilo sustituido con uno o más arilos tal como bencilo, alquenilo, por ejemplo alquilo C_{2-4} tal como vinilo y alilo, y arilo que puede estar sustituido con grupos alquilo, por ejemplo, metilo, tal como fenilo o toliilo. Ejemplos de acetilenos superiores son vinilacetileno, diacetileno, metildiaceitleno, vinildiaceitleno, y fenilacetileno o mezclas de los mismos. Estos acetilenos superiores son subproductos comunes de la producción de acetileno.

Además, la fracción o corriente aromática puede contener otros subproductos como impurezas tales como alquenos, alcanos o cicloalcanos en cantidades menores. Ejemplos son propano, butanos, ciclopentanos u olefinas tales como propeno y butanos.

La cantidad de acetilenos en la fracción o corriente aromática puede variar dentro de intervalos amplios. Sin embargo, si la cantidad de acetilenos es de más de un 20 % en peso, suelen producirse reacciones de polimerización de acetilenos a un grado significativo que perturba el procedimiento de purificación. La cantidad de acetilenos en la fracción o corriente aromática que va a hidrogenarse selectivamente en el procedimiento de la presente invención es de más de un 5 % en peso o más de un 10 % en peso, basado en el peso total de la fracción o corriente aromática que se va a hidrogenar selectivamente en el procedimiento de la invención. Además, la cantidad de acetilenos en la fracción o corriente aromática que va a hidrogenarse selectivamente en el procedimiento de la invención es de menos de aproximadamente un 20 % en peso, y preferentemente de menos de aproximadamente un 15 % en peso, basado en el peso total de la fracción o corriente aromática que se va a hidrogenar selectivamente en el procedimiento de la invención. Por tanto, la cantidad de acetilenos en la fracción o corriente aromática está preferentemente en el intervalo de un 10 a un 15 % en peso, basado en el peso total de la fracción o corriente aromática que se va a hidrogenar selectivamente en el procedimiento de la invención.

Si la fracción o corriente aromática que se obtiene como subproducto de un procedimiento de fabricación de acetileno comprende cantidades relativamente altas de acetilenos, puede ser apropiado añadir un disolvente a la

fracción o corriente antes de la hidrogenación selectiva para disminuir la concentración de acetilenos en la fracción o corriente aromática que se va a hidrogenar selectivamente, de modo que la concentración de acetilenos esté dentro de los intervalos mencionados anteriormente.

Al diluir la fracción o corriente aromática del material de partida tal como el benceno de petróleo añadiendo un disolvente, puede ajustarse la concentración de los acetilenos en la fracción o corriente aromática a los intervalos preferidos. Por ejemplo, puede añadirse opcionalmente un disolvente al material de partida de modo que el contenido de disolvente en la fracción aromática que se va a hidrogenar selectivamente en el procedimiento de la invención sea del 0 a aproximadamente un 85 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 55 a aproximadamente un 80 % en peso, basado en la fracción o corriente aromática que se va a hidrogenar. Disolventes adecuados son los analizados anteriormente.

La cantidad de hidrocarburos aromáticos en la fracción o corriente aromática puede variar dentro de intervalos amplios. En general, la cantidad de hidrocarburos aromáticos en la fracción o corriente aromática que se va a hidrogenar selectivamente por el procedimiento de la invención es de al menos aproximadamente un 5 % en peso y más preferentemente de al menos aproximadamente un 10 % en peso, basado en el peso total de la fracción o corriente aromática que se va a hidrogenar selectivamente por el procedimiento de la invención. Como se ha destacado anteriormente, la cantidad de hidrocarburos aromáticos también incluye los hidrocarburos aromáticos añadidos como disolvente, si se usan. La cantidad de los hidrocarburos aromáticos puede variar considerablemente dependiendo del tipo de disolvente usado. La cantidad de los hidrocarburos aromáticos, excluyendo disolventes aromáticos opcionalmente añadidos, puede ser de menos de aproximadamente un 30 % en peso, preferentemente de menos de aproximadamente un 20 % en peso, basado en el peso total de la fracción o corriente aromática que se va a hidrogenar selectivamente en el procedimiento de la invención.

La cantidad de compuestos no aromáticos de olefina depende de los procedimientos a partir de los cuales deriva la fracción o corriente aromática, pero preferentemente es de menos de un 5 % en peso y normalmente significativamente de menos de un 5 % en peso, por ejemplo menos de un 3 % en peso, basado en el peso total de la fracción o corriente aromática que se va a hidrogenar selectivamente en el procedimiento de la invención. La cantidad total de compuestos aromáticos de olefina tales como estireno es preferentemente de menos de un 7 % en peso, más preferentemente de menos de un 5 % en peso, basado en el peso total de la fracción o corriente aromática que se va a hidrogenar selectivamente en el procedimiento de la invención.

La fracción o corriente aromática que contiene acetilenos como impurezas se somete a una hidrogenación selectiva de la acetilenos por medio de un catalizador que contiene al menos uno de níquel y paladio a una temperatura de no más de aproximadamente 60 °C. la hidrogenación es selectiva porque los triples enlaces de acetileno se hidrogenan esencialmente en enlaces sencillos o se hidrogenan a un grado tal que sólo permanecen cantidades menores de enlaces acetilénicos u olefínicos, a saber menos de un 0,35, preferentemente menos de un 0,15 y más preferentemente menos de un 0,1 % en peso de acetilenos y olefinas, basado en el producto obtenido después de la hidrogenación selectiva, mientras que los hidrocarburos aromáticos no se hidrogenan o se hidrogenan a un grado tal que, por ejemplo, no más de un 5 % en peso, preferentemente menos de un 1 % de los hidrocarburos aromáticos contenidos en la alimentación de partida se hidrogenan con respecto a los enlaces del anillo aromático. Preferentemente, esencialmente todos o todos los triples enlaces se convierten en enlaces sencillos, es decir, si hay sólo cantidades traza, por ejemplo menos de un 0,05 % en peso de acetilenos y olefinas, contenidas en el producto obtenido después de la hidrogenación selectiva. Preferentemente, los hidrocarburos aromáticos no se hidrogenan o no esencialmente con respecto a los enlaces del anillo aromático, es decir, si sólo se hidrogenan cantidades traza, por ejemplo, no más de un 0,35 % de los hidrocarburos aromáticos contenidos en la alimentación de partida, con respecto a los enlaces del anillo aromático. En otras palabras, la hidrogenación selectiva de los triples enlaces de acetileno en enlaces sencillos es casi cuantitativa, por ejemplo, de al menos un 98 % al 100 % de los triples enlaces de acetileno se convierten en enlaces sencillos, mientras que los anillos aromáticos de los hidrocarburos aromáticos no se hidrogenan, por ejemplo, un 0,35 % en peso o menos de la hidrocarburos aromáticos contenidos en la fracción aromática se hidrogenan con respecto a los enlaces del anillo aromático.

Como catalizador que contiene al menos uno de níquel y paladio, puede usarse cualquier catalizador de hidrogenación conocido, siendo preferidos catalizadores que contienen níquel. Dichos catalizadores están disponibles en el mercado. El catalizador comprende preferentemente al menos uno de níquel en forma metálica y paladio en forma metálica. El catalizador puede ser un catalizador soportado o un catalizador no soportado. El catalizador en general es sólido y un catalizador heterogéneo. El catalizador no soportado puede estar, por ejemplo, en forma de un polvo, negro metálico (polvo finamente dividido), esponja, o tela metálica. El material de soporte usado para el catalizador soportado puede ser cualquier material conocido para este propósito por los expertos en la técnica. Ejemplos de materiales de soporte adecuados son carbón activado, alúminas incluyendo alúminas activadas, sílice incluyendo sílice activado, gel de sílice, silicatos, zeolita, carbonato de calcio, sulfato de bario, y magnesita.

El catalizador se puede modificar por procedimientos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, tales como inhibición parcial por veneno de catalizador, aleación con metales activos o inactivos y adición de óxido que contiene activadores o inhibidores. La preparación de catalizadores soportados y no soportados que contienen Ni o

Pd y la modificación opcional de los mismos es bien conocido en la técnica y puede encontrarse una visión de conjunto general, por ejemplo, en Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4 edición, vol. 13, Verlag Chemie, pág. 135 a 141 y pág. 517 a 566. Normalmente no es favorable un dopaje del catalizador, en particular el catalizador de Ni. Se prefiere que el catalizador, en particular el catalizador de Ni, no esté inactivado, es decir, se usa preferentemente un catalizador no modificado o dopado para su inactivación, por ejemplo, con S, Se, Te o compuestos de los mismos.

El catalizador empleado en la presente invención se selecciona de níquel Raney, níquel soportado y Pd soportado en el que se prefiere níquel Raney y níquel soportado. El material de soporte sobre el cual está soportado el níquel o paladio puede ser, por ejemplo, carbón activado, alúminas incluyendo alúminas activadas, sílice incluyendo sílice activado, gel de sílice, silicatos, zeolita, carbonato de calcio, sulfato de bario, y magnesita. Ejemplos favorables de catalizadores son Ni soportado/alúmina, Pd/alúmina y Pd/carbón activado.

La cantidad del catalizador añadida a la fracción o corriente aromática que se va a hidrogenar puede variar dentro de intervalos amplios y depende del tipo de catalizador, la composición específica de la fracción y corrientes y las condiciones seleccionadas para el procedimiento de hidrogenación. La concentración de catalizador es, por ejemplo, de aproximadamente un 0,01 % en peso o más, preferentemente de aproximadamente un 0,05 % en peso o más y de aproximadamente un 10 % en peso o menos, preferentemente de aproximadamente un 5 % en peso o menos, basado en el peso total de la fracción o corriente aromática en el volumen de reacción.

La hidrogenación selectiva de los acetilenos en la fracción o corriente aromática por medio del catalizador que contiene al menos uno de Ni y Pd se puede realizar de una manera discontinua o continua. La hidrogenación selectiva preferentemente se realiza como un procedimiento continuo. En general, el procedimiento es una hidrogenación en fase líquida. Por hidrogenación selectiva, en general se introduce hidrógeno en un reactor en el que está presente la fracción o corriente aromática y en contacto con el catalizador, forzando gas hidrógeno en el reactor para lograr una presión de hidrógeno determinada, como se conoce en la técnica.

El reactor puede ser cualquier reactor adecuado conocido en general en el campo de hidrogenación. Ejemplos de tipos de reactor son tanque agitado, reactor tubular, cascada de depósitos con agitador, columna de burbujas y lecho fluidizado. La hidrogenación catalítica preferentemente se realiza en un reactor de lecho fijo o en suspensión, más preferentemente en suspensión. Reactores de lodos adecuados para hidrogenación en suspensión son tanques agitados o cascadas de tanques agitados, columnas de burbujas y reactores de lecho fluidizado. La hidrogenación selectiva se efectúa más preferentemente en suspensión en un reactor de bucle. El procedimiento de la invención es preferentemente una hidrogenación catalítica en suspensión usando níquel Raney como catalizador. También es posible catálisis en lecho fijo para el cual se emplea níquel soportado tal como níquel soportado sobre alúmina. Un hidrogenación catalítica con níquel Raney en suspensión, en la que la fracción aromática comprende metanol como disolvente es la más preferida.

La hidrogenación selectiva se realiza a una temperatura de no más de aproximadamente 60 °C. La temperatura de hidrogenación es preferentemente de menos de aproximadamente 55 °C, preferentemente de menos de aproximadamente 50 °C, y más preferentemente de menos de aproximadamente 45 °C. Como se muestra en los ejemplos, se descubrió que los acetilenos superiores pueden incluso hidrogenarse selectivamente a temperaturas inusualmente bajas de menos de aproximadamente 40 °C o incluso de menos de aproximadamente 35 °C.

La presión de hidrógeno usada puede variar dependiendo de los otros parámetros tales como la temperatura, tipo de catalizador, tiempo de reacción etc., pero la presión de hidrógeno es de no más de aproximadamente 50 bar (5×10^6 Pa), preferentemente de no más de aproximadamente 30 bar (3×10^6 Pa), y más preferentemente de no más de aproximadamente 20 bar (2×10^6 Pa).

El tiempo de reacción usado puede variar dependiendo de los otros parámetros tales como la temperatura, presión, tipo de catalizador etc., pero el tiempo de reacción de la hidrogenación es, en general, de no es más de aproximadamente 300 min, preferentemente de no más de aproximadamente 120 min y más preferentemente de no más de aproximadamente 90 min. En modos preferidos de realización, la reacción se completa después del tiempo de reacción, es decir, la composición de la mezcla de reacción permanece esencialmente constante cuando ha transcurrido el tiempo de reacción dado anteriormente.

Considerando lo anterior, los resultados de la hidrogenación selectiva se pueden optimizar si se satisface al menos una, preferentemente dos o más, y más preferentemente todas las siguientes condiciones para la hidrogenación:

Concentración de catalizador:	0,01 - 10 % en peso
Temperatura:	≤ 60 °C; preferentemente ≤ 50 °C
Presión de hidrógeno:	≤ 50 bar (5×10^6 Pa)
Tiempo de reacción:	≤ 300 min; preferentemente ≤ 120 min
Acetilenos en la alimentación:	≤ 20 % en peso; preferentemente < 15 % en peso

La presente invención también prevé el reciclaje de una parte del producto o todo el producto obtenido por la hidrogenación selectiva de acuerdo con la presente invención. Por tanto, la fracción o corriente aromática se puede someter a la hidrogenación selectiva de acuerdo con el procedimiento de purificación dos o más veces. Una parte del producto obtenido por la hidrogenación selectiva de acuerdo con la presente invención también se pueden añadir a una fracción o corriente aromática aún no tratada de modo que la fracción o corriente aromática no tratada se "diluya" con respecto a la concentración de acetilenos antes de que se someta a la hidrogenación selectiva. Por supuesto, el reciclaje de parte del producto obtenido por la hidrogenación selectiva en la alimentación de partida para hidrogenación selectiva se puede llevar a cabo en una manera continua.

La hidrogenación de la fracción aromática de acuerdo con la presente invención da como resultado una hidrogenación sorprendentemente selectiva de la acetilenos en la fracción o corriente. Los triples enlaces de acetileno se hidrogenan casi completamente en enlaces sencillos, no se encuentran acetilenos y olefinas o solamente trazas de los mismos en el producto. Se hidrogena sólo muy poco de los compuestos aromáticos en la fracción o corriente o no se hidrogenan en absoluto los compuestos aromáticos. Las reacciones de polimerización de la acetilenos no están determinadas.

Por tanto, el procedimiento de la invención es adecuado para purificar alimentaciones de material aromático a partir de acetilenos de modo que la alimentación purificada se puede usar, por ejemplo, como materia prima para gasolina u otros procedimientos químicos. Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención, pero no a limitarla de ningún modo. Los porcentajes dados son en peso a menos que se indique de otro modo.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se hidrogena una mezcla que comprende un 9 % de benceno, 4,5 % de tolueno y 12 % de acetilenos superiores en metanol como disolvente con Ni/Al₂O₃ como catalizador en un lecho fijo a una presión de 15 bar ($1,5 \times 10^6$ Pa) y una temperatura de 30 °C. Después de 2 horas no se pueden encontrar acetilenos ni olefinas. No se hidrogenan el benceno ni el tolueno.

Ejemplo 2

Se hidrogena una mezcla que comprende un 9 % de benceno, 4,5 % de tolueno y 12 % de acetilenos superiores en metanol con un 11 % de agua como disolvente con Ni/Al₂O₃ como catalizador en una suspensión espesa a una presión de 10 bar (1×10^6 Pa) y una temperatura de 60 °C. Después de 35 min no se pueden encontrar acetilenos y se pueden encontrar trazas de olefinas. No se hidrogenan el benceno ni el tolueno.

Ejemplo 3

Se hidrogena una mezcla que comprende un 15 % de tolueno y 13 % de acetilenos superiores en benceno como disolvente con Ni/Al₂O₃ como catalizador en un lecho fijo a una presión de 50 bar (5×10^6 Pa) y una temperatura de 30 °C. Después de 1 hora no se pueden encontrar acetilenos ni olefinas. Las pérdidas de benceno y tolueno son menos del 0,5 %.

Ejemplo 4

Se hidrogenó una mezcla que comprendía un 9 % de benceno, 4,5 % de tolueno y 12 % de acetilenos superiores en metanol/11 % de agua como disolvente con Pd/carbón-A como catalizador a una presión de 10 bar (1×10^6 Pa) y una temperatura de 30 °C. Después de 1 hora la concentración de acetilenos fue del 0,3 % y se encuentran trazas de olefinas. No se hidrogenan el benceno ni el tolueno.

Ejemplo 5

Se hidrogena una mezcla que comprende un 9 % de benceno, 4,5 % de tolueno y 12 % de acetilenos superiores en metanol como disolvente con Pd/carbón-A como catalizador a una presión de 50 bar (5×10^6 Pa) y una temperatura de 50 °C. Después de 30 min no se pueden encontrar acetilenos ni olefinas. Se hidrogena un 0,3 % de benceno y tolueno.

Ejemplo 6

Se hidrogenó una mezcla que comprendía un 9 % de benceno, 4,5 % de tolueno y 12 % de acetilenos superiores en etanol como disolvente con Pd/Al₂O₃ como catalizador en un lecho fijo a una presión de 25 bar ($2,5 \times 10^6$ Pa) y una temperatura de 25 °C. Después de 30 min no se pueden encontrar acetilenos ni olefinas. No se hidrogenaron el benceno ni el tolueno.

Ejemplo 7

Se hidrogenó una mezcla que comprendía un 4,5 % de tolueno y 19 % de acetilenos superiores en benceno como disolvente con Pd/Al₂O₃ como catalizador en una suspensión espesa a una presión de 50 bar (5×10^6 Pa) y una temperatura de 60 °C. Después de 2 horas no se pueden encontrar acetilenos ni olefinas. Se hidrogena aproximadamente un 5 % de benceno y tolueno. Se encuentra coque.

5

Ejemplo 8

Catalizador:	Níquel Raney 30 g/l
Presión:	16 bar (1.6×10^6 Pa)
Temperatura:	40 °C
Tiempo de reacción:	30 min
Alimentación de acetileno:	4,0 % de C ₄ H ₂ 0,9 % de C ₄ H ₄
Acetileno después de la reacción:	< 0,02 %

No reaccionaron el benceno ni el tolueno.

10

Ejemplo 9

Catalizador:	Pd/C al 5 %, 0,5 g/l
Presión:	16 bar ($1,6 \times 10^6$ Pa)
Temperatura:	25 °C
Tiempo de reacción:	100 min
Alimentación de acetileno:	4,0 % de C ₄ H ₂ 0,9 % de C ₄ H ₄
Acetileno después de la reacción:	0,1 % de C ₄ H ₂ < 0,02 % de C ₄ H ₄

No reaccionaron el benceno ni el tolueno.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la purificación de una fracción aromática que contiene más de un 5 % en peso y menos de aproximadamente un 20 % en peso de acetilenos como impurezas por hidrogenación selectiva de los acetilenos, en el que la fracción aromática comprende benceno, tolueno o una mezcla de los mismos y la fracción aromática comprende al menos aproximadamente un 5 % en peso de hidrocarburos aromáticos, en el que los triples enlaces de acetileno se hidrogenan en enlaces sencillos por medio de un catalizador que contiene níquel o paladio a una temperatura de no más de aproximadamente 60 °C y una presión de hidrógeno de no más de aproximadamente 50 bar (5×10^6 Pa), en el que el producto obtenido después de la hidrogenación selectiva contiene menos de un 0,35 % en peso de acetilenos y olefinas, en el que el catalizador se selecciona de níquel Raney, níquel soportado y paladio soportado.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fracción aromática comprende al menos aproximadamente un 10 % en peso de hidrocarburos aromáticos.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la fracción aromática comprende un disolvente.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la temperatura de hidrogenación es de menos de aproximadamente 55 °C, preferentemente de menos de aproximadamente 50 °C, y más preferentemente de menos de aproximadamente 45 °C.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los acetilenos comprenden uno o más acetilenos seleccionados del grupo que consiste en acetilenos sustituidos, diacetileno y diacetilenos sustituidos.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la fracción aromática es un subproducto o se basa en un subproducto de la producción de acetileno por medio de un procedimiento de craqueo.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador comprende níquel, preferentemente níquel Raney.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el catalizador comprende al menos uno de níquel Raney, Ni soportado sobre alúmina, Pd soportado sobre alúmina y Pd soportado sobre carbón activado.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la cantidad de catalizador es de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 % en peso, basado en el peso total de la fracción aromática en el volumen de reacción.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el tiempo de reacción de la hidrogenación es de más de aproximadamente 120 min.
11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la fracción aromática comprende un disolvente seleccionado de agua, alcohol y mezclas de los mismos, preferentemente un alcohol o una mezcla de alcohol/agua.
12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se añade un disolvente a una fracción aromática obtenida a partir de un procedimiento de separación antes de la hidrogenación.
13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos, agua, etanol, metanol, metanol/agua y mezclas de los mismos.
14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la hidrogenación catalítica se realiza en un reactor de lecho fijo o en suspensión.