



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 091 934**

51 Int. Cl.:
C07C 7/148 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **91912965 .0**

86 Fecha de presentación : **11.06.1991**

87 Número de publicación de la solicitud: **0539433**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.05.1993**

54 Título: **Procedimiento para adsorber especies azufradas a partir de propileno/propano utilizando un adsorbente regenerable.**

30 Prioridad: **22.06.1990 US 542289**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.11.1996**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.02.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.02.2008**

73 Titular/es: **ExxonMobil Chemical Patents, Inc.**
1900 East Linden Avenue, P.O. Box 710
Linden, New Jersey 07036-0710, US

72 Inventor/es: **Norris, Donald, James**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 091 934 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para adsorber especies azufradas a partir de propileno/propano utilizando un adsorbente regenerable.

La presente invención se refiere a la eliminación de especies azufradas de una corriente de hidrocarburos, y se dirige, específicamente, a un método para eliminar al menos una especie azufrada seleccionada del grupo que consiste en sulfuros de metilo, sulfuros de etilo, sulfuros de propilo y sus mezclas; y disulfuros de una corriente de hidrocarburos olefínicos, en particular, una que contiene propileno y propano, poniendo en contacto la corriente de hidrocarburos con un catalizador de óxido de metal capaz de adsorber las especies azufradas, seleccionado de un grupo que consiste en una mezcla de óxidos de cobalto y molibdeno, una mezcla de óxidos de níquel y molibdeno, u óxido de níquel, en ausencia de hidrógeno añadido externamente.

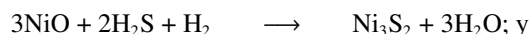
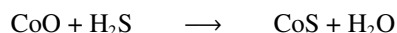
En la industria petroquímica, las plantas de olefinas superiores usan, típicamente, una materia prima de alimentación de propileno que contiene varias cantidades de propileno, propano, butilenos y butanos y, normalmente, una mezcla de 50% de propileno y 50% de propano. La materia prima de alimentación de propileno típica contiene, normalmente, 5-50 ppm de diversas especies azufradas. Las más típicas de las especies azufradas son sulfuro de dimetilo, sulfuro de metilo y etilo, sulfuro de dietilo, disulfuro de dimetilo, metil-mercaptano y etil-mercaptano.

No obstante, durante la oligomerización, las especies azufradas tienden a quedar incorporadas en las olefinas superiores. Aunque las olefinas superiores que contienen azufre se pueden usar como materia prima de alimentación para varios procesos químicos, el azufre conduce a corrientes de producto de calidad más baja que si el azufre no estuviera presente.

Antes de la presente invención se hicieron intentos para desulfurar los productos de olefinas superiores sobre un catalizador de níquel de sacrificio; no obstante, tales procedimientos adolecen, también, de numerosas desventajas.

Un procedimiento implica someter el sulfuro de dimetilo (DMS) y el disulfuro de dimetilo (DMDS) a un catalizador convencional de hidrodesulfuración sulfurado, tal como cobalto-molibdeno (CoMo) o níquel-molibdeno (NiMo) sobre alúmina. En tal sulfuración del catalizador los óxidos de metal inactivos se convierten en sulfuros de metal. Una corriente de nafta o gasóleo que contiene 6.000-20.000 ppm en peso de DMS o DMDS se mezcla con una corriente de hidrógeno gas y se calienta hasta una temperatura dentro del intervalo de 200°C hasta 300°C. Al pasar la mezcla sobre el catalizador, en su forma de óxido de metal, las especies azufradas son descompuestas, térmica y catalíticamente, por el hidrógeno para producir sulfuro de hidrógeno y metano como sigue:

$\text{CH}_3\text{-S-CH}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$; el sulfuro de hidrógeno reacciona con los óxidos de metal en el catalizador para formar los correspondientes sulfuros:



Estos catalizadores de sulfuro de metal se usan convencionalmente con hidrógeno para convertir catalíticamente el azufre de las materias primas de alimentación en sulfuro de hidrógeno, permitiendo, de esta forma, que el azufre sea eliminado mediante separación simple.

Para hidrodesulfurar propileno no se puede usar un procedimiento similar que usa hidrógeno puesto que es bien sabido que estos catalizadores catalizan la hidrogenación de alquenos. A pesar de que no se desea estar ligados a ninguna teoría particular, se cree que la hidrodesulfuración, usando catalizadores de sulfuro de metal, hidrogenaría el propileno a propano no deseable en combinación con, o incluso con preferencia sobre, la eliminación de azufre.

Se ha propuesto, también, desulfurar ciertas corrientes de petróleo con catalizadores de óxido de metal en ausencia de hidrógeno, como por ejemplo, en los documentos US-A-2.291.581 y US-A-2.401.334. El primero describe un procedimiento para eliminar compuestos azufrados orgánicos de hidrocarburos de petróleo, tales como los miembros inferiores de la serie parafínica, usando un catalizador de bauxita impregnado con óxido de cromo para convertir los compuestos azufrados en sulfuro de hidrógeno y, simultáneamente, provocar cierta deshidrogenación de la alimentación de hidrocarburos saturados.

El documento US-A-2.401.334 describe un procedimiento para desulfurar hidrocarburos aromatizables usando un catalizador agotado de tipo gel coprecipitado de óxido de cromo y óxido de aluminio seguido por la aromatización del hidrocarburo usando un catalizador activo de los mismos componentes.

No obstante, persiste la necesidad de desulfurar las alimentaciones de olefinas, en particular aquellas que se van a usar posteriormente como alimentaciones de oligomerización bajo condiciones que evitan tanto la hidrogenación como la oligomerización de las olefinas.

De acuerdo con la presente invención, se crea un método para eliminar componentes azufrados de una corriente de hidrocarburos olefínicos que contiene olefinas de C_2 y/o C_3 y/o C_4 , que comprende poner en contacto la corriente de hidrocarburos que contiene, al menos, una especie azufrada seleccionada del grupo que consiste en sulfuros de metilo, sulfuros de etilo, sulfuros de propilo y sus mezclas; y disulfuros, con un catalizador de óxido de metal capaz de adsorber dicha especie azufrada, en ausencia de hidrógeno añadido externamente, a una presión dentro del intervalo de 0 hasta 138 bares manométricos, y a una temperatura en el intervalo de 50°C hasta 175°C, siendo seleccionado dicho óxido de metal del grupo que consiste en mezclas de óxidos de cobalto y de molibdeno, u óxidos de níquel y de molibdeno, y óxido de níquel.

De acuerdo con la presente invención, los óxidos de metal se usan para adsorber especies azufradas seleccionadas del grupo que consiste en sulfuros de metilo, sulfuros de etilo, sulfuros de propilo y sus mezclas; y disulfuros, de, por ejemplo, una corriente de propileno/propano, sin usar hidrógeno para fomentar la descomposición de las especies azufradas y, de esta forma, evitar la hidrogenación de propileno a propano no deseable. El procedimiento de la presente invención implica suministrar partículas adsorbentes, tanto óxidos de metal no soportados como óxidos de metal sobre un soporte inerte, a uno o más recipientes como lecho adsorbente. Después, se calienta o enfría, según sea necesario, una corriente de hidrocarburos de C_3/C_4 , en particular una de propileno/propano que contiene, típicamente, 5-100 ppm en peso de azufre, como especies diversas seleccionadas del grupo que consiste en sulfuros de metilo, sulfuros de etilo, sulfuros de propilo y sus mezclas; y disulfuros, y se pasa a través del lecho o lechos adsorbentes. Las condiciones típicas de operación son: temperaturas dentro del intervalo de 50°C - 175°C; presiones dentro del intervalo de 10 - 76 bares manométricos; y Velocidades Espaciales Horarias de Líquido dentro del intervalo de 0,5 v/v/h - 10 v/v/h. El propileno/propano tratado, sustancialmente exento de azufre, se puede alimentar después en procedimientos convencionales de olefinas superiores. El adsorbente desactivado se puede regenerar.

Los catalizadores son mezclas de óxidos de cobalto y de molibdeno, de óxidos de níquel y de molibdeno y óxido de níquel. Preferiblemente, los catalizadores incluyen al menos aproximadamente 10% del peso total del catalizador del óxido de metal.

El óxido de metal puede estar en forma de partículas sobre un soporte inerte, que se selecciona del grupo de alúmina, sílice y arcilla.

Las olefinas procesadas de acuerdo con la presente invención incluyen, preferentemente, miembros seleccionados del grupo que consiste en etileno, propileno y butilenos, y mezclas de estas olefinas con etano, propano y butanos; más preferentemente, la corriente de hidrocarburos incluye una mezcla de propileno y propano.

La corriente de alimentación incluye, típicamente, hasta 100 ppm en peso de las especies azufradas, y típicamente dentro del intervalo de 5 ppm en peso - 100 ppm en peso, pero más típicamente dentro del intervalo de 5 ppm en peso - 50 ppm en peso.

El procedimiento se hace funcionar a una temperatura dentro del intervalo de 50°C hasta 175°C y preferentemente dentro del intervalo de 50°C hasta 100°C; una presión dentro del intervalo de 0 hasta 138 bares manométricos y preferentemente dentro del intervalo de 10 hasta 76 bares manométricos; y una velocidad espacial horaria del líquido dentro del intervalo de 0,1 v/v/h hasta 30 v/v/h, y preferentemente dentro del intervalo de 0,5 v/v/h hasta 10 v/v/h. Más preferentemente el procedimiento se hace funcionar a una temperatura de aproximadamente 75°C, una presión de aproximadamente 12 bares manométricos y una velocidad espacial horaria del líquido de aproximadamente 1 v/v/h.

La cantidad de especies azufradas en la corriente de hidrocarburos resultante es tan baja como aproximadamente 1% con relación a la cantidad inicialmente presente en la corriente de alimentación de hidrocarburos. Preferentemente, por encima de aproximadamente 80% del azufre es eliminado con relación a la cantidad inicial de azufre presente en la corriente de hidrocarburos antes de ser tratada de acuerdo con el procedimiento de adsorción de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama de flujos que muestra un procedimiento para eliminar azufre de propileno/propano que contiene una cantidad inicial de azufre dentro del intervalo de 5 ppm en peso - 100 ppm en peso, de acuerdo con la presente invención en la que el procedimiento de adsorción se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 50°C - 175°C, y a una presión dentro del intervalo de 12 bares manométricos hasta 76 bares manométricos, para dar una corriente de producto resultante de propileno/propano que está sustancialmente exenta de azufre.

La Fig. 2 es un gráfico que muestra la eliminación de azufre de corrientes de propileno/propano en las que el procedimiento catalítico de adsorción de acuerdo con la presente invención se ha llevado a cabo a una temperatura en el intervalo de 75°C - 130°C, y a velocidades espaciales horarias del líquido dentro del intervalo de 1 v/v/h y 4 v/v/h.

Descripción detallada

En la presente invención se usan óxidos de metal para adsorber azufre de una corriente de propileno/propano sin usar hidrógeno para minimizar la descomposición de las especies catalíticas y la hidrogenación de propileno a propano no deseable.

Con referencia a la Fig. 1, en los lechos adsorbentes 1 y 2 se aportan partículas adsorbentes, tanto óxidos de metal no soportados como óxidos de metal sobre un soporte inerte. Se calienta una corriente de hidrocarburos olefínicos, tal como propileno/propano, que contiene 5 ppm en peso -100 ppm en peso de azufre, hasta una temperatura dentro del intervalo de 50°C hasta 175°C, y se pasa a una presión dentro del intervalo de 12 bares manométricos - 76 bares manométricos y a una velocidad espacial horaria del líquido de 0,5 v/v/h - 10 v/v/h a través de los lechos adsorbentes. Posteriormente, la corriente resultante de propileno/propano sustancialmente exenta de azufre se alimenta a un proceso convencional de olefinas superiores, generalmente designado como 3.

Un proceso de olefinas superiores preferido está descrito en la Patente de Estados Unidos N° 4.675.463.

En el proceso convencional de olefinas superiores, la olefina inferior seleccionada se hace reaccionar sobre un catalizador sólido de ácido fosfórico para producir mono-olefinas ramificadas de un número de carbonos superior. Estas mono-olefinas así producidas se usan como materia prima de alimentación para hidroformilación para formar aldehídos oxo (que, posteriormente, se pueden hidrogenar a los correspondientes alcoholes oxo y ser usados como intermedios para formar plastificantes de ftalato, y que se pueden emplear, también, como intermedios para detergentes, tales como nonil-fenol y dodecil-benceno). Las olefinas inferiores que se pueden usar comprenden propileno, butenos y pentenos, o sus mezclas. Por ejemplo, son mezclas apropiadas el propileno y los butenos procedentes del craqueo con vapor de agua y del craqueo catalítico del petróleo. Se puede usar cualquiera de las olefinas isómeras, solas o como mezclas.

La materia prima de alimentación de olefinas se trata primero, típicamente, para eliminar cantidades perjudiciales de impurezas tales como azufre orgánico y diolefinas, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, metilacetileno, propadieno. Tal pretratamiento de la materia prima de alimentación puede implicar, convencionalmente, la adsorción de las impurezas con mono- o dietanolamina y etapas de lavado con cáustico para la eliminación del azufre seguido por la hidrogenación catalítica selectiva para reducir el contenido de diolefinas y acetilenos.

Además de las olefinas, también se introducen, generalmente, parafinas y agua. Las parafinas comprenden propano, butano y pentano, comprendiendo generalmente la parafina seleccionada una molécula de la misma estructura molecular que la olefina seleccionada, por ejemplo, propano para las alimentaciones de propileno, butano para las alimentaciones de butileno, y similares. La función del propano es como diluyente de la alimentación de olefina para impedir que se alcancen temperaturas excesivas del catalizador dentro del reactor y controlar, de esa forma, exotermicidades no deseadas. Además, en la alimentación de olefina se emplea, típicamente, agua y el contenido de agua se mantiene a un nivel que se selecciona para controlar el nivel de hidratación del catalizador de ácido fosfórico. Tal control del nivel de hidratación es importante para mantener la actividad y la vida del catalizador de ácido fosfórico. Típicamente, las alimentaciones de olefina a tal reactor de oligomerización comprenderán desde 20% en peso hasta 60% en peso de olefina, desde 40% en peso hasta 80% en peso de parafina, y desde 0,01% en peso hasta 0,07% en peso de agua, y más típicamente desde 30% en peso hasta 40% en peso de olefina, desde 60% en peso hasta 70% en peso de parafina, y desde 0,02% en peso hasta 0,04% en peso de agua. No obstante, la cantidad de parafina y agua, y las cantidades de olefina, se pueden variar ampliamente dependiendo de la olefina seleccionada, la temperatura y las presiones que se van a emplear en el reactor de oligomerización, los productos precisos que se busca que se formen, el tipo de reactor que se emplea y otros factores.

Generalmente, la reacción de oligomerización se lleva a cabo a una temperatura desde 150°C hasta 230°C, más típicamente desde 165°C hasta 215°C, y a una presión desde 4100 kPa hasta 8200 kPa, más típicamente desde 4800 kPa hasta 7000 kPa. De nuevo, la temperatura y presión precisas empleadas en el reactor de oligomerización de olefina dependerán de gran número de factores, entre ellos, el tipo de olefina que se alimenta, la distribución de olefina de los productos que se busca que se formen, y otros factores.

Las olefinas se pueden pasar al reactor tanto en forma líquida como vapor, y las velocidades de alimentación están, generalmente, en el intervalo desde 1 hasta 3,5 l/kg.h, típicamente desde 2 hasta 3 l/kg.h.

Puesto que la oligomerización es exotérmica, la temperatura deseada de reacción se mantiene convencionalmente tanto enfriando rápidamente con la parafina gas seleccionada como enfriando rápidamente entre las etapas catalíticas cuando el reactor incluye un recipiente multietapa que contiene catalizador, o llevando a cabo la reacción en un reactor tubular en el que el ácido fosfórico está contenido dentro de una pluralidad de tubos dispuestos en paralelo y alrededor de los cuales se hace circular agua de refrigeración para la generación de vapor de agua a fin de eliminar la cantidad deseada de calor.

El catalizador de ácido fosfórico es convencional y puede comprender ácido fosfórico sobre gel de sílice o sobre otros materiales de carácter silíceo, incluyendo tierra de diatomeas, kieselguhr y similares. Tales catalizadores convencionales de ácido fosfórico se describen en las Patentes de Estados Unidos 2.586.852 y 2.713.560.

Ejemplo I

Se procesó, de acuerdo con la presente invención, como se muestra en la Fig. 1, una corriente de propileno/propano que contenía aproximadamente 40 ppm en peso de azufre, compuestas de aproximadamente 30 ppm en peso de azufre procedentes de sulfuro de metilo y etilo, 7 ppm en peso de azufre procedentes de sulfuro de dietilo y 3 ppm en peso de azufre procedentes de otras varias especies azufradas, pasando la corriente de hidrocarburos olefínicos superiores que contiene las especies azufradas a través de los lechos de catalizador rellenos con un catalizador comercial de óxido de CoMo, es decir, 4% de CoO y 15% de MoO₃, en ausencia de hidrógeno añadido externamente, a una temperatura de 75°C, una presión de 12 bares manométricos y una velocidad espacial horaria del líquido de 1 v/v/h. Bajo tales condiciones, se obtuvieron eliminaciones de azufre mayores que 80% y tan altas como, al menos, 95% con relación a la cantidad inicial de las especies azufradas presentes en la corriente de alimentación.

Ejemplo II

Se repitió el procedimiento de la presente invención, como se muestra en la Fig. 1, para varias corrientes de alimentación de hidrocarburos olefínicos superiores de propileno/propano que contenían especies azufradas en, aproximadamente, las mismas proporciones que en el Ejemplo I, presentes en aproximadamente 16 ppm en peso y en aproximadamente 40 ppm en peso, en las condiciones especificadas a continuación, en ausencia de hidrógeno añadido externamente. Los resultados de tales experimentos se tabulan a continuación:

TABLA I

Eliminación de azufre de propileno/propano catalizador: Cyanamide HD8 20 COMO

Experimento	Azufre en la alimentación (ppm en peso)	Temperatura °C	Presión bar manom.	Velocidad espacial (v/v/h)	Azufre en el producto (ppm en peso)	Eliminación de azufre %
Nº						
1	40	50	49	4,0	20	50
2	40	50	49,5	3,8	24	40
3	40	175	48,5	1,0	25	38
4	40	75	12	1,0	2	95
5	40	75	49,5	4,0	60	--
6	16	175	12,4	4,2	14	12
7	16	175	49	1,1	7	56
8	16	75	48	4,0	3	81

Ejemplo III

Se repitió, de nuevo, el procedimiento de la presente invención, como se muestra en la Fig. 1, para varias corrientes de hidrocarburos olefínicos superiores de propileno/propano que contenían una cantidad inicial de especies azufradas en, aproximadamente, las mismas proporciones que en el Ejemplo I, en las condiciones especificadas a continuación, en ausencia de hidrógeno añadido externamente. Los resultados se tabulan a continuación:

TABLA 2

Eliminación de azufre de propileno/propano sobre varios catalizadores de óxido de metal

Experimento Nº	Azufre en la alimentación ppm en peso	Temp. °C	Presión bar manom.	LHSV (v/v/h)	Eliminación de azufre			
					CoMo	NiMo	Ni	Soporte
1	16-40	75	12	1	90-95	> 95	> 90	< 10
2	15-40	75	48	4	0	> 90	0	- (1)
					80	-	80	<10 (2)
3	13-19	175	12	4	< 10	< 10	< 10	-
4	13-40	175	48	1	30-55; 50-60	< 10	< 10	< 10

(1) Cuando se realiza el experimento inmediatamente después de la condición 1 es la secuencia de experimentos.

(2) Cuando se realiza el experimento inmediatamente después de la condición 4 en la secuencia de experimentos.

El catalizador de sulfuro de metal puede ser regenerable posteriormente usando una mezcla de aire y vapor de agua a 400°C. La regeneración elimina el coque de la superficie del catalizador y reoxida los sulfuros de metal a los correspondientes óxidos de metal. De esta manera, el adsorbente agotado o desactivado usado para eliminar las especies azufradas de la corriente de olefinas superiores, como se describe anteriormente, se puede regenerar *in situ*, o el adsorbente desactivado se puede extraer y regenerar fuera del sitio, usando técnicas convencionales. Como debería ser evidente de lo que se ilustra en la Fig. 1, el recipiente de la primera posición de una serie se puede someter a regeneración mientras los restantes recipientes continúan operando. Después, el lecho regenerado se devolverá al servicio como último recipiente de la serie.

La regeneración del adsorbente agotado se puede lograr purgando con un gas inerte exento de azufre y exento de hidrógeno, tal como N₂, vapor de agua, metano, y similares, antes de calentar el lecho hasta aproximadamente 200°C y mantenerlo a esa temperatura durante, al menos, 45 minutos mientras continúa la purga de gas inerte. El lecho se enfría después hasta la temperatura de operación mientras continúa la purga con gas inerte.

Periódicamente, puede ser requerida una regeneración más severa para recuperar la pequeña parte de capacidad perdida durante la anterior regeneración, típicamente, por reoxidación del catalizador con aire a alta temperatura. El lecho se purga con aire o una mezcla de aire y un gas inerte tal como nitrógeno o vapor de agua de forma que el gas de purga contenga 1-20% de oxígeno, después se calienta hasta 400°C-500°C. Después, se continúa el flujo del gas de purga a esta temperatura durante 4-72 horas, hasta que hayan desaparecido todos los signos de oxidación. Finalmente, se enfría el lecho y se restablece el modo de adsorción.

REIVINDICACIONES

1. Un método para eliminar componentes azufrados de una corriente de hidrocarburos olefínicos que contiene olefinas de C_2 y/o C_3 y/o C_4 , que comprende poner en contacto la corriente de hidrocarburos que contiene, al menos, una especie azufrada seleccionada del grupo que consiste en sulfuros de metilo, sulfuros de etilo, sulfuros de propilo y sus mezclas; y disulfuros, con un catalizador de óxido de metal capaz de adsorber dicha especie azufrada, en ausencia de hidrógeno añadido externamente, a una presión dentro del intervalo de 0 hasta 138 bares manométricos y a una temperatura en el intervalo de 50°C hasta 175°C, siendo seleccionado dicho óxido de metal del grupo que consiste en mezclas de óxidos de cobalto y de molibdeno, u óxidos de níquel y de molibdeno, y óxido de níquel.

2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador comprende dicho óxido de metal en forma de partículas sobre un soporte.

3. El método de la reivindicación 2, en el que dicho soporte inerte es un miembro seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice y arcilla.

4. El método de eliminar componentes azufrados de una corriente de hidrocarburos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichas olefinas son miembros seleccionados del grupo que consiste en etileno, propileno, buteno y sus mezclas.

5. El método de la reivindicación 4, en el que dicha corriente de hidrocarburos comprende una mezcla de propileno y propano.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha temperatura está dentro del intervalo de 50°C hasta 100°C.

7. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha presión está dentro del intervalo de 10 bares manométricos hasta 76 bares manométricos.

8. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha corriente se pasa sobre el catalizador a una velocidad espacial horaria del líquido dentro del intervalo de 0,1 v/v/h hasta 30 v/v/h.

9. El método de eliminar componentes azufrados de una corriente de hidrocarburos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichas condiciones comprenden una temperatura de aproximadamente 75°C; una presión de aproximadamente 12 bares manométricos; y una velocidad espacial horaria del líquido de aproximadamente 1 v/v/h.

FIGURA 1

PROCESO PARA ELIMINAR AZUFRE DE PROPILENO/PROPANO

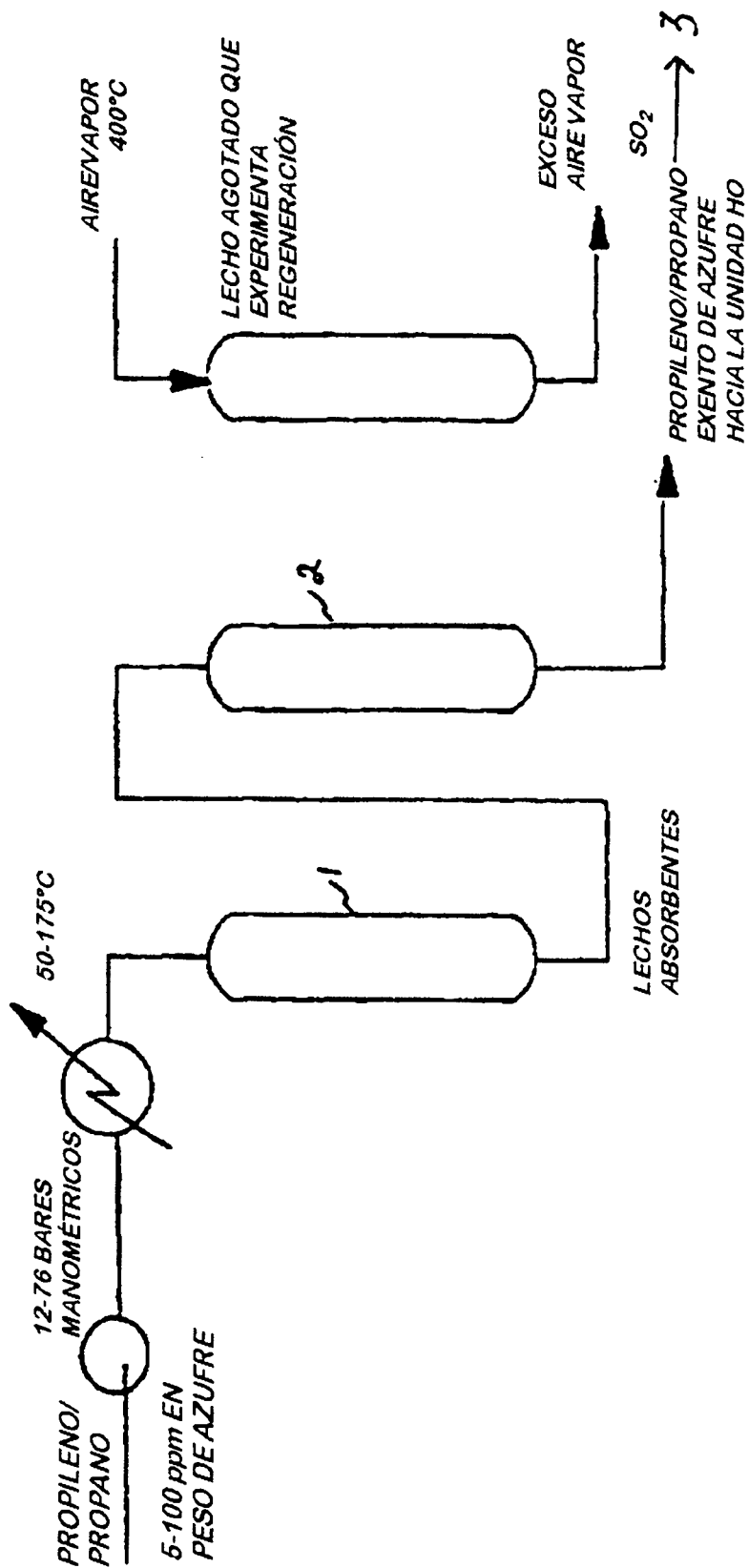


FIGURA 2
ELIMINACIÓN DE AZUFRE DE PROPILENO/PROPANO
CATALIZADOR-CIANAMIDA HDS 20

