



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 202**

51 Int. Cl.:
C08F 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00978107 .1**

86 Fecha de presentación : **01.11.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1248805**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2002**

54 Título: **Hidrogenación de resinas hidrocarbonadas.**

30 Prioridad: **02.11.1999 EP 99203611**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73 Titular/es: **ENGELHARD CORPORATION**
101 Wood Avenue
Iselin, New Jersey 08830-0770, US

72 Inventor/es: **Reesink, Bernard, Hendrik y**
Dijkstra, Willem

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Hidrogenación de resinas hidrocarbonadas.

La invención se refiere a un procedimiento para hidrogenar resinas hidrocarbonadas que contienen impurezas de azufre. Las resinas hidrocarbonadas se producen mediante la polimerización de fracciones hidrocarbonadas, que se originan típicamente a partir del craqueo (catalítico) del crudo, incluyendo destilados del petróleo y fracciones a partir de craqueadores (fragmentadores) nafta, y tienden a contener grandes cantidades de impurezas, tales como compuestos de azufre, compuestos de nitrógeno, compuestos de cloro y/o compuestos de flúor. Con el objeto de conferir a las resinas las propiedades requeridas, éstas se hidrogenan normalmente utilizando los catalizadores de hidrogenación convencionales, tales como catalizadores de níquel o de metales preciosos.

Un problema que está presente a menudo en sí mismo en la hidrogenación es que el azufre y/o los componentes con azufre en la carga de alimentación afecta negativamente al tiempo de vida de los catalizadores de níquel y afecta negativamente a la actividad de los catalizadores de metales preciosos. Para evitar este problema, se ha prestado mucha atención al desarrollo de sistemas catalizadores resistentes al azufre para la hidrogenación y/o deshidrogenación.

En general, las impurezas de azufre están presentes en las cargas de alimentación en forma de compuestos mercaptanos o tiofénicos, que se pueden convertir a H_2S utilizando un catalizador de hidrogenación sulfurado, tal como un catalizador Co-Mo, un catalizador Ni-Mo o un catalizador Ni-W. Este método también se conoce hidrosulfuración (HDS). El H_2S formado se puede entonces retirar haciéndolo reaccionar con óxido de zinc, o, después de la separación y concentración en un decapante orgánico, se puede procesar a azufre elemental en un procedimiento Claus convencional.

En la patente EP-A 398.446 se ha propuesto utilizar un catalizador de hidrogenación o deshidrogenación basado en, al menos, un componente de hidrogenación y un componente de óxido metálico, en el que los dos componentes están presentes en un soporte como partículas separadas, preferentemente en ausencia de cualquier contacto directo entre las partículas de óxidos metálicos y las partículas de componentes de hidrogenación.

El catalizador proporciona una buena base para la hidrogenación de varias cargas de alimentación que contienen azufre. Sin embargo, se necesita una mejora adicional, especialmente en el área de la hidrogenación de resinas en fase de suspensión, ya que los catalizadores se desactivan rápidamente, cuando se hidrogena resinas hidrocarbonadas. En una realización de un procedimiento de hidrogenación, en el que la resina que contiene azufre se recirculaba sobre un catalizador monolítico (de una sola pieza), la desactivación del catalizador fue considerable, haciendo, por tanto, efectivamente imposible llevar a cabo tal procedimiento.

Consecuentemente, es un primer objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para la hidrogenación de resinas hidrocarbonadas que contienen azufre y/o halógenos, en el que la desactivación del sistema catalizador se retarda considerablemente. Es otro objetivo adicional proporcionar tal procedimiento que tiene adicionalmente una tolerancia mejorada

para el azufre en la resina.

La invención proporciona un procedimiento para la hidrogenación de resinas hidrocarbonadas, consistiendo dicho procedimiento en hidrogenar dichas resinas en presencia de un catalizador de metal precioso, en el que la hidrogenación se lleva a cabo en la presencia adicional de al menos un óxido metálico, capaz de reaccionar con sulfuro y/o halógeno.

En la presente invención, la hidrogenación produce la descomposición de las impurezas que contienen halógeno y/o azufre. Mediante la presencia adicional de un componente de óxido metálico, bien mezclado con el catalizador de metal precioso, o separadamente, los productos de descomposición se retiran.

En una realización preferida, la presente invención comprende al menos dos etapas, una primera etapa en la que la resina se hidrogena en la presencia de un catalizador de metal precioso y una segunda etapa en la que el sulfuro de hidrógeno (o halogenuro) producido en la resina hidrogenada se absorbe en un absorbente basado en un óxido metálico. Las etapas se pueden llevar a cabo simultáneamente, de forma que el componente de óxido metálico y el componente de metal precioso están presentes juntos en la mezcla de reacción. Es también posible llevar a cabo la adsorción después de que el metal precioso y la mezcla de reacción se hayan separado uno de otra. Opcionalmente, se recircula la mezcla de reacción, es decir, se pone en contacto de nuevo con el metal precioso.

Más en particular, como realizaciones del procedimiento de una etapa, es posible tener el óxido metálico y el componente de metal precioso juntos en suspensión en la mezcla de reacción, tener ambos componentes presentes en el reactor en un lecho fijo, o recircular una mezcla de reacción que tenga el componente de óxido metálico allí en suspensión, sobre un lecho de catalizador de metal precioso, por ejemplo un catalizador estructurado, tal como un catalizador monolítico, que contenga el catalizador de metal precioso, o recircular la mezcla de reacción que tenga el metal precioso allí en suspensión, sobre un lecho fijo de óxido metálico.

Es también posible llevar a cabo el procedimiento en dos etapas, en las que la resina se hidrogena primero sobre un componente de metal precioso y a continuación se trata con el componente de óxido metálico. Esto se puede hacer en dos reactores de lecho seguidos, preferentemente en dos reactores seguidos, en el que la resina se hidrogena primero sobre un catalizador de metal precioso y a continuación el sulfuro de hidrógeno producido allí se absorbe en un segundo lecho (reactor). En otra realización es también posible que el componente de metal precioso y/o el componente de óxido metálico se dispongan en suspensión en la mezcla de reacción en cada etapa. Esto significa que primero se dispone en suspensión un metal precioso en la mezcla de reacción, el metal es separado a continuación después de la hidrogenación, el óxido metálico se suspende en la mezcla y se separa de nuevo después de la adsorción, seguido opcionalmente de la recirculación, como se ha indicado anteriormente.

En este procedimiento es también posible recircular parte de la resina en el sistema, aumentando de esta forma la retirada de contaminantes.

Se ha encontrado que el presente planteamiento para hidrogenar resinas hidrocarbonadas que contienen cantidades de impurezas de azufre, proporciona una mejora adicional de los sistemas conocidos. Más

en particular, se ha encontrado que este procedimiento tiene una elevada resistencia a la desactivación del catalizador.

En la presente invención se pueden usar varias cargas de alimentación de resinas hidrocarbonadas. Se ha dado una definición general de resinas hidrocarbonadas en la norma ISO 472, nominalmente como productos producidos mediante polimerización a partir de cargas de alimentación con alquitrán de hulla, petróleo y aguarás. Se prefieren destilados de petróleo, resinas y similares. Es posible utilizar estas cargas de alimentación directamente, pero es también posible utilizar el producto a partir de un procedimiento previo de hidrodesulfuración, es decir, una carga de alimentación que tenga un contenido reducido en azufre, por ejemplo en el intervalo hasta 500 ppm, preferentemente hasta 300 ppm.

Las cargas de alimentación se hidrogenan primero sobre un catalizador convencional de metal precioso. Generalmente, éstos son catalizadores de metal precioso sobre soporte, que contienen desde 0,0001 a 5% en peso, más en particular 0,01 a 5% en peso de metal precioso calculado sobre el peso del catalizador. Las cantidades preferidas están entre 0,1 y 2% en peso. Los metales preciosos que se pueden utilizar son platino, paladio, rodio, rutenio, y sus aleaciones, tales como platino - paladio.

Como soporte, se pueden utilizar soportes adecuados para los catalizadores de metal precioso, tales como materiales cerámicos. Ejemplos son sílice, alúmina, sílice-alúmina, titania, circonia, zeolitas, materiales arcillosos, sus combinaciones y similares.

El metal del componente de óxido metálico se selecciona generalmente a partir de aquellos metales que reaccionan con sulfuro de hidrógeno para dar sulfuros de metal estables. Una enumeración de metales adecuados se ha dado en la citada patente EP-A 398.446. Ejemplos son plata, lantano, antimonio, níquel, bismuto, cadmio, plomo, estaño, vanadio, calcio, estroncio, bario, cobalto, cobre, tungsteno, zinc, molibdeno, manganeso y hierro. Los metales preferidos son zinc y hierro.

Como se ha indicado anteriormente, existen varias posibilidades para llevar a cabo la presente invención. En una primera realización, la carga de alimentación se hidrogena primero sobre un lecho de catalizador de

metal precioso. La carga de alimentación hidrogenada se trata a continuación en un lecho absorbente de partículas de óxido metálico. Este puede ser bien un segundo lecho en el mismo reactor, como el lecho del catalizador de metal precioso o en un reactor separado. Desde el punto de vista de la facilidad de recuperación y regeneración del catalizador, se prefiere la última realización.

De acuerdo con otra realización, es posible llevar a cabo la hidrogenación en la presencia de las partículas de óxido metálico. Esto se puede hacer mezclando las partículas de óxido metálico y el catalizador de metal precioso en un lecho. Sin embargo, por las razones dadas anteriormente, esto no se prefiere.

La presente invención se puede llevar a cabo adecuadamente en un reactor en suspensión, en el que el catalizador de metal precioso se suspende en la resina a hidrogenar, opcionalmente junto con el componente de óxido metálico.

Las condiciones de hidrogenación dependerán del tipo de resina a hidrogenar. Generalmente, las resinas más ligeras requieren condiciones menos severas. En general, la temperatura estará entre 125 y 350°C, con presiones de hidrógeno entre 2 bar (200 KPa) y 250 bar (25.000 KPa).

Ejemplos

Se realizaron dos experimentos con resinas hidrocarbonadas polimerizadas, que contenían 25 ppm de azufre, fundamentalmente en forma de compuestos tiofénicos, con lo que en el primer experimento se disponen en suspensión un catalizador de metal precioso (0,5% en peso de platino sobre esferas de sílice-alúmina) en la resina, en una cantidad de 23 g de catalizador por kg de resina. A una temperatura de 250°C se burbujeó hidrógeno a través de la resina, a una presión de 100 bar (10.000 KPa). En la figura adjunta, se representa la velocidad de reacción (consumo de hidrógeno) en función del grado de conversión.

En el segundo experimento se suspende adicionalmente polvo de óxido de zinc en la resina en una cantidad de 10 g por kg de resina. La figura también muestra la representación de la velocidad en función de la conversión de este experimento. Está claro a partir de una comparación de las dos representaciones que la actividad del metal precioso se potencia fuertemente en el sistema de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la hidrogenación de resinas hidrocarbonadas en la presencia de un catalizador de metal precioso, en el que la hidrogenación se lleva a cabo en la presencia adicional de al menos un óxido metálico, capaz de reaccionar con sulfuro y/o halógeno.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que una carga de alimentación que comprende resinas hidrocarbonadas se hidrogena primero en la presencia de un catalizador de metal precioso y en el que la carga de alimentación hidrogenada se pone en contacto a continuación con, al menos, un óxido metálico, capaz de reaccionar con sulfuro y/o halógeno.

3. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de metal precioso es un catalizador sobre un soporte, soporte que se elige preferentemente a partir de sílice, alúmina, sílice-alúmina, titania, circonia, zeolitas, materiales arcillosos y sus combinaciones.

4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido en metal precioso del catalizador está entre 0,0001 y 5% en peso, calculado sobre el peso de catalizador.

5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el metal precioso se selecciona a partir de platino, paladio, rodio, rutenio, y sus aleaciones, tales como platino-paladio.

6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido metálico se ha seleccionado a partir del grupo de óxidos de plata, lantano, antimonio, níquel, bismuto, cadmio, plomo, estaño, vanadio, calcio, estroncio, bario, cobalto, cobre, tungsteno, zinc, molibdeno, manganeso y hierro.

7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el óxido metálico es un óxido de zinc o hierro.

8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la hidrogenación se lleva a cabo en un reactor en ciclos, que contiene un lecho fijo del catalizador de metal precioso y un óxido metálico disperso en la resina hidrocarbonada, siendo la dispersión recirculada a través del lecho del catalizador.

9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el lecho fijo es un elemento estructurado del reactor, tal como un monolito.

Figura 1

Reactor discontinuo - Hidrogenación de resinas
 $P = 100 \text{ bar}$ (10^4 KPa), $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$

