



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 318 512**

(51) Int. Cl.:

**C07C 7/163** (2006.01)

**C07C 7/167** (2006.01)

**C07C 11/04** (2006.01)

**C07C 11/06** (2006.01)

**C07C 11/08** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05769218 .8**

(96) Fecha de presentación : **12.07.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1773739**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2007**

(54) Título: **Procedimiento para la hidrogenación selectiva de alquinos y/o dienos en una corriente hidrocarbonada que contiene olefinas.**

(30) Prioridad: **27.07.2004 US 899644**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.05.2009**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2009**

(73) Titular/es: **Lummus Technology Inc.**  
**1515 Broad Street**  
**Bloomfield, New Jersey 07003-3096, US**

(72) Inventor/es: **Gartside, Robert, J. y**  
**Skourlis, Thomas**

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 318 512 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

Procedimiento para la hidrogenación selectiva de alquinos y/o dienos en una corriente hidrocarbonada que contiene olefinas.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la retirada de alquinos y/o dienos de corrientes gaseosas o líquidas hidrocarbonadas que contienen olefinas, por ejemplo las derivadas de procedimientos de craqueo con vapor de agua o afino.

La fabricación de hidrocarburos insaturados implica habitualmente craquear diversos tipos de hidrocarburos y a menudo produce un producto crudo que contiene impurezas hidrocarbonadas que están más insaturadas que el producto deseado. Estas impurezas hidrocarbonadas altamente insaturadas a menudo son muy difíciles de separar mediante fraccionación del producto olefínico deseado. El ejemplo más común es la fabricación de etileno, en la que los alquinos son subproductos comunes. Por ejemplo, el efluente procedente de procedimientos de craqueo con vapor de agua o térmico para la producción de etileno contiene típicamente, como impurezas no deseadas, cantidades significativas de acetileno y diolefinas y sustancias acetilénicas  $C_3$  a  $C_6$ . El acetileno es difícil de separar del etileno mediante fraccionación, y la conversión mediante hidrogenación está acompañada habitualmente por una cantidad sustancial de conversión de etileno en etano. De un modo similar, la hidrogenación de  $C_3H_4$  (metilacetileno o aleno), propadieno y butadieno da como resultado la producción de sus análogos olefínicos, pero también una producción significativa de parafinas  $C_3$  y/o  $C_4$  como resultado de la sobrerreacción. A menudo ha sido difícil retirar industrialmente tales hidrocarburos altamente insaturados no deseables mediante hidrogenación, de modo que no tenga lugar una hidrogenación significativa del hidrocarburo olefínico deseado.

Se han puesto en uso dos tipos generales de procedimientos de hidrogenación selectiva para retirar hidrocarburos insaturados no deseados. Uno, conocido como hidrogenación "inicial" ("front-end"), implica hacer pasar el gas crudo en fase de vapor procedente de la etapa de craqueo inicial, después de la retirada del vapor de agua y el material orgánico condensable, sobre un catalizador de hidrogenación. Este gas contiene típicamente cantidades sustanciales de hidrógeno como resultado de la etapa de craqueo. La "Inicial" se caracteriza como una hidrogenación antes de que el hidrógeno se haya retirado del resto del gas hidrocarbonado. A pesar del gran contenido de hidrógeno de tal gas, que está muy por encima de la cantidad necesaria para hidrogenar los alquinos y, por lo tanto, es suficiente para hidrogenar una parte sustancial de la olefina presente, está bien establecido un funcionamiento con suficiente selectividad para producir olefinas de calidad para polimerización y se obtienen vidas del catalizador de muchos años. Además, existe una aplicación "inicial" que implica una unidad de destilación catalítica y un sistema reactor de fase de vapor en los que la reacción se produce en las fases tanto de vapor como líquida.

En el otro tipo de hidrogenación selectiva, conocida como hidrogenación "final" ("tail-end"), el gas crudo se fracciona y las corrientes de producto concentradas resultantes se hacen reaccionar individualmente con hidrógeno retirado en un ligero exceso sobre la cantidad requerida para la hidrogenación de los hidrocarburos altamente insaturados que están presentes. Este procedimiento puede producirse en fase bien gaseosa o bien líquida dependiendo de las presiones utilizadas. Controlando la cantidad de hidrógeno, puede maximizarse la selectividad de la reacción hacia las olefinas. Sin embargo, esto requiere una multiplicidad de sistemas de reacción ya que después de la fraccionación existen corrientes individuales de  $C_2$ s (etileno, etano y acetileno),  $C_3$ s (propileno, propano, metilacetileno y propadieno),  $C_4$ s (butenos, butadieno, etilacetileno, vinilacetileno y butanos), requiriendo cada uno un sistema reactor. Esto da como resultado costes de capital y funcionamiento incrementados.

### Breve resumen de la invención

Se proporciona en la presente memoria un procedimiento para la hidrogenación selectiva de alquino y/o dieno presente en una corriente hidrocarbonada que contiene olefina. El procedimiento comprende poner en contacto la alimentación hidrocarbonada que contiene al menos 10.000 ppm en peso de contenido de alquino y/o dieno con un catalizador en una primera zona de reacción bajo condiciones de hidrogenación selectiva, incluyendo dicho catalizador paladio y al menos un metal del Grupo IB incorporado en un soporte inorgánico, en el que la superficie específica del soporte es de 2 a 20  $m^2/g$  y un volumen de poros mayor de 0,4  $cm^3/g$ , en el que al menos 90% del volumen de poros está contenido en poros con diámetros de poro mayores de 50 nm [500 Å] y en el que el volumen de poros de los poros con un diámetro de poro de 50 a 100 nm [500 a 1,000 Å] comprende de 1 a 2% del volumen de poros total.

El procedimiento proporciona ventajosamente más selectividad para la hidrogenación de alquinos y olefinas superiores.

### Breve descripción de los dibujos

Se describen posteriormente diversas realizaciones con referencia a los dibujos, en los que:

la Fig. 1 es un organigrama que ilustra la presente invención;

la Fig. 2 es un organigrama similar a la Fig. 1 pero que ilustra otra realización de la presente invención;

la Fig. 3 es un organigrama de una realización alternativa de la presente invención;

la Fig. 4 es un organigrama que ilustra una realización alternativa del procedimiento de la Fig. 3;

la Fig. 5 es un organigrama similar a la Fig. 1 pero que ilustra una realización alternativa de la presente invención;

la Fig. 6 es un organigrama que ilustra una realización de un sistema inicial en fase de vapor de la invención.

### Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere a la hidrogenación selectiva de alquinos y/o dienos presentes en una alimentación gaseosa hidrocarbonada en bruto que contiene olefina, tal como el efluente procedente de una unidad de craqueo o a la hidrogenación selectiva de alquinos y/o dienos presentes en una corriente hidrocarbonada que contiene olefina que ha sufrido fraccionación mínima para retirar ciertos componentes pesados pero que todavía contiene cantidades sustanciales de hidrógeno y componentes altamente insaturados.

Un propósito particular del procedimiento es hidrogenar selectivamente alquinos y/o dienos  $C_2$  a  $C_6$  hasta sus análogos olefínicos partiendo de una mezcla efluente gaseosa craqueada que contiene, por ejemplo, acetileno y una cantidad significativa de diolefinas y posiblemente otras sustancias acetilénicas superiores ( $C_3$  a  $C_6$ ) en presencia de una o más olefinas, hidrógeno y cantidades traza de otras impurezas. En particular, una alimentación gaseosa en bruto contiene típicamente, además de acetileno, por encima de 10.000 ppm de metilacetileno, propadieno, 1,3-butadieno, etilacetileno, vinilacetileno, isopreno y otros dienos  $C_5$ . Estas impurezas a menudo son difíciles de hidrogenar fuera de la alimentación y solo pueden hidrogenarse completamente después de que una cantidad sustancial de etileno se hidrogene en etano. El procedimiento de la presente invención se basa en un catalizador mejorado de alto volumen de poros y distribución única del volumen de poros desarrollado por Sud-Chemie, Louisville, KY (en lo sucesivo en la presente memoria, "catalizador de Sud Chemie" o "catalizador mejorado"). El catalizador de Sud Chemie preferido para el uso en el procedimiento descrito anteriormente se basa en un soporte de óxido inorgánico de baja superficie específica impregnado con Pd y modificado con Ag u otro compuesto de metal del Grupo IB.

Más particularmente, el catalizador de Sud Chemie preferido para el uso en el procedimiento de la invención incluye un portador de catalizador de baja superficie específica, tal como alúmina, sílice-alúmina, óxido de zinc, espinela de níquel, titanía, zirconia, ceria, cromia-alúmina, óxido de magnesio, óxido de cerio y mezclas de los mismos. El portador preferido es un portador de alúmina. Para calificarlo como un portador de "baja superficie específica", el portador tiene una superficie específica menor de  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 2 a  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente de 2 a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  y lo más preferiblemente de 3 a  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ , según se mide usando el método del nitrógeno para determinar la superficie específica. El volumen de poros del portador es mayor de  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ , preferiblemente mayor de  $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$  y lo más preferiblemente mayor de  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Además, el soporte se selecciona de modo que al menos 90%, preferiblemente al menos 95% y lo más preferiblemente al menos 98% del volumen de poros esté contenido en poros con diámetros de poro mayores de 50 nm [500 Å], y en donde el volumen de poros de los poros con diámetros de poro de 50 a 100 nm [500 a aproximadamente 1.000 Å] sea de 1 a 2% del volumen de poros total. Es importante que se seleccionen materiales portadores que contengan este volumen de poros y esta distribución del volumen de poros particulares para proporcionar catalizadores con comportamiento potenciado, particularmente selectividad potenciada y pérdida mínima de hidrocarburos deseados, especialmente para reacciones de hidrogenación selectiva.

El portador de catalizador puede estar formado en cualquier conformación adecuada, tal como una esfera, un cilindro, un trébol, un comprimido y similares. En una realización preferida, el portador de catalizador es una esfera. El portador de catalizador también puede estar formado con cualquier tamaño adecuado, preferiblemente una esfera con un diámetro de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 mm, y más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 mm.

El paladio puede introducirse en el portador de catalizador mediante cualquier procedimiento convencional que produzca el aporte de paladio deseado. Una técnica preferida implica impregnar el portador de catalizador con una solución acuosa de un compuesto de paladio tal como cloruro de paladio. Preferiblemente, la profundidad de la penetración del compuesto de paladio en el portador se controla de modo que al menos aproximadamente 90 por ciento del paladio esté contenido dentro de aproximadamente  $250 \mu\text{m}$  de la superficie del portador de catalizador. Puede usarse cualquier método adecuado para controlar la profundidad de penetración de paladio, tal como los descritos en las Patentes de EE. UU. N° 4.484.015 y 4.404.124, cuyos contenidos se incorporan en la presente memoria mediante referencia.

Después de la impregnación con paladio, el material impregnado se calcina a una temperatura de aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ , preferiblemente durante al menos aproximadamente tres horas. El compuesto de paladio contenido en el precursor de catalizador de paladio se reduce a continuación, preferiblemente mediante reducción en húmedo, usando un medio de reducción en húmedo adecuado tal como formiato sódico, ácido fórmico, hidrazina, borohidruros de metales alcalinos, formaldehído, ácido ascórbico, dextrosa u otros agentes de reducción en húmedo conocidos o convencionales.

Una vez que se ha introducido el material catalítico precursor, se lava con agua desionizada para retirar cualesquiera haluros, tales como cloruros, hasta un nivel de menos de aproximadamente 100 ppm. La composición catalítica reducida se seca a continuación a de aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ .

El catalizador precursor impregnado con paladio se impregna adicionalmente a continuación con uno o más compuestos de metal del Grupo IB tales como Ag, Cu y Au, como un aditivo o aditivos. Estos compuestos se seleccionan preferiblemente de sales de plata, sales de oro y/o sales de cobre o mezclas de las mismas. Preferiblemente, el aditivo metálico es plata impregnada en forma de una sal de plata. El aditivo del Grupo IB puede impregnarse en el catalizador precursor impregnado con paladio mediante cualquier procedimiento convencional, tal como embebiendo o pulverizando el catalizador precursor impregnado con paladio con una solución acuosa del compuesto de metal del Grupo IB. Por ejemplo, si el metal del Grupo IB es plata, en una realización preferida, la solución acuosa puede ser una solución de nitrato de plata. Después de la impregnación, el material catalítico impregnado con paladio con el aditivo de metal del Grupo IB se calcina a continuación a una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 600°C durante al menos aproximadamente tres horas. El catalizador se reduce a continuación, preferiblemente tratando térmicamente con hidrógeno, por ejemplo, durante aproximadamente 1 hora a de aproximadamente 80 a aproximadamente 120°C.

La cantidad de paladio presente en el catalizador puede variar de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,05 por ciento en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,03 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador. La cantidad de aditivo de metal del Grupo IB, preferiblemente plata, que puede añadirse puede variar de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,6 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,3 por ciento en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,12 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador. La relación del aditivo del Grupo IB presente sobre el catalizador al paladio es de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 6:1, preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 6:1 y lo más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1.

Después del secado final, el catalizador de paladio con el aditivo de metal del Grupo IB está listo para el uso en un reactor de hidrogenación selectiva, por ejemplo, uno adecuado para la hidrogenación selectiva de impurezas tales como butadieno, alquinos (sustancias acetilénicas) y diolefinas, particularmente en una corriente de alimentación gaseosa en bruto, sin separación de componentes individuales.

El catalizador de paladio con el aditivo del Grupo IB empleado en el procedimiento de la invención está diseñado principalmente para la hidrogenación selectiva de impurezas, tales como sustancias acetilénicas y diolefinas, mezcladas con otros hidrocarburos, H<sub>2</sub> y CO, particularmente en una corriente de alimentación gaseosa en bruto. Cuando el procedimiento es la hidrogenación selectiva inicial de una corriente de alimentación gaseosa en bruto, la corriente de alimentación sin separación incluye normalmente cantidades sustanciales de hidrógeno, metano, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> y cantidades traza de hidrocarburos superiores, pequeñas cantidades de monóxido de carbono y dióxido de carbono, así como diversas impurezas, tales como 1,3-butadieno, sustancias acetilénicas y diolefinas, y puede estar húmeda o seca. La finalidad de la reacción de hidrogenación selectiva es reducir sustancialmente la cantidad de las impurezas presentes en la corriente de alimentación sin reducir sustancialmente la cantidad de hidrocarburos deseados que están presentes.

Durante el uso, el catalizador de paladio con aditivo de metal del Grupo IB se pone en un reactor. La temperatura de entrada de la corriente de alimentación en el reactor se eleva hasta un nivel suficiente para hidrogenar el acetileno. Puede usarse cualquier presión de reacción adecuada. Generalmente, la presión total está en el intervalo de aproximadamente 600 a aproximadamente 6.750 kPa con una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) en el intervalo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 14.000 litros por litro de catalizador por hora.

El catalizador de la invención puede usarse para aplicaciones en fase gaseosa, en fase líquida o en fase gaseosa y líquida en combinación. La regeneración del catalizador puede efectuarse calentando el catalizador al aire a una temperatura, preferiblemente no por encima de 500°C, para eliminar por combustión cualquier material orgánico, polímeros o hulla residual.

El catalizador en cuestión exhibe una hidrogenación mejorada de impurezas, tales como metilacetileno, butadieno e isopreno, en comparación con catalizadores de la técnica anterior. La presencia de estas sustancias acetilénicas y diolefinas superiores mejora la recuperación de etileno. Las características de comportamiento mejorado no son obvias a partir de la prueba de comportamiento en ausencia de impurezas tales como metilacetileno (MA), propadieno (PD), butadieno (BD), isopreno y similares.

El procedimiento de la invención puede usarse ventajosamente en las siguientes aplicaciones:

#### 1. Destilación catalítica inicial con reactor de apoyo

El catalizador descrito en la presente memoria puede usarse ventajosamente en un procedimiento y un sistema de hidrogenación selectiva como los descritos en la Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. US 2004/0019245A1 (solicitud de Patente de EE. UU. N° de Serie 10/202.702, presentada el 24 de julio de 2002) titulada "Olefin Plant Recovery System Employing a Combination of Catalytic Distillation and Fixed Bed Catalytic Steps" que se incorpora en la presente memoria mediante referencia en su totalidad. El reactor de apoyo de lecho fijo es esencial para alcanzar 100% de hidrogenación de acetileno de la corriente superior de destilación catalítica. El objetivo global de la unidad de destilación-hidrogenación catalítica inicial es la conversión de acetileno, metilacetileno, propadieno, butadieno y diolefinas C<sub>5</sub> en monoolefinas correspondientes mientras se minimizan todas las pérdidas de propileno y etileno. La hidrogenación se produce principalmente en fase líquida dentro de la unidad de destilación catalítica, aunque alguna

pequeña cantidad se produce en fase de vapor. Para alcanzar una ganancia de etileno, pequeñas cantidades de acetileno así como otros dienos y sustancias acetilénicas quedan sin convertir desde la unidad de destilación catalítica. La unidad de destilación catalítica funciona típicamente a una temperatura de 85 a 130°C y a presiones de 5 a 15 kg/cm<sup>2</sup>.

- 5 Un reactor de apoyo que funciona en fase gaseosa se pone aguas abajo de la unidad de destilación catalítica para tratar el producto de la corriente superior y alcanzar la separación de acetileno requerida para etileno de calidad para polímeros (que es 0 ppm). El funcionamiento de la unidad de destilación catalítica y el reactor de apoyo combinados estará acompañado típicamente por perturbaciones en el monóxido de carbono (CO), variaciones en las concentraciones de alimentaciones diénicas y acetilénicas, desactivación del catalizador, así como otros trastornos de procesamiento predecibles. En particular, las oscilaciones de la concentración de CO pueden conducir a difusiones térmicas en reactores iniciales. Cambios en la concentración de la alimentación de CO desde el porcentaje molar diseñado de aproximadamente 0,05% hasta un máximo de aproximadamente 0,2%, como los esperados en un ciclo semanal para un craqueador de etileno típico, disminuirán la actividad de cualquier catalizador y así disminuirán la hidrogenación de los alquinos y dienos. Mantener una conversión estable de los alquinos y dienos sin hidrogenar las olefinas es extremadamente difícil sin la presencia de reactores de lecho fijo. Un reactor (de apoyo) de lecho fijo tiene la capacidad de ajustar rápidamente la temperatura de entrada. Esto proporciona un manejo más eficaz de incrementos o disminuciones en el CO que teniendo que modificar el funcionamiento de la destilación catalítica. Con el uso del reactor de apoyo, son posibles ganancias significativas de etileno de aproximadamente 0,2%, que representan casi aproximadamente 35% de selectividad hacia etileno con 100% de conversión de acetileno y 5000 ppm o menos de dienos y sustancias acetilénicas C<sub>3</sub> y más pesados de salida totales.

## 2. Convertidor de acetileno "inicial" de gas en bruto

- En la tecnología de plantas de producción de etileno convencionales, los craqueadores LPG pueden producir corrientes de alimentación gaseosas en bruto a partir de instalaciones de craqueo que contienen C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> y cantidades traza de hidrocarburos C<sub>6</sub> y superiores así como hidrógeno y metano. Estas alimentaciones gaseosas en bruto también pueden contener impurezas significativas tales como 1,3-butadieno, metilacetileno, propadieno, acetileno, isopreno y cantidades traza de otras impurezas hidrocarbonadas. La presente solicitud puede usarse en sistemas de hidrogenación "iniciales" usados para retirar acetileno, mientras que al mismo tiempo las otras impurezas también se hidrogenan hasta componentes olefínicos útiles.

- En un "convertidor de gas en bruto inicial", el gas craqueado procedente de la sección de compresión y la sección de retirada de gas ácido se fracciona para retirar materiales altamente insaturados pesados (metilacetileno, propadieno, butadieno, por ejemplo). La reacción tiene lugar en fase de vapor sobre un lecho fijo (o una serie de lechos fijos) con interenfriamiento. Se sabe bien en la industria que si la concentración de acetilenos y/o dienos supera 10.000 ppm, entonces el aumento adiabático de temperatura como resultado de la hidrogenación será tal que se producirá una reacción descontrolada.

- Típicamente, la concentración de hidrógeno gaseoso es mayor que la cantidad estequiométrica necesaria para una hidrogenación completa de las impurezas que están presentes en el gas en bruto. Para minimizar el riesgo de que el hidrógeno gaseoso en exceso hidrogene el etileno en la corriente de alimentación, el catalizador de hidrogenación debe ser muy selectivo y tener una alta tolerancia a las variaciones de CO. Si el catalizador no es selectivo o tolerante, entonces tendrá lugar una cantidad mayor de hidrogenación, destruyendo las olefinas. Además, esta mayor cantidad de hidrogenación en fase de vapor liberará calor adicional elevando la temperatura de la reacción e incrementando así aún más la velocidad de hidrogenación. Esto dará como resultado finalmente descontrol a no ser que se controle. También es importante alcanzar esta alta selectividad no solo a la temperatura baja de comienzo de proceso (SOR) sino en un intervalo de temperaturas tan amplio como sea posible, ya que se necesitan variaciones de temperatura para controlar la conversión durante los picos de CO así como por las condiciones de desactivación del catalizador del final del proceso (EOR). Una selectividad baja de acetileno en etileno a temperaturas superiores puede conducir a descontroles de la reacción, ya que tanto el etileno como el hidrógeno están en gran exceso. Esto puede ser especialmente cierto cuando el CO se reduce desde un pico de nuevo hasta un nivel normal o cuando se aproxima el final del proceso.

- Condiciones de reacción típicas para la hidrogenación selectiva incluyen una temperatura de 15,5°C [60°F] a 93,3°C [200°F], una presión de 6.895·10<sup>5</sup> Pa [100 psig] a 17.237·10<sup>5</sup> Pa [250 psig] y una velocidad espacial de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000 h<sup>-1</sup> [GHSV]. Bajo condiciones de procesamiento típicas y usando un catalizador de Pd convencional, todo el acetileno y una porción superior de los dienos y las sustancias acetilénicas superiores se hidrogenan solo cuando una porción sustancial del etileno se hidrogena en etano.

- En referencia ahora a la Fig. 1, en una realización de la presente invención, el gas 10 de carga, un effluente procedente de un procedimiento de craqueo, se comprime en 12 hasta entre 10.342 y 17.237·10<sup>5</sup> Pa [150 y 250 psig] y a continuación se alimenta a la columna 14 de destilación catalítica. El gas de carga puede precalentarse o no para adaptarse a las temperaturas de la columna. El gas de carga pasaría típicamente a través de uno o más lechos 15 de seguridad para retirar venenos tales como plomo (Pb), arsénico (As) y mercurio (Hg). Estos son venenos de catalizador conocidos y los lechos de seguridad se emplearían de una manera conocida para proteger al catalizador de destilación catalítica. Entrando en la columna de destilación catalítica, del 8% al 20% en peso de la alimentación diénica y acetilénica se hidrogena en los lechos 16 y 18 catalíticos situados en la sección 20 de rectificación de la columna. Los lechos catalíticos incluyen el catalizador de Sud Chemie que se describe anteriormente. El catalizador usado dentro de una columna de destilación catalítica consiste bien en un solo catalizador o bien en varios catalizadores del mismo

tipo con diferentes aportes de metal para ajustar la actividad, situados en diferentes porciones de la columna. En referencia de nuevo al procedimiento y el sistema de hidrogenación selectiva descritos en la Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. 2004/0019245A1 titulada "Olefin Plant Recovery System Employing a Combination of Catalytic Distillation and Fixed Bed Catalytic Steps", es posible (Figura 3), dentro de las secciones inferiores de la torre de destilación catalítica o en el prerreactor (78) de lecho fijo que precede a la torre de destilación catalítica, o ambos, incluir un catalizador que no es del tipo Sud Chemie descrito anteriormente sino uno que tiene una funcionalidad para tolerar y retirar venenos selectivos tales como mercaptanos antes de su contacto con el catalizador de Sud Chemie sin apartarse de la invención, ya que el grueso de la reacción se producirá sobre el catalizador de Sud Chemie.

La hidrogenación se produce en fase líquida en modo de destilación catalítica. Aunque solo se muestran dos lechos 16 y 18 catalíticos reactivos, esto es sólo a modo de ejemplo y podría ser cualquier número de lechos, dependiendo de los requisitos de cualquier planta particular o el deseo de ajustar la actividad del catalizador a través del uso de sistemas catalíticos más complejos. Elementos internos 22 y 24 de fraccionación, que pueden ser bandejas o relleno, se proporcionan en la sección 20 de rectificación. Elementos internos de fraccionación adicionales podrían situarse entre los lechos 16 y 18 catalíticos. La sección 26 de separación por arrastre contiene elementos internos 28 de fraccionación.

La corriente superior 42 procedente de la columna se enfría en el condensador 44 de la corriente superior con agua de enfriamiento o con refrigeración, según sea necesario, y el vapor y el líquido resultantes se separan en el tambor 46 de reflujo. El líquido resultante procedente del tambor 46 de reflujo se alimenta a través del conducto 48 de nuevo a la columna como reflujo. El vapor 50 de la corriente superior contiene la mayoría de los compuestos  $C_5$  y más ligeros, mientras que la fase 48 líquida se usa para someter a reflujo la columna. Sin embargo, la corriente 50 superior en forma de vapor no pasa a la fraccionación subsiguiente sino a un sistema reactor de lecho fijo en fase de vapor que consiste en uno o más lechos de catalizador con medidas para calentar y/o enfriar la alimentación en forma de vapor. La corriente 50 superior se intercambia en primer lugar frente al efluente 74 del sistema reactor de lecho fijo para recuperar calor. A continuación, pasa al calentador 66 donde se controla la temperatura del vapor que entra en el primer reactor 68 de lecho fijo (que contiene el catalizador de Sud Chemie). En el reactor 68, se hidrogena alguna porción del acetileno  $C_2$  así como alguna porción de los alquinos y dienos  $C_3$  y más pesados que no se convertían en la columna de destilación catalítica. Las condiciones y el número de reactores de lecho fijo empleados son tales que el acetileno  $C_2$  se retira completamente de la corriente 74 efluente sin pérdida de etileno y propileno a lo largo de todo el sistema (destilación catalítica más reactores de lecho fijo). La adición del sistema reactor de lecho fijo a la columna de destilación catalítica incrementa drásticamente tanto el comportamiento de todo el sistema como la capacidad de ese sistema para responder a variaciones del procedimiento y a la desactivación del catalizador.

Los criterios de funcionamiento para la sección de rectificación de la columna de destilación catalítica son que se creen condiciones en las que los hidrocarburos saturados se hidrogenen hasta la extensión posible sin ninguna hidrogenación de etileno y propileno. Esto se efectúa:

1. Haciendo funcionar la columna de modo que se minimicen el etileno y el propileno en la fase líquida, y
2. Haciendo funcionar la columna de destilación catalítica de modo que todavía permanezcan alquinos y diolefinas  $C_2$  a  $C_5$  sin convertir en la corriente 50 superior de la columna.
3. Utilizando el catalizador de Sud Chemie para alcanzar alta selectividad.

En la operación de destilación catalítica de la presente invención, la función de destilación se diseña y se pone en práctica para destilar esencialmente todos los componentes  $C_5$  y más ligeros como corriente superior y esencialmente todos los componentes  $C_6$  y más pesados como colas. Alternativamente, la división podría estar en el número de carbono  $C_4$  donde esencialmente todos los componentes  $C_4$  y más ligeros van a la corriente superior y los componentes  $C_5$  y más pesados quedan como colas. Para hidrogenar selectivamente el acetileno, los alquinos y dienos  $C_3$  y los alquinos, dienos y olefinas  $C_4$  y más pesados, mientras el etileno y el propileno quedan sin hidrogenar, la sección 20 de rectificación se hace funcionar de modo que haya un gradiente de concentración sustancial de materiales  $C_4$  y  $C_5$  con relación a materiales  $C_2$  y  $C_3$  en la fase líquida en la que se produce la mayoría de la hidrogenación. Esto puede controlarse mediante la variación del trabajo del hervidor y la velocidad de reflujo para alcanzar la composición deseada de la corriente superior y las colas.

La elección del funcionamiento de la columna de destilación catalítica bien como un despentanizador o bien como un desbutanizador será una función tanto de la composición de la alimentación como de los requisitos de hidrogenación deseados para los productos. Las condiciones de funcionamiento preferidas para un despentanizador serán una presión de  $5.171 \cdot 10^5$  Pa [75 psig] a  $24.132 \cdot 10^5$  Pa [350 psig] y una temperatura del lecho catalítico de aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ . De forma similar, las condiciones de funcionamiento preferidas para una columna desbutanizadora serán una presión de  $6.895 \cdot 10^6$  a  $27.580 \cdot 10^5$  Pa [de 100 psig a aproximadamente 400 psig] y una temperatura del lecho catalítico de aproximadamente  $30^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $13^\circ\text{C}$ .

Además de controlar la fraccionación global, los perfiles de temperatura y composición a lo largo de las secciones reactivas pueden controlarse ajuntando las velocidades de retirada de calor sobre la columna y mediante recirculación de líquido dentro de y/o alrededor de los lechos catalíticos. Según se muestra en la Fig. 2, las bandejas 30 y 31 recogen el líquido descendente que se extrae como corrientes 32 y 34 laterales. Estas corrientes pueden pasar o no a través de los interenfriadores 36 y 38 y a continuación reinyectarse de nuevo a la columna a través de los colectores

## ES 2 318 512 T3

40 de distribución. Esto permite que una porción del calor de reacción se retire en los interenfriadores. Disponiendo los interenfriadores de este modo, el medio de enfriamiento puede ser agua, mientras que el enfriamiento en los condensadores de la corriente superior puede necesitar estar proporcionado al menos parcialmente por refrigeración mecánica. De ahí que el uso de los interenfriadores pueda reducir significativamente la porción del calor de reacción que necesita retirarse mediante refrigeración mecánica.

La hidrogenación en la columna 14 se produce en fase líquida sobre el catalizador de Sud Chemie. La extensión de la reacción depende de la reactividad relativa de los diversos componentes y la concentración de estos componentes en la fase líquida en cualquier punto particular de la columna. Los alquinos y dienos  $C_2$  y  $C_3$  son mucho más reactivos que el etileno y el propileno, de modo que reaccionan en primer lugar y rápidamente. Sin embargo, las reactividades relativas de etileno, propileno y las olefinas, los dienos y los alquinos  $C_4$  y más pesados son muy cercanas. Para hacer reaccionar una cantidad significativa de las olefinas, los dienos y los alquinos  $C_4$  y más pesados sin ninguna pérdida significativa de etileno y propileno, la concentración del etileno y el propileno en la fase líquida debe minimizarse y los perfiles de concentración y temperatura desde la parte superior al fondo deben controlarse. Puesto que esta fase de la hidrogenación se produce en una columna de fraccionación, este control puede efectuarse ajustando el reflujo de la corriente superior producido por el condensador 44 de la corriente superior y el reflujo de la corriente lateral procedente de los interenfriadores 36 y 38. Las composiciones líquidas de etileno y propileno pueden mantenerse bajas en las zonas reactivas a través de incrementos en el flujo del reflujo 48 y/o un enfriamiento incrementado entre lechos en 36 y 38.

El sistema descrito en la presente memoria proporciona la flexibilidad de tener dispositivos de circulación tanto no enfriados como enfriados en las zonas 16 y 18 catalíticas dentro de la sección 20 de rectificación. Esta mejora permite el control deseado de la temperatura y la composición con una perturbación mínima en la destilación global. Esto se efectúa extrayendo líquido de circulación inmediatamente por debajo de los lechos catalíticos como corriente 52 y/o 54 desde los puntos 53 y 31 de extracción, respectivamente, y devolviéndolo a través de la bomba 56 y el intercambiador 58 de calor a la parte superior del mismo lecho como las corrientes 60 y/o 62. Alternativamente, el líquido puede extraerse del lecho catalítico más bajo y devolverse al lecho más alto a través de la corriente 62. Puede usarse enfriamiento en 58, si es necesario, para proporcionar combinadamente un ajuste de la composición y un interenfriamiento entre lechos reactivos. Por ejemplo, la retirada de la corriente 34 de interenfriamiento desde el punto 31, enfriando esa corriente en el intercambiador 38 y devolviendo el flujo al sistema 41 de distribución, enfriará el líquido pero no cambiará la composición. Sin embargo, extraer el mismo líquido desde 31, hacerlo pasar por el conducto 54 a través de la bomba 56 hacia el intercambiador 58, enfriando el líquido y devolviéndolo al distribuidor 40 de líquido por encima del lecho catalítico cambiará el perfil de composición dentro de la columna. Esta flexibilidad de diseño puede usarse para maximizar la eficacia de la hidrogenación. De este modo, se mantiene la opción de enfriar frente a un medio de enfriamiento más caliente, reduciendo el dispositivo de circulación/interenfriador modificado el costoso enfriamiento de bajo nivel requerido en el sistema de la corriente superior. Por otra parte, el calor retirado mediante estas corrientes de circulación puede utilizarse en cualquier parte de la planta de producción de etileno para reducir el consumo de energía. Otra ventaja del esquema de circulación es que permite un flujo de líquido relativamente grande sin afectar al comportamiento global de separación de la columna debido a materiales pesados en la corriente superior como en la técnica anterior. Con los grandes flujos de líquido, el dispositivo de circulación puede proporcionar el aporte de líquido necesario sobre el catalizador sin la necesidad de un reflujo adicional. Esto permite el funcionamiento de la columna de destilación catalítica a relaciones de reflujo inferiores que las previamente posibles sin la penalización en la eficacia de destilación observada con la técnica anterior. Relaciones de reflujo en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,8 en peso son satisfactorias para producir el necesario humedecimiento con líquido del catalizador cuando con la técnica anterior se requerían valores tan altos como aproximadamente 5. Además de la reducción obvia en los requerimientos de energía, estarán disponibles en la presente invención presiones parciales de hidrógeno superiores debido a las relaciones de reflujo inferiores, dando como resultado menores volúmenes de catalizador requeridos.

En una columna de destilación catalítica, es crítico mantener el catalizador humedecido en todo momento para asegurar que la reacción se produzca en fase líquida. La selectividad de un sistema de destilación catalítica se basa en parte en que la reacción tenga lugar en fase líquida mientras ciertos componentes que el operario desea que permanezcan sin reaccionar, tales como etileno, permanecen en la concentración más alta en fase de vapor. Mantener un cierto tráfico de líquido descendiendo por la columna es crítico para conservar el catalizador humedecido. Si el tráfico de líquido es mayor de 3906 kg de líquido/h/m<sup>2</sup> [800 libras de líquido/h/pie<sup>2</sup>] de sección transversal de la columna, el catalizador estará altamente humedecido y se mantendrá la selectividad de la reacción.

Una variable de control secundaria sería la variación en el reflujo con la variación asociada en el trabajo del hervidor. De este modo, tanto la temperatura como la composición del lecho catalítico pueden alterarse para alcanzar la hidrogenación deseada.

Adicionalmente, una posición de alimentación variable que permita un punto de alimentación principal por debajo de la sección 22 de separación por arrastre proporcionará alguna separación de cualesquiera componentes pesados presentes en la alimentación antes de alcanzar tanto el lecho 16 catalítico como la corriente 52 lateral para el primer dispositivo de circulación. De este modo, se elimina la circulación de los componentes potencialmente incrustantes pesados sobre el lecho catalítico. Además, pueden incorporarse puntos de alimentación por encima del primer lecho catalítico para permitir una operación de renovación y así evitar problemas de catalizador en exceso y pérdida de

## ES 2 318 512 T3

selectividad resultante bajo estas condiciones de flujo inferior. Estas colas 63 procedentes de la columna 14 se envían para un procesamiento adicional, según se desee.

Según se muestra en la Fig. 1, sistema reactor de apoyo de lecho fijo proporciona una hidrogenación adicional de la corriente 50. Este sistema es típicamente dos reactores con un interenfriador, pero podría ser una serie de reactores con interenfriadores entre reactores sucesivos. El sistema reactor de lecho fijo proporciona cuatro ventajas:

1. La columna de destilación catalítica ya no necesita funcionar para altos niveles de hidrogenación sino que puede hacerse funcionar para la productividad máxima del catalizador de Sud Chemie, una ganancia neta de etileno con alta conversión de acetileno, metilacetileno y propadieno, mientras se mantiene la especificación para el acetileno  $C_2$ .
2. Pueden ajustarse cambios en la concentración de la corriente superior de destilación catalítica de sustancias acetilénicas y dienos resultantes de la desactivación del catalizador, el incremento en el contenido de monóxido de carbono o un cambio en el material de alimentación.
3. La retirada de hidrógeno puede mantenerse durante perturbaciones temporales y/o desactivación o envenenamiento del catalizador, estabilizando así el comportamiento de sistemas de refrigeración aguas abajo. Si variara la cantidad de hidrógeno procedente del sistema, las presiones parciales del sistema de destilación aguas abajo cambiarían y la cantidad requerida de refrigeración variaría. Esto podría crear perturbaciones no deseables del procedimiento.
4. Se proporciona una oportunidad para la regeneración del catalizador mediante el uso de reactores de lecho fijo de recambio, prolongando así la vida de funcionamiento útil de todo el sistema.

Además del control del perfil de temperatura y composición a la largo de la columna, es importante funcionar con una conversión menos que completa de los alquinos y dienos a lo largo de la columna de destilación catalítica. Haciendo esto, pueden alcanzarse ganancias de etileno y propileno. Por otra parte, este funcionamiento requiere menos catalizador que la hidrogenación total de la técnica anterior, maximizando así la productividad del catalizador de destilación catalítica. El funcionamiento con un sistema reactor de lecho fijo después de la columna permite que se produzca esto.

Si la columna se hiciera funcionar de modo que hubiera no más de aproximadamente 1% de concentración de etileno en el líquido en los lechos reactivos, podría alcanzarse una hidrogenación por encima de aproximadamente 95% de los dienos  $C_2$  a  $C_5$  y más pesados. Esto da como resultado de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 7.500 ppm de dienos y sustancias acetilénicas en la corriente 50 de vapor procedente del tambor 46 de reflujo y una pérdida de etileno mínima de aproximadamente 1%. Para alcanzar 100% de conversión de acetileno, las pérdidas de etileno serían aún superiores. Este funcionamiento coincide con una retirada de hidrógeno de aproximadamente 30-35%, dependiendo de la composición de la alimentación. Sin embargo, cuando las conversiones globales de los dienos y las sustancias acetilénicas  $C_2$  a  $C_5$  y más pesados se reducen hasta entre aproximadamente 80 y 95% dando como resultado de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 20.000, y típicamente aproximadamente 15.000, ppm de dieno y acetileno  $C_2$  a  $C_5$  en la corriente 50 de salida, pueden alcanzarse ganancias de etileno.

Con reactores de lecho fijo situados después de la columna 14 de destilación catalítica, y con el catalizador de la invención descrito anteriormente, puede tolerarse un afloramiento de acetileno con de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 55.000, y típicamente aproximadamente 20.000, ppm de alquinos y dienos  $C_3$  y más pesados combinados procedente de la columna de destilación catalítica. Se ha mostrado que un sistema típico con dos reactores de hidrogenación de lecho fijo con interenfriamiento hidrogena 100% del acetileno que entra en el sistema reactor de lecho fijo y aproximadamente 75% de los dienos y alquinos  $C_3$  y más pesados combinados que entran en el sistema reactor de lecho fijo. Esto da como resultado de aproximadamente 2500 a aproximadamente 14.000 y típicamente sólo aproximadamente 5000 ppm de afloramiento de dienos y sustancias acetilénicas procedente del sistema combinado. Esto representa aproximadamente 97% de hidrogenación de los alquinos y las diolefinas  $C_2$  y más pesados totales en la alimentación. Tal funcionamiento permite ganancias de etileno globales sustanciales de hasta aproximadamente 0,5% con aproximadamente 70% de selectividad global de acetileno hacia etileno con una conversión de acetileno de 100%. Esta es una mejora sustancial sobre la técnica anterior.

La reactividad de hidrogenación específica de etileno es solo ligeramente inferior que la reactividad específica de propadieno. Así, la observación cercana de la conversión de dienos  $C_3$  proporciona una indicación fiable de la estabilidad de la ganancia de etileno y puede usarse como un punto de control para el sistema. Para el sistema de destilación catalítica solo, cuando la conversión de dienos  $C_3$  está entre 40 y 60%, y típicamente 45%, se observan pérdidas de etileno. Sin embargo, cuando se trabaja en condiciones en las que la conversión de dienos  $C_3$  en la columna de destilación catalítica está entre 10 y 35%, y típicamente aproximadamente 20%, son posibles ganancias de etileno de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 0,5%. Con el presente sistema, la conversión de propadieno puede incrementarse sustancialmente mientras todavía se mantiene la ganancia de etileno.

Durante el funcionamiento normal de una unidad de producción de etileno, son típicas variaciones en el contenido de monóxido de carbono del gas 10 de carga. Además, la calidad del material de alimentación o la intensidad de funcionamiento pueden cambiarse, lo que influirá en el contenido de sustancias acetilénicas y diolefinas del gas de carga.

Para un volumen de catalizador fijo en la columna de destilación catalítica, los incrementos en las concentraciones de monóxido de carbono o dienos y sustancias acetilénicas de entrada dan como resultado típicamente una conversión inferior y así liberaciones superiores de estos productos no deseados en la corriente 50. En el procedimiento que incluye un sistema reactor de lecho fijo, la temperatura del vapor 50 que entra en el sistema reactor de lecho fijo puede ajustarse bien para incrementar o bien para disminuir la reactividad del sistema reactor y así seguir los cambios en la actividad de la reacción de destilación catalítica y mantener una retirada completa de acetileno  $C_2$  y una alta eficacia de retirada de hidrógeno.

Finalmente, se diseña un sistema reactor de hidrogenación de lecho fijo para incluir no solo reactores en funcionamiento sino también recambios. La desactivación del catalizador se producirá tanto en el sistema de lecho fijo como en el sistema de destilación catalítica. No es posible regenerar el catalizador de destilación catalítica sin cortar el procedimiento o instalar una columna paralela. Ambas opciones son costosas. Sin embargo, un reactor de fase de vapor de lecho fijo de recambio es una opción relativamente económica. Utilizando un sistema reactor de lecho fijo con un recambio en lugar del concepto de una sola columna de la técnica anterior, la vida útil del procedimiento puede mejorarse sustancialmente.

En el sistema de hidrogenación de lecho fijo, la corriente 50 superior neta procedente de la destilación catalítica pasa a través del intercambiador 64 de calor de flujo cruzado y el calentador 66 de entrada hacia el primer reactor 68 de lecho fijo. El efluente procedente del primer reactor 68 va a través del interenfriador 70 hacia la segunda hidrogenación de lecho fijo en el reactor 72. Puede usarse del mismo modo una serie de lechos fijos seguidos por interenfriadores, para alcanzar la transferencia térmica necesaria cuando se requiera. El efluente procedente del último reactor 72 va de nuevo a través del intercambiador 64 de calor de flujo cruzado donde se extrae calor y se calienta la alimentación 50 a los reactores de lecho fijo. La temperatura de entrada a los reactores de lecho fijo puede cambiarse rápidamente bien para incrementar o bien para disminuir la extensión de la hidrogenación en los reactores de lecho fijo. Tal control es necesario para manejar satisfactoriamente cambios en la concentración de monóxido de carbono o de la alimentación de dieno y acetileno. Hasta un ascenso adiabático de temperatura máximo de 26,67°C [80°F] total para ambos lechos, es posible un funcionamiento estable del lecho fijo sin pérdida de etileno. Se espera un ascenso adiabático típico de 1,67°C [35°F] para el funcionamiento normal. Con un ascenso adiabático de temperatura de aproximadamente 21,1°C a 26,7°C [70 a aproximadamente 80°F] y típicamente aproximadamente 26,7°C [80°F], el manejo de aproximadamente 35.000 a aproximadamente 58.000, y típicamente aproximadamente 43.000, ppm de alquinos y dienos procedentes de la destilación catalítica da como resultado de aproximadamente 9.000 a aproximadamente 30.000, y típicamente aproximadamente 10.000, ppm de dienos y sustancias acetilénicas  $C_3$  y más pesados en la corriente 74 de productos final mientras se mantiene 100% de conversión de acetileno  $C_2$  principalmente en etileno.

De un modo a similar, el control de temperatura en la entrada a los reactores de lecho fijo puede proporcionar compensación para la desactivación del catalizador proporcionando las temperaturas de inicio de proceso y final de proceso típicas al sistema de lecho fijo. En la técnica anterior, esto solo podría alcanzarse mediante una corrección de temperatura en la columna de destilación catalítica. Esto requiere un cambio de presión en la columna y así las condiciones de fraccionación se alterarán. Tanto con la columna de destilación catalítica como con el sistema reactor de lecho fijo de la presente invención, la columna de destilación catalítica puede funcionar en condiciones de fraccionación constantes y se requerirán correcciones de temperatura inferiores para el sistema de lecho fijo. Esto mejora la estabilidad del sistema y permite una vida del catalizador más prolongada.

La Fig. 2 presenta una realización alternativa de la presente invención. En lugar de que la corriente 42 superior de la columna de destilación catalítica pase al intercambiador 44 y a continuación al tambor 44 de reflujo, la corriente 42 superior se hace pasar directamente al intercambiador 64 de flujo cruzado y al sistema reactor de lecho fijo. Después del sistema reactor de lecho fijo, el efluente se enfría en 65 y el reflujo 48 para la columna se separa en 67 como líquido 69 condensado y se devuelve a la columna.

Puesto que la corriente que entra en el sistema reactor de lecho fijo todavía contiene todo el reflujo para la columna, la temperatura de funcionamiento de los reactores de lecho fijo será algo superior para asegurar un flujo de vapor completo. Esto cambiará la actividad del catalizador diseñado y la velocidad espacial para asegurar un funcionamiento estable. La ventaja de este sistema será un flujo másico superior de hidrocarburo que minimizará el ascenso de temperatura a través de los lechos fijos, una presión parcial de hidrógeno reducida que mejorará la selectividad y una velocidad espacial superior que tanto mejorará la selectividad como disminuirá los costes de catalizador.

La Fig. 3 ilustra una realización alternativa de la presente invención que incorpora un prerreactor. Esta disposición es ventajosa para la hidrogenación selectiva en masa de alimentaciones altas en dienos y alquino. Después de la compresión en 12 y el posible tratamiento en un lecho de seguridad (no mostrado), el material de alimentación en fase de vapor se mezcla con líquido 76 de recirculación procedente de la bomba 56 de la columna 14 y la mezcla bifásica se hace pasar simultáneamente a través de un reactor 78 de lecho fijo. Se produce la hidrogenación y la presencia de líquido sirve para controlar el ascenso de temperatura a través de vaporización. El reactor 78 de hidrogenación puede diseñarse como un reactor en funcionamiento más un recambio para permitir prolongar el funcionamiento útil del sistema. Después del prerreactor, la mezcla de líquido/vapor bien puede enviarse a la columna directamente como una alimentación mixta o bien puede separarse en un tambor de separación y el líquido y el vapor alimentarse separadamente a la columna. Lo último se prefiere ya que cualesquiera oligómeros formados en la hidrogenación inicial estarán en la fase líquida y pueden alimentarse a la columna debajo de los lechos catalíticos, reduciéndose así la formación de incrustaciones.

Realizar las hidrogenaciones en lecho fijo antes de la columna 14 de destilación catalítica permitirá una utilización posiblemente superior del catalizador sin experimentar pérdida de etileno para esa porción de la hidrogenación debido a la gran cantidad de dienos y alquinos preferentemente adsorbidos de reactividad superior disponibles para la hidrogenación. Con una utilización superior de catalizador, serían necesarios volúmenes de catalizador inferiores haciendo el procedimiento más económico. Se requiere todavía una unidad de destilación catalítica después de un prerreactor para alcanzar las especificaciones de hidrogenación. Se anticipa que un máximo de 50% y típicamente 20% del trabajo de hidrogenación puede realizarse en el prerreactor.

Otra ventaja de un reactor de hidrogenación de lecho fijo antes de la columna 14 de destilación catalítica es que el reactor puede usarse como un lecho de seguridad para venenos del catalizador. Una ventaja adicional más es que el sistema prerreactor externo podría tener un recambio y así permitir la regeneración sin el requisito de cortar toda la planta para la sustitución del catalizador.

Alternativamente, según se muestra en la Fig. 4, el líquido 76 procedente de la bomba 56 puede fluir descendentemente a través del lecho 78 fijo y la corriente de vapor procedente del compresor 12 puede fluir ascendentemente. El líquido procedente de las colas del reactor 78 de lecho fijo fluye a continuación hasta una posición inferior de la columna 14 y el vapor fluye hasta un punto de entrada superior. La ventaja de esta secuencia de procesamiento en contracorriente es que los oligómeros resultantes de las reacciones de polimerización de los hidrocarburos insaturados se retiran del lecho catalítico a medida que se forman y no pasan sobre la porción restante del lecho catalítico. Además, este líquido se envía a la columna 26 en un punto de entrada inferior, minimizando cualquier contaminación potencial del catalizador en la columna 14.

Los oligómeros que pueden formar incrustaciones en el catalizador de destilación catalítica se separan fácilmente y no ascienden por la columna para contaminar el catalizador. Por otra parte, como en la opción de flujo simultáneo, el lecho catalítico del prerreactor puede tener un recambio, permitiendo la regeneración mientras el resto del sistema está en funcionamiento. La capacidad de regenerar fácilmente en línea incrementará las duraciones del ciclo del sistema ya que se espera que la zona catalítica en la entrada de la alimentación tenga el grado más alto de formación de incrustaciones.

Para minimizar la formación de incrustaciones en el prerreactor de lecho fijo, las velocidades de flujo de líquido necesitan ser suficientes para minimizar los puntos calientes locales debido al alto calor de hidrogenación y a la eliminación por lavado del catalizador de cualesquiera oligómeros formados. El funcionamiento de estos lechos es preferiblemente en la zona continua de vapor. Para alimentaciones gaseosas craqueadas que exhiben tendencias extremas a la formación de incrustaciones, también es posible funcionar en la zona continua de líquido.

La Fig. 5 ilustra una realización adicional de la presente invención que incorpora reactores de lecho fijo dentro de las corrientes líquidas del dispositivo de circulación o el interenfriador que se extraen de la columna 14. Los reactores 82 y 84 de hidrogenación de lecho fijo se sitúan en la corriente lateral procedente de la bandeja 30 de recogida y la corriente lateral procedente de la bandeja 31 de recogida, respectivamente. Estos lechos 82 y 84 fijos están además de las secciones 16 y 18 de hidrogenación reactivas en las secciones 16 y 18 de hidrogenación en la columna 14 de destilación catalítica. Una zona 85 de transferencia másica en forma de relleno estructurado o bandejas también se añade por encima del punto de extracción y por debajo del lecho catalítico. Esta zona permite que el hidrógeno se sature en la fase líquida y proporciona así el hidrógeno requerido para la hidrogenación de los alquinos y dienos en el líquido extraído.

La capacidad de la presente invención para retirar de aproximadamente 30 a aproximadamente 40% del hidrógeno del gas de carga antes de las etapas de enfriamiento y condensación disminuye el consumo de energía y reduce el coste de capital. La capacidad para hidrogenar 100% del acetileno independientemente de la concentración de monóxido de carbono sin ninguna pérdida de olefinas  $C_2$  o  $C_3$  no era posible con la técnica anterior. Las etapas combinadas de lecho fijo y destilación catalítica proporcionan un manejo superior de trastornos del sistema mientras que mantienen estables la hidrogenación de dienos/alquinos y la retirada de hidrógeno.

La Fig. 6 ilustra una realización de un sistema inicial en fase de vapor de la presente invención.

En un sistema reactor de hidrogenación catalítica selectiva inicial convencional, los reactores para acetileno preceden al desmetanizador en el procedimiento. Existen dos opciones en la práctica actual. Una es un desetanizador inicial y la otra es un despropanizador inicial. En la variación del diseño del desetanizador inicial, el desetanizador es la primera columna de destilación y los reactores están en la corriente superior. Así, la alimentación contiene una corriente  $C_2$  y más ligera. De forma similar, en una unidad despropanizadora inicial, la columna de destilación inicial es el despropanizador. Como los reactores para acetileno se usan para tratar la corriente superior de esta columna, la alimentación a los reactores está compuesta por hidrocarburos  $C_3$  y más ligeros. El sistema de reacción es una combinación de reactores con un interenfriador entre cada par de reactores. Los interenfriadores se usan para limitar el ascenso de temperatura y alcanzar la selectividad requerida, es decir, limitar la pérdida de etileno como etano.

En los diseños de desetanizadores y despropanizadores convencionales, los dienos  $C_2$  y superiores tienen que limitarse a una cantidad baja, típicamente menor de aproximadamente 10.000 ppm. De forma importante, puede haber cantidades mínimas de cualesquiera acetilenos o dienos  $C_4$  en el producto de la corriente superior. Estos estarían presentes en la alimentación como resultado de una separación menor que la perfecta. Usando catalizadores conven-

cionales, este nivel bajo de dienos y sustancias acetilénicas totales se requiere para alcanzar 100% de conversión de acetileno sin un ascenso excesivo de la temperatura del reactor. Nótese que el objetivo principal es retirar el acetileno hasta niveles de <1 ppm a la salida. La conversión de acetilenos y dienos hidrocarbonados superiores no tiene necesariamente que ser esencialmente 100%. Sin embargo, cuanto más alta sea la conversión, más ventajas de procesamiento resultan. Puesto que el hidrógeno y las olefinas están en exceso en estas alimentaciones, la selectividad del catalizador es importante. La reacción de olefinas con hidrógeno representa una pérdida en la selectividad, por ejemplo pérdida de etileno como etano o pérdida de propileno como propano. Además, estas reacciones provocarán generación de calor adicional debido al calor exotérmico de reacción. En estas reacciones, la conversión de hidrógeno total indica la reacción total y de ahí el calor generado.

La generación excesiva de calor (en cualquier reactor antes del interenfriamiento) conducirá a ascensos de temperatura excesivos a través del reactor, que a su vez conducen a descontroles en la temperatura. En la práctica, el ascenso de temperatura a través de cualquier reactor está limitado. Si el sistema se hace funcionar con un ascenso de temperatura bajo, la selectividad se mejora ya que se limita la extensión de la reacción o la conversión de hidrógeno. Para una conversión de hidrógeno dada, esto requerirá más reactores que si el ascenso de temperatura diseñado es superior. Un ascenso de temperatura superior a través de cualquier reactor permitirá que se produzcan reacciones no selectivas con mayor frecuencia. Así, un diseñador optimiza el número de reacciones frente a la pérdida de selectividad. Aunque es posible hidrogenar niveles superiores de acetilenos y dienos en sistemas en fase de vapor convencionales cuando se usan catalizadores convencionales, tiene que usarse un gran número de reactores e interenfriadores costosos para evitar descontroles y/o pérdidas de selectividad. Para materiales de alimentación con más de 10.000 ppm de acetilenos y dienos totales y especialmente si el sistema de fraccionación inicial era un desbutanizador y la alimentación resultante contenía alquinos y dienos C<sub>4</sub> y más ligeros por encima de 20.000 ppm, se requieren tres o más sistemas reactores.

En el procedimiento mejorado actual (Fig. 6), el sistema de compresión está seguido por una torre de destilación que funciona como un despropanizador. El producto de las colas que contiene hidrocarburos C<sub>4</sub> y superiores se procesa adicionalmente para retirar los dienos y alquinos C<sub>4</sub> y superiores habitualmente con una combinación de reactores de lecho percolador y columnas de destilación.

La corriente superior del producto de la torre despropanizadora que incluye acetileno C<sub>2</sub> así como metilacetileno y propadieno, que totalizan más de aproximadamente 10.000 ppm, puede tratarse con una serie de reactores iniciales a lo que se apora el catalizador SCI mejorado. Aunque en la Fig. 6 se ha mostrado una serie de 3 reactores de fase de vapor de lecho fijo con interenfriamiento, en muchos casos, debido a la selectividad mejorada del catalizador, el procesamiento puede tener lugar con menos de tres reactores y dos interenfriadores. Con este sistema de reacción, pueden retirarse dienos y alquinos C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> sin pérdidas de etileno o propileno y sin descontroles de temperatura como resultado de la selectividad en fase de vapor superior a conversiones de hidrógeno equivalentes (o generación de calor).

Los siguientes ejemplos ilustran aspectos de la invención así como comparaciones entre el catalizador usado en el procedimiento de la invención y el uso de catalizadores disponibles comercialmente. Los Ejemplos 1-10 ilustran un procedimiento de funcionamiento en fase gaseosa y los Ejemplos 11-14 ilustran un funcionamiento en fase líquida.

#### Ejemplo 1

(Comparativo)

Este es un ejemplo de comparación que demuestra las propiedades de un catalizador disponible comercialmente que no está dentro del alcance de la invención. El catalizador disponible comercialmente puede obtenerse de Sud-Chemie Inc. de Louisville, KY bajo el nombre de producto de G-83C. El análisis muestra que el catalizador contiene 0,018 por ciento en peso de paladio y 0,07 por ciento en peso de plata sobre un portador de alúmina. El portador para el catalizador tiene una superficie específica según BET de aproximadamente 4,3 m<sup>2</sup>/g. El catalizador tiene un volumen de poros total de 0,295 cm<sup>3</sup>/g y una distribución del volumen de poros en nm como sigue:

| Diámetro de poros en nm       | Porcentaje de volumen de poros total |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| 35,6-100,0 · 10-1nm           | 0,00%                                |
| 100,0-300,0 · 10-1nm          | 0,10%                                |
| 300,0-500,0 · 10-1nm          | 0,07%                                |
| 500,0-1000,0 · 10-1nm         | 0,27%                                |
| Por encima de 1000,0 · 10-1nm | 99,56%                               |

## Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación y las propiedades del catalizador de Sud Chemie usado en el procedimiento de la presente invención. El catalizador se prepara sumergiendo 25 gramos de esferas de alúmina disponibles comercialmente (tamaño) con una superficie específica según BET de aproximadamente 3,5 m<sup>2</sup>/g usando el método del nitrógeno en una solución de cloruro de paladio de concentración suficiente para dar una carga de paladio de 0,018 por ciento en peso con una profundidad de penetración de paladio controlada para que al menos aproximadamente 90 por ciento del paladio esté dentro de aproximadamente 250 micras de la superficie de las esferas. Después de la impregnación con paladio, el catalizador se calcina a 250°C durante aproximadamente 3 horas. El catalizador se reduce en húmedo a continuación en una solución acuosa de formiato sódico al 5 por ciento calentada hasta una temperatura de aproximadamente 76°C (170°F) durante aproximadamente una hora. El catalizador se lava a continuación libre de cloruros (menos de 100 ppm) con agua desionizada a aproximadamente 71°C (160°F). El catalizador se seca a continuación a aproximadamente 121°C (250°F) durante aproximadamente 18 horas. El catalizador precursor que contiene paladio se impregna a continuación con plata introduciendo las esferas de catalizador en una solución de nitrato de plata de concentración suficiente para dar una carga de plata de 0,05 por ciento en peso. El catalizador se calcina a continuación a 454°C durante tres horas. El catalizador resultante tiene un volumen de poros total de 0,519 cm<sup>3</sup>/g y una distribución del volumen de poros de como sigue:

| <b>Diámetro de poros en nm</b> | <b>Porcentaje de volumen de poros total</b> |
|--------------------------------|---------------------------------------------|
| 35,6-100,0 · 10-1nm            | 0,00%                                       |
| 100,0-300,0 · 10-1nm           | 0,10%                                       |
| 300,0-500,0 · 10-1nm           | 0,07%                                       |
| 500,0-1000,0 · 10-1nm          | 0,27%                                       |
| Por encima de 1.000,0 · 10-1nm | 99,56%                                      |

## Ejemplos 3 (comparativo) y 4

El catalizador de Sud Chemie del Ejemplo 2 se puso en un reactor tubular metálico y se probó bajo condiciones de hidrogenación en fase gaseosa. Se recogieron muestras gaseosas de la alimentación y el producto a intervalos de tiempo especificados en una muestra analizada fuera de línea mediante cromatografía de gases. La presión total en el reactor se mantuvo a  $10.343 \cdot 10^5$  Pa [150 psig]. La GHSV típica usada era 5500 h<sup>-1</sup>. El intervalo de temperatura probado era de 60°C a 87,78°C [de 140°F a 190°F]. Los catalizadores probados eran (1) el catalizador de paladio/plata sobre alúmina inicial comercial del Ejemplo comparativo 1 y (2) el catalizador de la invención del Ejemplo 2.

La composición de la alimentación en fase gaseosa se da en la Tabla 1. Esta alimentación representa un nivel de CO normal así como altas aportaciones de diolefinas y sustancias acetilénicas (35.000 ppm de dienos y alquinos totales).

TABLA 1

| <b>Ejemplo I Composición de la Alimentación en Fase Gaseosa</b> |                    |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------|
| <b>Componente</b>                                               | <b>Volumen (%)</b> |
| H <sub>2</sub>                                                  | 18,20              |
| N <sub>2</sub>                                                  | 26,26              |
| CO                                                              | 0,06               |
| Etileno                                                         | 28,55              |
| Acetileno                                                       | 0,07               |
| Propano                                                         | 0,22               |
| Propileno                                                       | 17,83              |
| Metilacetileno (MA)                                             | 0,40               |
| Propadieno (PD)                                                 | 0,28               |
| n-Butano                                                        | 0,04               |
| 2-Butenos                                                       | 0,95               |

# ES 2 318 512 T3

TABLA 1 (continuación)

| Ejemplo I Composición de la Alimentación en Fase Gaseosa |      |
|----------------------------------------------------------|------|
| 1-Buteno                                                 | 5,89 |
| 1,3-Butadieno (BD)                                       | 0,93 |
| Isopreno                                                 | 0,31 |

Resultados que muestran el comportamiento comparativo entre el catalizador convencional, G83-C (Ejemplo Comparativo 3), y el catalizador de Sud Chemie empleado en el procedimiento de la invención (Ejemplo 4) se proporcionan en la Tabla 2.

TABLA 2

| Resultados con 600 ppm de CO              |                                      |                                      |
|-------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Ejemplo                                   | 3 (Comp.)                            | 4                                    |
| Tipo de Catalizador                       | G83-C                                |                                      |
| Peso (g)                                  | 0,5                                  | 0,5                                  |
| Temperatura del Lecho °C                  | 80°C [176°F.]                        | 80°C [176°F.]                        |
| Presión de Reacción Pa                    | 10,343·10 <sup>5</sup> Pa [150 psig] | 10,343·10 <sup>5</sup> Pa [150 psig] |
| GHSV (h <sup>-1</sup> )                   | 5359                                 | 5338                                 |
|                                           |                                      |                                      |
| % Conversión de Acetileno                 | 93,56                                | 100,00                               |
| % Ganancia/Pérdida de Etileno             | -2,60                                | -0,89                                |
| % Selectividad de Acetileno hacia Etileno | -998                                 | -343                                 |
| % Conversión de Propadieno                | 61,80                                | 51,82                                |
| % Conversión de Metilacetileno            | 83,28                                | 92,41                                |
| % Selectividad de MA/PD hacia propileno   | 91                                   | 93                                   |
| % Conversión de Butadieno                 | 82,43                                | 96,31                                |
| % Selectividad de Butadieno hacia Butenos | 95                                   | 98                                   |
| % Conversión de Isopreno                  | 72,11                                | 99,24                                |

# ES 2 318 512 T3

TABLA 2 (continuación)

| Resultados con 600 ppm de CO                   |           |        |
|------------------------------------------------|-----------|--------|
| Ejemplo                                        | 3 (Comp.) | 4      |
| Velocidad conv. H <sub>2</sub> , g-mol/h/g cat | 0,0047    | 0,0057 |
|                                                |           |        |
| Conversión de Hidrógeno                        | 12,47     | 11,37  |
| <b>Composición de Entrada</b>                  |           |        |
| ppm en peso de Acetileno                       | 655       | 654    |
| ppm en peso de Propadieno                      | 3860      | 3815   |
| ppm en peso de Metilacetileno                  | 5483      | 5548   |
| ppm en peso de Butadieno                       | 17258     | 17237  |
| ppm en peso de Dienos C <sub>5</sub>           | 7274      | 7125   |
| ppm en peso total (acetileno+dienos)           | 34531     | 34379  |
|                                                |           |        |
| <b>Composición de Salida</b>                   |           |        |
| ppm en peso de Acetileno                       | 42        | 0      |
| ppm en peso de Propadieno                      | 1475      | 1838   |
| ppm en peso de Metilacetileno                  | 917       | 421    |
| ppm en peso de Butadieno                       | 3032      | 637    |
| ppm en peso de Dienos C <sub>5</sub>           | 2028      | 54     |
| ppm en peso total (acetileno+dienos)           | 7494      | 2950   |

Una comparación de los resultados del Ejemplo Comparativo 3 y el Ejemplo 4 muestra que a 80°C [176°F] la conversión de acetileno del catalizador mejorado (Ejemplo 4) es superior que la del catalizador convencional (Ejemplo Comparativo 3) con muchas menos pérdidas de etileno. Esto se produce incluso a una conversión de hidrógeno global neta inferior. Así, el Ejemplo 4 mostraría una selectividad superior con una generación de calor inferior. Esto permite el uso de menos reactores, si se desea. A esta temperatura, el catalizador del Ejemplo 4 alcanzaba la especificación de acetileno de 0 ppm con menos de 1% de pérdida de etileno mientras que el catalizador convencional del Ejemplo Comparativo 3 permitía 42 ppm de acetileno en el producto con 2,6% de pérdida de etileno.

La ventaja del catalizador mejorado es bien la reactividad (conversión de hidrógeno) superior con la misma selectividad de los dienos C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> con conversiones de acetileno similares o bien la selectividad superior con la misma conversión (Tabla 2). Los datos del Ejemplo 4 muestran aproximadamente 3.000 ppm de salida totales de los dienos superiores en comparación con aproximadamente 7.500 ppm de salida para el catalizador convencional (Ejemplo 3).

## ES 2 318 512 T3

Puesto que la conversión de hidrógeno para el Ejemplo 4 es de hecho inferior, esto se traduce en una selectividad muy superior. Esto proporciona una ventaja para la destilación catalítica con aplicaciones en reactores de preparación en las que están presentes más de 10.000 ppm de alquinos y dienos superiores en la alimentación junto con el acetileno. La ventaja de usar un catalizador con tal reactividad superior para C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> es que el producto libre de acetileno requerirá menos procesamiento o puede no requerir ninguna etapa de procesamiento adicional para purificar de dienos e impurezas acetilénicas C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>.

El catalizador mejorado proporciona un tramo de funcionamiento de temperatura de funcionamiento más amplio que el catalizador del Ejemplo 3. El tramo de funcionamiento se define como la diferencia entre la temperatura en la que existen pérdidas significativas de etileno y la temperatura inicial en la que se alcanza la especificación de acetileno. La temperatura de reacción se usa comercialmente en este tipo de sistemas como el principal parámetro de control para mantener la elaboración de producto según las especificaciones a través de períodos de variación de la composición de alimentación. La temperatura también se eleva durante los picos de CO y a lo largo de la duración del proceso a medida que el catalizador se desactiva para mantener la especificación del producto. Es muy importante usar un catalizador con un tramo amplio de alta selectividad de acetileno hacia etileno de modo que la calidad del producto pueda ser constante. Además, cuando la temperatura se eleva y se prefiere la hidrogenación de etileno en etano, pueden resultar descontroles de temperatura de un catalizador de tramo de temperatura estrecho. El tramo de temperatura del catalizador del Ejemplo 4 es mucho más amplio que el del catalizador empleado en el Ejemplo 3. Así, los datos muestran que el catalizador mejorado del Ejemplo 4 puede usarse a hasta 80°C [176°F] con pérdidas mínimas, pero el catalizador del Ejemplo 3 no puede usarse a esa temperatura sin elaborar un producto que no cumpla las especificaciones.

Ejemplos 5 (comparativo) y 6

Además de la alimentación baja en CO, una alimentación alta en CO que simulaba una condición de pico de CO se usó para algunos de los experimentos. La única diferencia entre la alimentación alta en CO y la alimentación de la Tabla 1 es que el CO es 0,12% sobre una base volumétrica. La presión total en el reactor para todos los experimentos en fase gaseosa se mantuvo a 10.343.10<sup>5</sup> Pa [150 psig]. El intervalo de temperatura probado era de 60°C a 87,78°C [de 140 a 190°F]. Resultados que muestran el comportamiento comparativo entre el catalizador convencional G83-C y el catalizador mejorado se proporcionan en la Tabla 3 posteriormente, en la que el Ejemplo 6 ilustra la invención y el Ejemplo 5 se presenta con propósitos de comparación y está fuera del alcance de la invención.

TABLA 3

| Resultados con 1.200 ppm de CO            |                                      |                                      |
|-------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Ejemplo                                   | 5 (Comp.)                            | 6                                    |
| Tipo de Catalizador                       | Ejemplo Comp. 1                      | Catalizador del Ejemplo 2            |
| Peso (g)                                  | 0,52                                 | 0,50                                 |
| Temperatura del Lecho °C                  | 85°C [185°F]                         | 86°C [185°F]                         |
| Presión de Reacción Pa                    | 10,343·10 <sup>5</sup> Pa [150 psig] | 10,343·10 <sup>5</sup> Pa [150 psig] |
| GHSV (h <sup>-1</sup> )                   | 5348                                 | 3890                                 |
|                                           |                                      |                                      |
| % Conversión de Acetileno                 | 96,50                                | 100,00                               |
| % Ganancia/Pérdida de Etileno             | -6,80                                | -0,48                                |
| % Selectividad de Acetileno hacia Etileno | -2992                                | -192                                 |

# ES 2 318 512 T3

TABLA 3 (continuación)

| Resultados con 1.200 ppm de CO                 |           |        |
|------------------------------------------------|-----------|--------|
| Ejemplo                                        | 5 (Comp.) | 6      |
| % Conversión de Propadieno                     | 70,00     | 34,00  |
| % Conversión de Metilacetileno                 | 86,52     | 94,93  |
| % Selectividad de MA/PD hacia propileno        | 78        | 92     |
| % Conversión de Butadieno                      | 84,62     | 98,33  |
| % Selectividad de Butadieno hacia Butenos      | 89        | 98     |
| % Conversión de Isopreno                       | 71,95     | 94,07  |
| Velocidad conv. H <sub>2</sub> , g-mol/h/g cat | 0,0065    | 0,0031 |
| Conversión de Hidrógeno                        | 17,42     | 8,01   |
| <b>Composición de Entrada</b>                  |           |        |
| ppm en peso de Acetileno                       | 607       | 607    |
| ppm en peso de Propadieno                      | 3860      | 3860   |
| ppm en peso de Metilacetileno                  | 5530      | 5530   |
| ppm en peso de Butadieno                       | 13214     | 13214  |
| ppm en peso de Dienos C <sub>5</sub>           | 3308      | 3308   |
| ppm en peso total (acetileno+dienos)           | 26519     | 26519  |
|                                                |           |        |
| <b>Composición de Salida</b>                   |           |        |
| ppm en peso de Acetileno                       | 21        | 0      |
| ppm en peso de Propadieno                      | 1159      | 2548   |
| ppm en peso de Metilacetileno                  | 746       | 280    |
| ppm en peso de Butadieno                       | 2032      | 221    |
| ppm en peso de Dienos C <sub>5</sub>           | 9288      | 196    |
| ppm en peso total (acetileno+dienos)           | 4886      | 3245   |

## ES 2 318 512 T3

El comportamiento con alto contenido de CO a temperatura superior es importante ya que durante los picos periódicos de CO las temperaturas se elevarán para alcanzar la especificación de acetileno deseada. Al final del pico de CO, antes de que la temperatura pueda reducirse, existe una alta probabilidad de descontrol de temperatura. Los catalizadores con tramos de temperatura amplios que se solapan entre períodos de bajo y alto contenido de CO son ideales para un comportamiento tolerante al CO. La Tabla 3 muestra que el catalizador mejorado alcanzaba la especificación de acetileno a 85°C [185°F] mientras que el catalizador convencional todavía permitía 21 ppm de acetileno en la salida. La selectividad de acetileno hacia etileno era superior para el sistema catalítico del Ejemplo 6 que la obtenida con el catalizador del Ejemplo 5, dando el último como resultado pérdidas de etileno de 6,8% de menos de 1%. El ejemplo también muestra que la conversión de hidrógeno para el catalizador convencional estaba por encima de 17% en comparación con 8% para el catalizador del procedimiento. La alta conversión para el caso convencional refleja la alta pérdida de etileno como etano y representa no solo una desventaja económica sino también una situación de descontrol potencial debido a la alta cantidad de calor generada.

Al mismo tiempo, el catalizador mejorado proporcionaba de nuevo dienos y sustancias acetilénicas C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> totales muy inferiores en la salida (3.200 ppm frente a 4.900 ppm para G83-C) convirtiéndolo en un catalizador superior para esta aplicación. A esta temperatura y este nivel de CO superiores, la selectividad de MA/PD hacia el propileno para el catalizador del Ejemplo 6 es 92% en comparación con 78% para el catalizador del Ejemplo 5. Además, la selectividad de butadieno hacia butenos para el catalizador del Ejemplo 6 es 98% en comparación con 89% del catalizador del Ejemplo 5. Ambas selectividades de dienos y sustancias acetilénicas hacia olefinas son importantes para la calidad del producto ya que las pérdidas de olefinas (propileno y buteno) conducen a una pérdida de producto valioso.

Ejemplos 7 a 10

En estos ejemplos, no se usaban acetileno ni CO en la alimentación. La Tabla 4 indica la composición de la alimentación. La presión total en el reactor para estos experimentos se mantuvo a 4.257·10<sup>5</sup> Pa [60 psig] y la GHSV usada estaba en el intervalo de 30.000-200.000. El intervalo de temperatura probado era de 60°C a 93,3°C [de 140°F a 200°F]. Los catalizadores probados eran el catalizador G83-C inicial comercial (Ejemplo Comparativo 1) y el catalizador de Sud Chemie empleado en el procedimiento de la invención (Ejemplo 2). Resultados que muestran el comportamiento comparativo entre el catalizador convencional G83-C y el catalizador mejorado se proporcionan en la Tabla 5 posterior en la que los Ejemplos 8 y 10 ilustran la invención y los Ejemplos 7 y 9 se presentan con propósitos de comparación y están fuera del alcance de la invención:

TABLA 4

| Composición de la Alimentación en Fase Gaseosa |              |
|------------------------------------------------|--------------|
| Componente                                     | % en Volumen |
| H <sub>2</sub>                                 | 11,38        |
| Metano                                         | 77,54        |
| Acetileno                                      | 0,00         |
| Etileno                                        | 3,83         |
| Propadieno                                     | 0,13         |
| Metilacetileno                                 | 0,23         |
| Propileno                                      | 3,23         |
| Propano                                        | 0,07         |
| 1,3-Butadieno                                  | 0,93         |
| 1-Buteno                                       | 1,06         |
| 2-Butenos                                      | 0,67         |
| n-Butano                                       | 0,04         |
| Isopreno                                       | 0,89         |

# ES 2 318 512 T3

TABLA 5

| 0 ppm de CO |                                                                      |                                       |                                   |                                   |                                    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 5           | <b>Ejemplo</b>                                                       | <b>7 (Comp.)</b>                      | <b>8</b>                          | <b>9 (Comp.)</b>                  | <b>10</b>                          |
|             | Tipo de Catalizador                                                  | Ejemplo Comp 1                        | Ejemplo 2                         | Ejemplo Comp, 1                   | Ejemplo 2                          |
| 10          | Peso (g)                                                             | 0,43                                  | 0,50                              | 0,43                              | 0,21                               |
|             | Temperatura del Lecho (°C)                                           | 62,2°C [144°F]                        | 62,8°C [145°F]                    | 95°C [203°F]                      | 94,4°C [202°F]                     |
|             | Presión de Reacción (Pa)                                             | 4.257·10 <sup>5</sup> Pa<br>[60 psig] | 4.137·10 <sup>5</sup><br>[60psig] | 4.137·10 <sup>5</sup><br>[60psig] | 4.137·10 <sup>5</sup><br>[60 psig] |
| 15          | GHSV (h <sup>-1</sup> )                                              | 109.000                               | 33.402                            | 204.000                           | 80.336                             |
|             | % Ganancia/Pérdida de Etileno                                        | -33,17                                | -12,47                            | -40,32                            | -27,78                             |
| 20          | % Conversión de Propadieno                                           | 84,74                                 | 96,44                             | 77,85                             | 83,12                              |
|             | % Conversión de Metilacetileno                                       | 80,39                                 | 94,25                             | 74,00                             | 83,12                              |
|             | % Selectividad de Metilacetileno/Propadieno hacia propileno          | -110,00                               | -79,00                            | -14,00                            | -19,00                             |
| 25          | % Conversión de Butadieno                                            | 77,04                                 | 93,73                             | 69,59                             | 79,36                              |
|             | % Selectividad de Butadieno hacia Butenos                            | 68,00                                 | 90,10                             | 55,00                             | 77,00                              |
| 30          | % Conversión de Isopreno                                             | 68,50                                 | 89,95                             | 56,33                             | 75,30                              |
|             | Velocidad conv. H <sub>2</sub> , g-mol/h/g cat                       | 0,07                                  | 0,07                              | 0,17                              | 0,18                               |
| 35          | Conversión de Hidrógeno                                              | 31,55                                 | 30,12                             | 36,30                             | 36,46                              |
|             | Relación de Selectividad Cinética de Butadieno frente a Etileno      | 3,6                                   | 20,8                              | 2,3                               | 4,8                                |
| 40          | Relación de Selectividad Cinética de Metilacetileno frente a Etileno | 4,7                                   | 25,0                              | 2,9                               | 5,5                                |
|             | Relación de Selectividad Cinética de Propadieno frente a Etileno     | 4,0                                   | 21,4                              | 2,6                               | 5,5                                |
| 45          | Relación de Selectividad Cinética de Isopreno frente a Etileno       | 2,9                                   | 17,3                              | 1,6                               | 4,3                                |
| 50          |                                                                      |                                       |                                   |                                   |                                    |
|             | <b>Composición de Entrada</b>                                        |                                       |                                   |                                   |                                    |
|             | ppm en peso de Acetileno                                             | 0                                     | 0                                 | 0                                 | 0                                  |
| 55          | ppm en peso de Propadieno                                            | 1306                                  | 1474                              | 1333                              | 1411                               |
|             | ppm en peso de Metilacetileno                                        | 2272                                  | 2428                              | 2320                              | 2424                               |
|             | ppm en peso de Butadieno                                             | 9319                                  | 11117                             | 9516                              | 11230                              |
| 60          | ppm en peso de Dienos C <sub>3</sub>                                 | 8912                                  | 16210                             | 9100                              | 16562                              |
|             | ppm en peso total (acetileno+dienos)                                 | 21809                                 | 30905                             | 22194                             | 31370                              |
| 65          |                                                                      |                                       |                                   |                                   |                                    |
|             | <b>Composición de Salida</b>                                         |                                       |                                   |                                   |                                    |
|             | ppm en peso de Acetileno                                             | 0                                     | 0                                 | 0                                 | 0                                  |

TABLA 5 (continuación)

| 0 ppm de CO                          |           |      |           |      |
|--------------------------------------|-----------|------|-----------|------|
| Ejemplo                              | 7 (Comp.) | 8    | 9 (Comp.) | 10   |
| ppm en peso de Propadieno            | 352       | 90   | 696       | 270  |
| ppm en peso de Metilacetileno        | 521       | 92   | 1104      | 439  |
| ppm en peso de Butadieno             | 2975      | 743  | 5441      | 2432 |
| ppm en peso de Dienos C <sub>3</sub> | 4155      | 1736 | 6568      | 4140 |
| ppm en peso total (acetileno+dienos) | 8003      | 2661 | 13809     | 7281 |

Los Ejemplos 7 y 8 proporcionan una comparación entre G83-C y el catalizador empleado en el procedimiento de la invención a aproximadamente 62,8°C [145°F]. Los Ejemplos 9 y 10 proporcionan una comparación similar a la temperatura superior de aproximadamente 94,4°C [202°F]. A ambos niveles de temperatura, G83-C y el catalizador de la invención tienen productividades catalíticas globales similares: 0,07 g-mol de H<sub>2</sub>/g cat/h a 62,8°C [145°F] y 0,17 g-mol de H<sub>2</sub>/g cat/h a 94,4°C [202°F]. Esto también se refleja en casi los mismos niveles de conversión de hidrógeno. Sin embargo, las selectividades de los catalizadores para las reacciones deseadas, es decir, las hidrogenaciones de dienos y sustancias acetilénicas C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>, frente a la reacción paralela competitiva no deseada de hidrogenación de etileno, según se expresa por la Relación de Selectividad Cinética, difieren significativamente. La relación de selectividad cinética de butadieno (BD) frente a etileno (ETH) se calcula como  $\ln(1-XBD)/\ln(1-XETH)$ , donde XBD y XETH son las conversiones fraccionadas de butadieno y etileno, respectivamente. Cuanto mayor sea la relación de selectividad cinética de butadieno frente a etileno, más selectiva será la catálisis para la hidrogenación deseada de butadieno sobre etileno.

Basándose en los resultados de la Tabla 5, los dos catalizadores exhiben selectividades significativamente diferentes. El catalizador de la invención mostraba una relación de 20,8 en comparación con 3,6 para G83-C a 60°C [140°F]. La relación para el catalizador mejorado era 4,8 en comparación con 2,3 de G83-C a 94,4°C [202°F]. Se observaron tendencias similares para las relaciones de selectividad de metilacetileno, propadieno e isopreno en comparación con etileno, siendo superior la selectividad del catalizador de la invención que la de G83-C en todos los casos. Esta comparación muestra que, en ausencia de acetileno, el catalizador mejorado muestra una reactividad superior para los dienos y las sustancias acetilénicas C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> en comparación con etileno. Esto muestra que la ventaja de selectividad para la destilación catalítica con aplicaciones a reactores de apoyo que proporciona el catalizador mejorado amplía el intervalo completo de la posible composición de CO y alquinos.

#### Ejemplos 11-14

Estos ejemplos ilustran un funcionamiento en fase líquida que emplea un catalizador conocido, denominado G68-I, de Sud Chemie, y el catalizador de Sud Chemie del Ejemplo 2. El catalizador G68-I contiene 0-2% en peso de paladio y 0-1% en peso de plata sobre alúmina y se suministra como pellas extruidas de 2,5 mm.

La alimentación en fase líquida era una mezcla de C<sub>3</sub>s, C<sub>4</sub>s y C<sub>5</sub>s saturada con hidrógeno. También se añadió a esta mezcla una cantidad determinada de etileno antes de que la alimentación se hiciera pasar sobre el lecho catalítico. Una composición típica de la composición se proporciona en la Tabla 6. Se recogieron muestras gaseosas de la alimentación y el producto a intervalos de tiempo especificados en bolsas para muestras y se analizaron fuera de línea mediante cromatografía de gases. La presión total en el reactor se mantuvo a  $34.475 \cdot 10^5$  Pa [500 psig] que es un nivel suficientemente alto para mantener la mezcla en fase líquida. La temperatura de prueba era 82,2°C [180°F].

TABLA 6

| Componente     | % en Moles de una alimentación típica |
|----------------|---------------------------------------|
| Hidrógeno      | 1,72                                  |
| Etileno        | 2,53                                  |
| Propano        | 0,34                                  |
| Propileno      | 0,30                                  |
| Propadieno     | 0,03                                  |
| Metilacetileno | 0,07                                  |
| Isobutano      | 92,11                                 |
| n-Butano       | 0,05                                  |
| t-2-Buteno     | 0,23                                  |
| l-Buteno       | 0,61                                  |
| c-2-Buteno     | 0,37                                  |
| 1,3-Butadieno  | 0,55                                  |
| Isopreno       | 1,07                                  |
| 2-me-2-butenos | 0,02                                  |

Resultados que muestran el comportamiento comparativo entre el catalizador G68-I y el catalizador de la invención (Ejemplo 2) se proporcionan en la Tabla 7 posteriormente, en la que los Ejemplos 12 y 14 ilustran el procedimiento de la invención y los Ejemplos 11 y 13 se presentan con propósitos de comparación y están fuera del alcance de la invención.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 318 512 T3

TABLA 7

| <b>Ejemplo</b>                                                                      | <b>11 (Comp.)</b>                       | <b>12</b>                               | <b>13 (Comp.)</b>                          | <b>14</b>                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Tipo de Catalizador                                                                 | G68-I                                   | Ejemplo 2                               | G68-I                                      | Ejemplo 2                               |
| Peso (g)                                                                            | 0,50                                    | 0,5005                                  | 0,5                                        | 0,5005                                  |
| Temperatura del Lecho (°C)                                                          | 84,1°C [178°F]                          | 82,2°C [180°F]                          | 82°C [179,60°F]                            | 82,7°C [181°F]                          |
| Presión de Reacción (Pa)                                                            | 34.475·10 <sup>3</sup> Pa<br>[500 psig] | 34.475·10 <sup>3</sup> Pa<br>[500 psig] | 34.475·10 <sup>3</sup> Pa<br>[500,00 psig] | 34.475·10 <sup>3</sup> Pa<br>[500 psig] |
| GHSV (h <sup>-1</sup> )                                                             | 677                                     | 955                                     | 363                                        | 568                                     |
| Relación molar estequiométrica de entrada de H <sub>2</sub> a (dienos + acetilenos) | 1,36                                    | 1,28                                    | 0,49                                       | 0,51                                    |
|                                                                                     |                                         |                                         |                                            |                                         |
| Conversión de etileno (%)                                                           | 24,09                                   | 25,29                                   | 9,68                                       | 3,10                                    |
| Conversión de Hidrógeno (%)                                                         | 61,66                                   | 68,92                                   | 61,67                                      | 80,90                                   |
| Conversión de Metilacetileno (%)                                                    | 51,67                                   | 64,70                                   | 48,93                                      | 61,51                                   |
| Conversión de propadieno (%)                                                        | 38,25                                   | 55,22                                   | 30,46                                      | 50,38                                   |
| % Selectividad de Metilacetileno/Propadieno hacia propileno                         | -30                                     | 24                                      | 34                                         | 90                                      |
| Conversión de Butadieno (%)                                                         | 39,17                                   | 56,01                                   | 35,41                                      | 46,08                                   |
| Selectividad de Butadieno hacia Butenos                                             | 73                                      | 91                                      | 94                                         | 99                                      |
| Conversión de Isopreno (%)                                                          | 32,47                                   | 45,76                                   | 27,75                                      | 28,86                                   |
| Velocidad conv. H <sub>2</sub> , g-mol/h/g cat                                      | 0,089                                   | 0,248                                   | 0,072                                      | 0,152                                   |

# ES 2 318 512 T3

TABLA 7 (continuación)

| <b>Ejemplo</b>                                                       | <b>11 (Comp.)</b> | <b>12</b> | <b>13 (Comp.)</b> | <b>14</b> |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Relación de Selectividad Cinética de Butadieno frente a Etileno      | 1,80              | 2,82      | 4,29              | 19,64     |
| Relación de Selectividad Cinética de Metilacetileno frente a Etileno | 2,64              | 3,57      | 6,60              | 30,37     |
| Relación de Selectividad Cinética de Propadieno frente a Etileno     | 1,75              | 2,76      | 3,57              | 22,29     |
| Relación de Selectividad Cinética de Isopreno frente a Etileno       | 1,42              | 2,10      | 3,19              | 10,83     |
|                                                                      |                   |           |                   |           |
| <b>Composición de Entrada</b>                                        |                   |           |                   |           |
| Hidrógeno                                                            | 1,67              | 2,27      | 1,69              | 2,00      |
| Etileno                                                              | 1,24              | 2,08      | 0,71              | 3,76      |
| Propileno                                                            | 0,47              | 0,61      | 0,26              | 0,90      |
| Propadieno                                                           | 0,02              | 0,02      | 0,02              | 0,05      |
| Etilacetileno                                                        | 0,00              | 0,02      | 0,01              | 0,05      |
| Isobutano                                                            | 94,12             | 91,81     | 90,67             | 86,50     |
| Butenos                                                              | 0,95              | 1,12      | 2,72              | 2,61      |
| 1,3-Butadieno                                                        | 0,42              | 0,52      | 0,86              | 1,32      |
| Isopreno                                                             | 0,78              | 1,21      | 2,87              | 2,4916    |
| <b>Composición de Salida</b>                                         |                   |           |                   |           |
| Hidrógeno                                                            | 0,64              | 0,72      | 0,65              | 0,38      |
| Etileno                                                              | 0,89              | 1,57      | 0,65              | 3,66      |
| Propileno                                                            | 0,43              | 0,61      | 0,26              | 0,97      |
| Propadieno                                                           | 0,01              | 0,01      | 0,01              | 0,02      |
| Etilacetileno                                                        | 0,00              | 0,01      | 0,00              | 0,02      |
| Isobutano                                                            | 95,22             | 93,33     | 92,17             | 88,30     |
| Butenos                                                              | 1,07              | 1,40      | 3,04              | 3,28      |
| 1,3-Butadieno                                                        | 0,27              | 0,23      | 0,55              | 0,71      |
| Isopreno                                                             | 0,56              | 0,67      | 1,83              | 1,79      |

## ES 2 318 512 T3

Los experimentos 11 y 12 proporcionan una comparación entre el comportamiento de G68-I y el catalizador mejorado con una alta relación molar de hidrógeno a dienos y sustancias acetilénicas de 1,3. Los experimentos 13 y 14 proporcionan una comparación similar con la relación inferior de 0,5. El catalizador mejorado mostraba una productividad catalítica muy superior en fase líquida en comparación con el catalizador convencional. Con la relación estequiométrica de hidrógeno alta, el catalizador mejorado mostraba una productividad de 0,248 en comparación con 0,089 g-mol  $\text{H}_2/\text{h}^{-1}/\text{g}$  cat para el catalizador convencional. De forma similar, con la relación estequiométrica de hidrógeno inferior, la productividad del catalizador mejorado es 0,152 en comparación con 0,072 g-mol  $\text{H}_2/\text{h}^{-1}/\text{g}$  cat para el catalizador convencional. La productividad mejorada representa una actividad incrementada para el catalizador mejorado bajo condiciones equivalentes. El catalizador mejorado permite además el uso de una cantidad inferior de catalizador, ahorrando así costes de capital para el procedimiento.

En términos de selectividad del catalizador mejorado, proporciona claramente una ventaja sobre el catalizador G68-I. La relación de selectividad cinética se usa aquí para expresar la selectividad del catalizador para las reacciones deseadas, es decir, las hidrogenaciones de dienos y sustancias acetilénicas  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  y  $\text{C}_5$ , frente a la reacción paralela competitiva no deseada de hidrogenación de etileno. Basándose en los resultados de la Tabla 6, el catalizador mejorado mostraba relaciones superiores en comparación con las relaciones del catalizador G68-I para todas las condiciones y todas las reacciones competitivas (MA, PD, BD e isopreno). En particular, para el Ejemplo 14 (catalizador mejorado, baja relación estequiométrica de hidrógeno), la relación de selectividad cinética de BD hacia etileno es 20, para MA 30, para PD 22 y para isopreno 11. Estas relaciones pueden contrastarse con la relación máxima alcanzada para el catalizador G68-I que es 6,6.

Además de la reactividad superior de este catalizador hacia dienos y sustancias acetilénicas  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  y  $\text{C}_5$ , el catalizador mejorado es más selectivo para la hidrogenación de dienos en olefinas en comparación con el catalizador G68-I. Comparar los Ejemplos 11 y 12 muestra que el catalizador mejorado tiene una selectividad de MA/PD hacia propileno de 24% en comparación con el -30% para el catalizador G68-I. La selectividad de BD hacia butenos es 91% para el catalizador mejorado en comparación con 73% para el catalizador G68-I. De forma similar, la comparación entre los Ejemplos 11 y 12 muestra una selectividad de MA/PD de 90% para el catalizador mejorado en comparación con 34% para el catalizador G68-I. De forma similar, la selectividad de BD hacia butenos es 99% para el catalizador mejorado en comparación con 94% para el catalizador G68-I.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la hidrogenación selectiva de alquino y/o dieno presentes en una corriente hidrocarbonada que contiene olefina, comprendiendo el procedimiento poner en contacto la alimentación hidrocarbonada que contiene al menos 10.000 ppm en peso de contenido de alquino y/o dieno con un catalizador en una primera zona de reacción bajo condiciones de hidrogenación selectiva, incluyendo dicho catalizador paladio y al menos un metal del Grupo IB incorporado en un soporte inorgánico, en el que el soporte tiene una superficie específica de 2 a 20 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros mayor de 0,4 cm<sup>3</sup>/g, al menos 90% del volumen de poros está contenido en poros con diámetros de poro mayores de 50 nm [500 Å], y el volumen de poros de los poros con un diámetro de poro de 50 nm [500 Å] a 100 nm [1.000 Å] comprende de 1% a aproximadamente 2% del volumen de poros total.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende uno de los siguientes (i) - (ix):

en el que

- (i) el catalizador incluye de 0,01 a 0,1 por ciento en peso de paladio y de 0,005 a 0,6 por ciento en peso de metal del Grupo IB, variando la relación en peso del metal del Grupo IB al paladio de 0,5:1 a 6:1; o
- (ii) en el que el alquino incluye acetileno; o
- (iii) en el que la olefina incluye etileno; o
- (iv) en el que las condiciones de hidrogenación selectiva incluyen una temperatura de 15,5°C [60°F] a 93,3°C [200°F], una presión de 6.895.10<sup>5</sup> Pa [100 psig] a 17.237.10<sup>5</sup> Pa [250 psig] y una velocidad espacial de 1.000 a 5.000 h<sup>-1</sup> [GHSV]; o
- (v) en el que la primera zona de reacción comprende una unidad de destilación catalítica; o
- (vi) en el que la alimentación se fracciona antes de entrar en contacto con el catalizador en la primera zona de reacción para retirar al menos una porción de los dienos y alquinos que poseen cuatro o más átomos de carbono y la alimentación resultante contiene al menos 10.000 ppm de alquinos y dienos; o
- (vii) en el que el contacto de la alimentación hidrocarbonada con el catalizador se realiza bajo condiciones de fase de vapor; o
- (viii) en el que el contacto de la alimentación hidrocarbonada con el catalizador se realiza bajo condiciones de fase de vapor y líquida mixta; o
- (ix) en el que el contacto de la alimentación hidrocarbonada con el catalizador se realiza bajo condiciones de fase líquida.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, parte (i), en el que el metal del Grupo IB es plata.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, parte (v), que comprende además retirar una corriente superior en fase de vapor de la unidad de destilación catalítica.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que al menos una porción de la corriente superior en fase de vapor se introduce en una segunda zona de reacción bajo condiciones de reacción de hidrogenación selectiva en presencia de dicho catalizador.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la segunda zona de reacción comprende al menos un reactor de lecho fijo.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, parte (vi), en el que la primera zona de reacción comprende un reactor de lecho fijo.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el reactor de lecho fijo comprende al menos dos lechos catalíticos con medios de interenfriamiento entre los lechos catalíticos.

9. Un procedimiento para la hidrogenación selectiva de uno o más alquinos y uno o más dienos en un efluente de craqueo que contiene olefina e hidrógeno, comprendiendo el procedimiento:

alimentar el efluente a una zona de reacción de destilación catalítica bajo condiciones de reacción de hidrogenación selectiva en presencia de un catalizador de hidrogenación selectiva, en el que están presentes fases tanto gaseosa como líquida y en el que el efluente está en fase de vapor que contiene al menos 10.000 ppm de alquino o alquinos y/o dieno o dienos, incluyendo dicho catalizador de hidrogenación selectiva paladio y al menos un metal del Grupo IB incorporado en un soporte inorgánico, en el

## ES 2 318 512 T3

que la superficie específica del soporte es de 2 a 20 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros es mayor de 0,4 cm<sup>3</sup>/g, al menos 90% del volumen de poros está contenido en poros con diámetros de poro mayores de 50 nm [500 Å] y el volumen de poros de los poros con un diámetro de poro de 50 nm [500 Å] a 100 nm [1,000 Å] comprende de 1 a 2% del volumen de poros total.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende uno de los siguientes (i) - (iv):

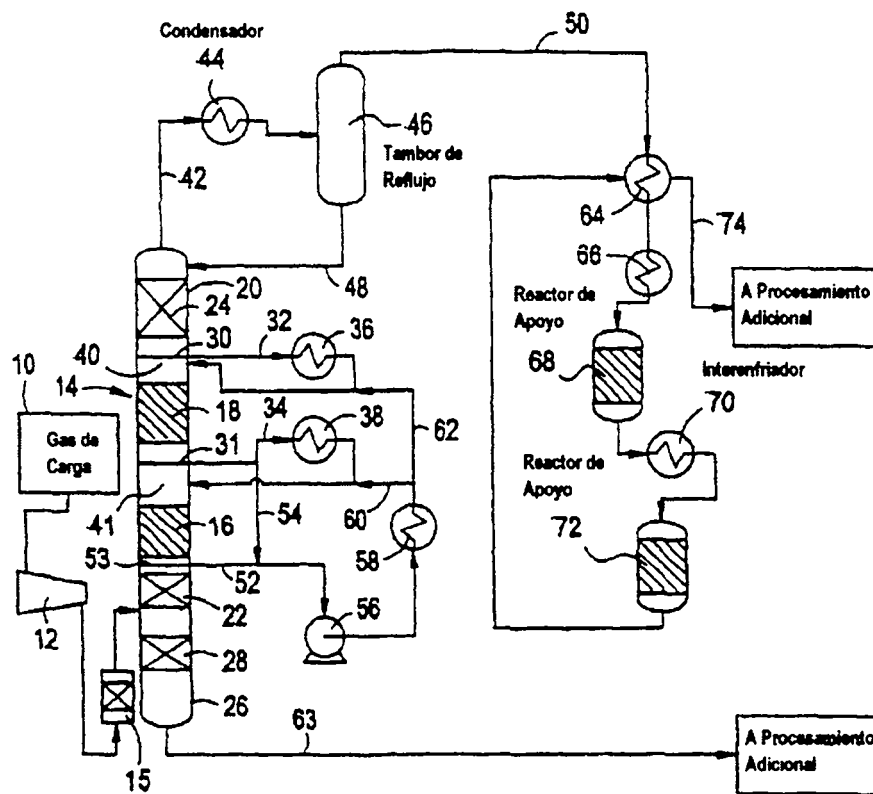
- (i) en el que el catalizador de hidrogenación selectiva incluye de 0,01 a 0.1 por ciento en peso de paladio y de 0,005 a 0,6 por ciento en peso de metal del Grupo IB, variando la relación en peso del metal del Grupo IB al paladio de 0,5:1 a 6:1; o
- (ii) en el que la zona de reacción de destilación catalítica comprende una unidad de destilación catalítica que funciona como un desbutanizador; o
- (iii) en el que la zona de reacción de destilación catalítica comprende una columna de destilación catalítica que funciona como un despentanizador; o
- (iv) en el que la zona de reacción de destilación catalítica incluye al menos un lecho fijo que contiene dicho catalizador de hidrogenación selectiva; o
- (v) en el que la zona de reacción de destilación catalítica incluye al menos dos lechos fijos con medios de interenfriamiento entre los lechos.

11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, parte (i), en el que el metal del Grupo IB es plata.

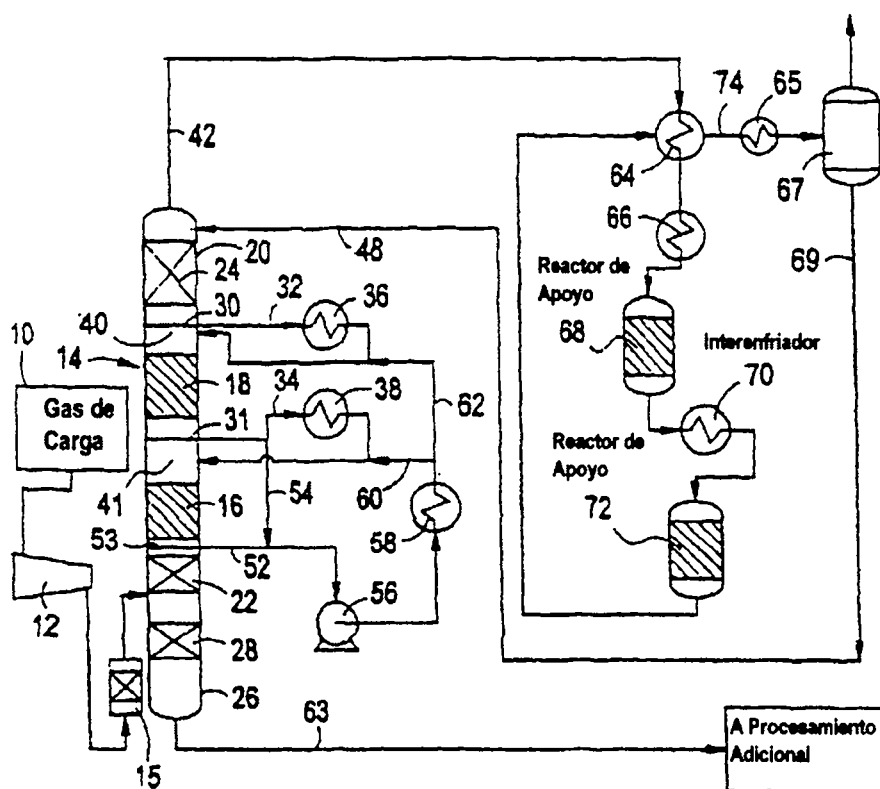
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, parte (ii), en el que la unidad de destilación catalítica se hace funcionar a una presión de 6.895.10<sup>5</sup> Pa [100 psig] a 27.580.10<sup>5</sup> Pa [400 psig] y una temperatura del lecho catalítico de 30°C a 130°C.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, parte (iii), en el que la columna de destilación catalítica se hace funcionar a una presión de entre 6.171.10<sup>5</sup> Pa [75 psig] y 24,132.10<sup>5</sup> Pa [350 psig] y una temperatura del lecho catalítico de 50°C a 150°C.

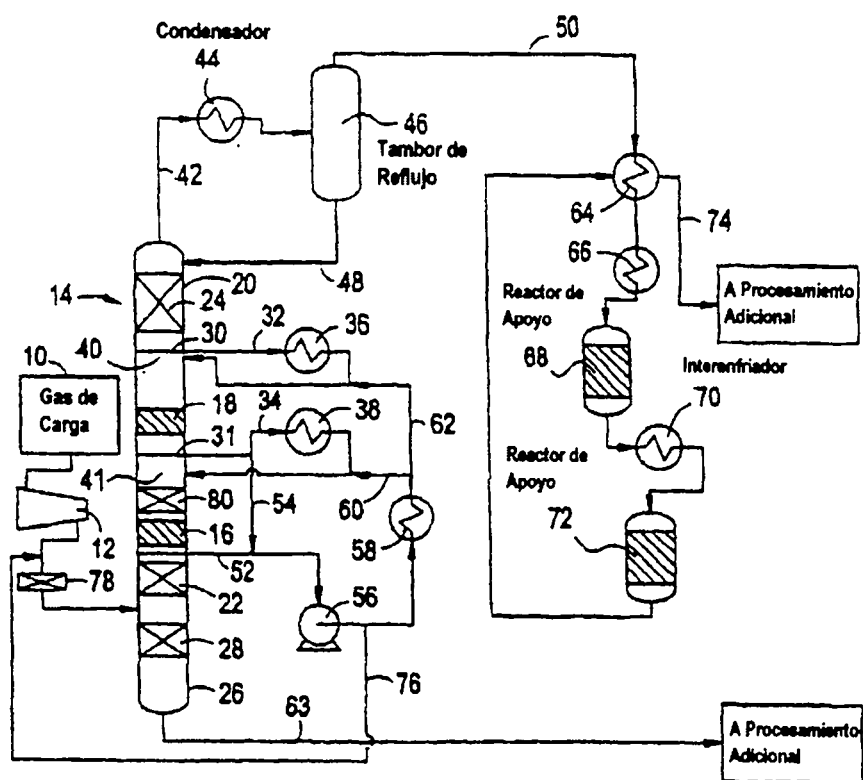
**FIG. 1**



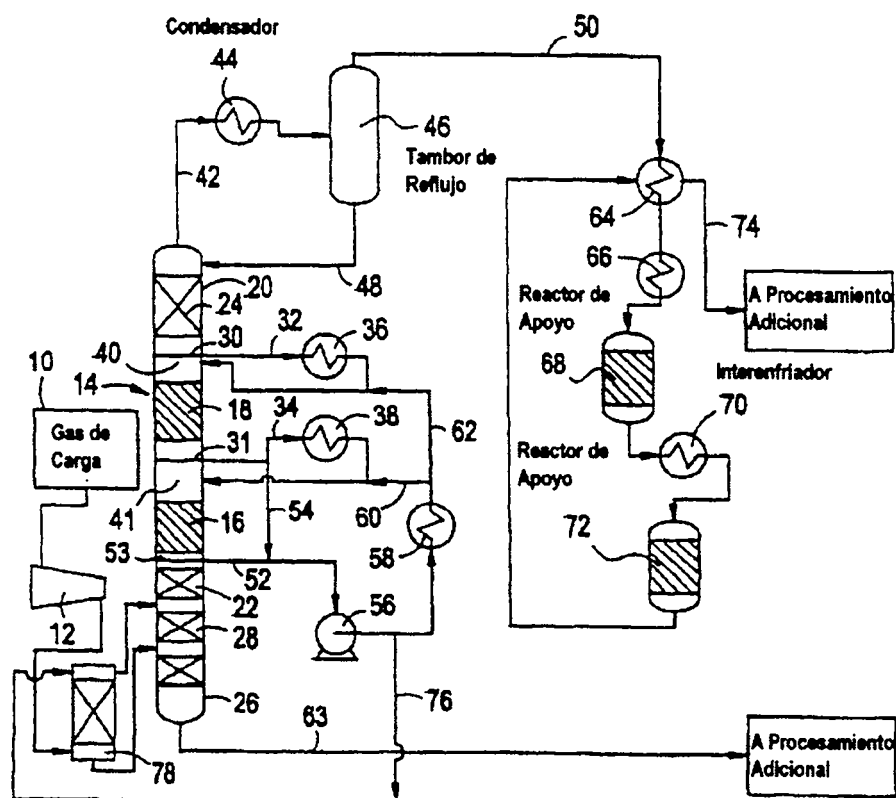
**FIG. 2**



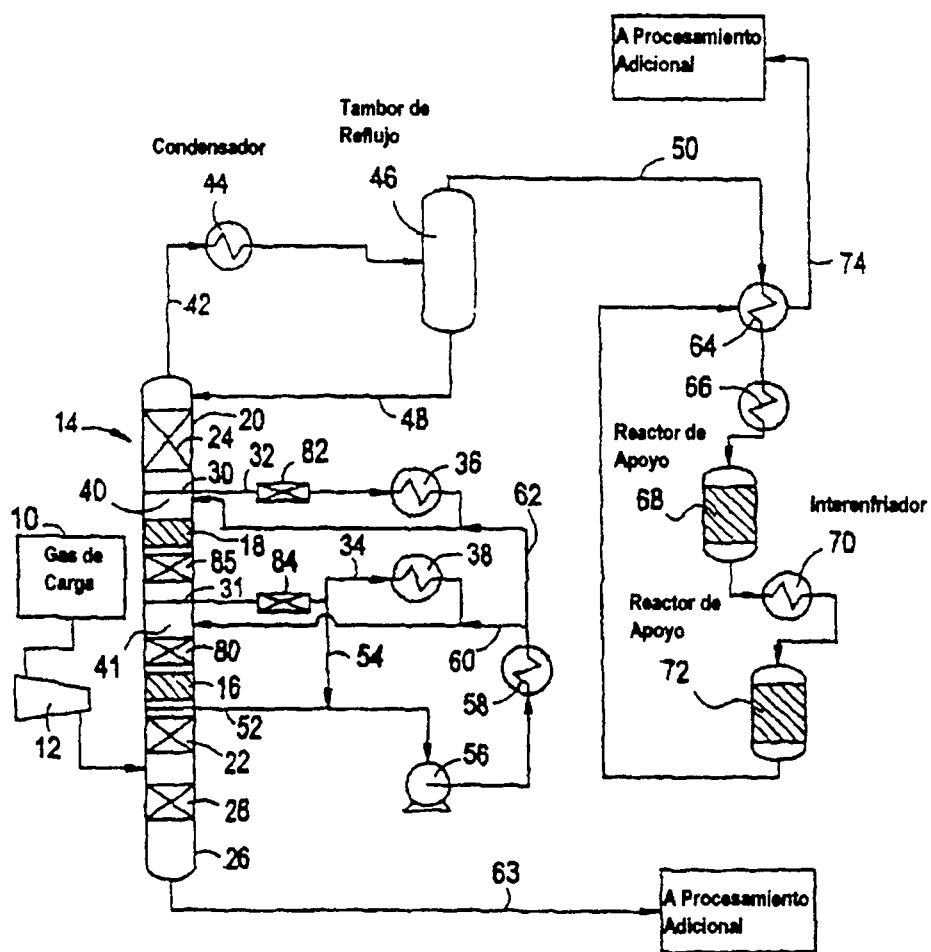
**FIG. 3**



**FIG. 4**



**FIG. 5**



**FIG. 6**

