



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0614444-6 B1

(22) Data do Depósito: 14/07/2006

(45) Data de Concessão: 12/04/2016
(RPI 2362)



(54) Título: MÉTODO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA, MÉTODO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE UM HIDROCARBONETO ALTAMENTE INSATURADO EM UM HIDROCARBONETO INSATURADO E CATALISADOR DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA

(51) Int.Cl.: B01J 23/44; B01J 23/50; B01J 27/13; C10G 49/06; B01J 37/02; C10G 45/52; C10G 45/32; C07C 5/09; C07C 5/05; B01J 37/24

(30) Prioridade Unionista: 27/07/2005 US 60/702.745

(73) Titular(es): CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP

(72) Inventor(es): TIN-TACK PETER CHEUNG, JOSEPH J. BERGMEISTER, III, ZONGXUAN HONG

MÉTODO PARA PRODUIR UM CATALISADOR DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA, MÉTODO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE UM HIDROCARBONETO ALTAMENTE INSATURADO EM UM HIDROCARBONETO INSATURADO E CATALISADOR DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA

Referência Cruzada Aos Pedidos Correlatos

[001] O presente pedido reivindica prioridade de acordo com a 35 U.S. C. § 119(e) com relação ao Pedido de Patente Provisório US número 60/702.745 intitulado "A Selective Hydrogenation Catalyst and Methods of Making and Using Same" depositado em 27 de julho de 2005. Adicionalmente, a matéria desse pedido está relacionada à matéria do Pedido de Patente Provisório US número 60/388.307 intitulado "Hydrogenation Palladium-Silver Catalyst And Methods" e depositado em 14 de junho de 2002, Pedido de Patente U.S. número 10/457.635 intitulado "Hydrogenation Palladium-Silver Catalyst And Methods" e depositado em 9 de junho de 2003, e Pedido de Patente US número 10/741.800 intitulado "Methods of Making and Using a Selective Hydrogenation Catalyst" e depositado em 19 de dezembro de 2003. Cada um dos pedidos precedentes é incorporado aqui em sua totalidade.

Campo Da Invenção

[002] A presente invenção se refere à produção de hidrocarbonetos insaturados, e mais especificamente a um catalisador de hidrogenação seletiva e métodos de fabricação e emprego dos mesmos para hidrogenar, seletivamente, hidrocarbonetos altamente insaturados.

Histórico Da Invenção

[003] Hidrocarbonetos insaturados, tais como, etileno e propileno são freqüentemente empregados como

cargas de alimentação na preparação de substâncias químicas e polímeros adicionados. Os hidrocarbonetos insaturados podem ser produzidos por pirólise ou craqueamento em vapor de hidrocarbonetos incluindo hidrocarbonetos derivados de carvão, hidrocarbonetos derivados de peça bruta sintética, naftas, gases de refinaria, etano, propano, butano, e semelhantes. Hidrocarbonetos insaturados também podem ser produzidos pela conversão de álcoois. Hidrocarbonetos insaturados produzidos dessa maneira contêm geralmente pequenas proporções de hidrocarbonetos altamente insaturados, tais como acetilenos e diolefinas que afetam adversamente a produção subsequente de substâncias químicas e polímeros. Assim, para formar um produto de hidrocarboneto insaturado tal como uma monoolefina de classificação polimérica, a quantidade de acetilenos e diolefinas na corrente de monoolefina é tipicamente reduzida. Por exemplo, no etileno de classificação polimérica, o teor de acetileno é tipicamente inferior a 2 ppm, alternativamente, menos de cerca de 1 ppm.

[004] Uma técnica geralmente usada para reduzir a quantidade de acetilenos e diolefinas em um corrente de hidrocarboneto insaturado compreendendo, primariamente, monoolefinas envolve hidrogenação seletiva de acetilenos e diolefinas em monoolefinas. Esse processo é seletivo, pelo que hidrogenação da monoolefina e dos hidrocarbonetos altamente insaturados em hidrocarbonetos saturados é minimizada. Por exemplo, a hidrogenação de etileno ou acetileno em etano é minimizada.

[005] A hidrogenação seletiva pode ser realizada empregando catalisadores compreendendo paládio (Pd) sobre

um suporte inorgânico. Contudo, em algumas circunstâncias, tais catalisadores de hidrogenação seletiva podem produzir óleo verde por oligomerização de acetilenos e diolefinas. Conforme empregado aqui, óleo verde se refere às moléculas possuindo mais de quatro átomos de carbono por molécula. O óleo verde é um dentre os vários contribuintes para a incrustação dos catalisadores de hidrogenação seletiva e desativação do catalisador resultante. A desativação do catalisador de hidrogenação seletiva resulta no catalisador possuindo atividade e seletividade baixas em relação aos hidrocarbonetos insaturados. A produção do óleo verde fica especificamente aparente nos reatores de hidrogenação de extremidade posterior. Um catalisador de hidrogenação seletiva em tais reatores de extremidade posterior requer regeneração normal e em cada ciclo de regeneração, a seletividade e a vida útil do catalisador diminuem. Portanto, existe a necessidade de um catalisador de hidrogenação seletiva que sofra menos desativação entre os ciclos de regeneração durante a hidrogenação de acetilenos e diolefinas.

Sumário Da Invenção

[006] Uma modalidade revela um método para produção de um catalisador de hidrogenação seletiva para hidrogenação de um hidrocarboneto altamente insaturado em um hidrocarboneto insaturado compreendendo contato de um suporte de catalisador inorgânico com um composto contendo cloro para formar um suporte de catalisador clorado (etapa (a)) e adição de paládio ao suporte de catalisador clorado para formar uma composição de paládio suportado que é uma composição de catalisador de hidrogenação seletiva. O

método pode compreender, adicionalmente, remoção do suporte de catalisador clorado, de uma quantidade de compostos contendo cloro, produtos de decomposição dos mesmos ou outros elementos indesejados após a etapa (a) para produzir um suporte de catalisador clorado e limpo, possuindo cerca de 10 a cerca de 1.200 ppm em peso cloro.

[007] O método pode compreender, adicionalmente, adição de pelo menos um melhorador de seletividade à composição de paládio suportado para formar uma composição de paládio suportado melhorada, onde o melhorador de seletividade compreende um composto selecionado do grupo consistindo em metais do Grupo IB, compostos de metal do Grupo IB, fósforo, enxofre, compostos de fósforo, compostos de enxofre, metais alcalinos, compostos de metal alcalino, iodo, compostos iodeto, e combinações dos mesmos. A composição de paládio suportado melhorada pode compreender cerca de 0,001 a cerca de 10 por cento em peso do melhorador de seletividade com base no peso total do catalisador.

[008] O composto contendo cloro pode compreender um composto selecionado do grupo consistindo em ácido clorídrico, um cloreto de metal alcalino, um cloreto de metal terroso alcalino, e combinações dos mesmos. Alternativamente, o composto contendo cloro pode compreender um composto selecionado do grupo consistindo em cloreto de potássio, cloreto de sódio, cloreto de lítio, e combinações dos mesmos. Alternativamente, o composto contendo cloro pode compreender um composto selecionado do grupo consistindo em cloreto de cálcio, cloreto de bário, e combinações dos mesmos. Alternativamente, o composto contendo cloro pode ser descrito pela fórmula

$N(H_yR_wR'_xR''_yR'''_z)Cl$; onde R, R', R'' e R''' são metila, etila, propila, butila ou qualquer combinação das mesmas; e v, w, x, y, z podem ser, independentemente, 0 a 4 contanto que, $v+w+x+y+z = 4$. Alternativamente, o composto contendo cloro pode compreender um composto selecionado do grupo consistindo em cloreto de amônio, cloreto de metil amônio, cloreto de tetrametilamônio, cloreto de tetraetilamônio, e combinações dos mesmos. Alternativamente, o composto contendo cloro pode compreender um composto descrito pela fórmula CCl_xH_y , onde $x + y = 4$. Alternativamente, o composto contendo cloro pode compreender tetracloreto de carbono. Alternativamente, o composto contendo cloro pode compreender um composto descrito pela fórmula $C_2Cl_xH_y$, onde $x+y=6$. Alternativamente, o composto contendo cloro pode compreender tricloroetano. O catalisador de hidrogenação seletiva pode compreender cerca de 0,01 a cerca de 1,0 por cento em peso de paládio com base no peso total do catalisador.

[009] Em uma modalidade, é revelado um catalisador de hidrogenação seletiva para hidrogenação de um hidrocarboneto altamente insaturado em um hidrocarboneto insaturado formado pelo método compreendendo contato de um suporte de catalisador inorgânico com um composto contendo cloro para formar um suporte de catalisador clorado e adição de paládio ao suporte de catalisador clorado para formar uma composição de paládio suportado que é uma composição de catalisador de hidrogenação seletiva.

[0010] Em uma modalidade, é revelado um método de hidrogenação seletiva de um hidrocarboneto altamente insaturado em um hidrocarboneto insaturado compreendendo

contato do hidrocarboneto altamente insaturado com uma composição de catalisador de hidrogenação seletiva produzida por contato de um suporte de catalisador inorgânico com um composto contendo cloro, para formar um suporte de catalisador clorado e adição de paládio ao suporte de catalisador clorado, para formar uma composição de paládio suportado. A taxa de incrustação do catalisador de hidrogenação seletiva pode ser pelo menos de cerca de 25 por cento inferior à taxa de incrustação do mesmo catalisador, quando suportado sobre um suporte de catalisador clorado sob condições de hidrogenação.

[0011] Em uma modalidade, é revelado um catalisador para hidrogenação seletiva de um hidrocarboneto altamente insaturado em um hidrocarboneto insaturado compreendendo a suporte de catalisador inorgânico, clorado, paládio e prata. O catalisador pode compreender cerca de 10 a cerca de 1.200, alternativamente cerca de 20 a cerca de 800 ppm em peso de cloro; cerca de 0,01 a cerca de 1,0, alternativamente cerca de 0,01 a cerca de 0,8 por cento em peso de paládio com base no peso total do catalisador; e (c) cerca de 0,01 a cerca de 10, alternativamente cerca de 0,01 a cerca de 5 por cento em peso da prata com base no peso total do catalisador. O catalisador pode compreender, adicionalmente, um ou mais melhoradores de seletividade selecionados do grupo consistindo em iodo, compostos iodeto, fósforo, compostos de fósforo, enxofre, compostos de enxofre, metais alcalinos, compostos de metal alcalino, e combinações dos mesmos. O catalisador pode compreender cerca de 0,001 a cerca de 10 por cento em peso do melhorador de seletividade com base no peso total do catalisador. O

suporte de catalisador inorgânico clorado pode ter uma área superficial de cerca de 2 a cerca de 100 m²/g.

Descrição Dos Desenhos

[0012] A invenção, em conjunto com as vantagens adicionais da mesma, pode ser melhor entendida com referência à descrição que se segue, tomada em conjunto com os desenhos anexos, nos quais:

[0013] A figura 1 ilustra um fluxograma de processo de uma modalidade, onde uma corrente de hidrocarboneto insaturado contendo um hidrocarboneto altamente insaturado é alimentada a um reator de hidrogenação para hidrogenação seletiva do hidrocarboneto altamente insaturado em uma monoolefina.

[0014] A figura 2 é um gráfico ilustrando as curvas de incrustação relativas durante a hidrogenação do acetileno para um catalisador de hidrogenação seletiva de controle e dois catalisadores de hidrogenação seletiva compreendendo paládio sobre um suporte de catalisador inorgânico modificado por um composto contendo cloro.

[0015] A figura 3 é um gráfico ilustrando a seletividade relativa do catalisador em relação ao etileno durante hidrogenação do acetileno em um catalisador de hidrogenação seletiva de controle e dois catalisadores de hidrogenação seletiva compreendendo paládio sobre um suporte de catalisador inorgânico modificado por um composto contendo cloro.

Descrição Detalhada Da Invenção

[0016] Em uma modalidade, um método para fabricação de um catalisador para hidrogenação seletiva de hidrocarbonetos altamente insaturados em hidrocarbonetos

insaturados compreende contato de um suporte de catalisador inorgânico com um composto contendo cloro, para criar um suporte de catalisador clorado. Em uma modalidade, o composto contendo cloro é um gás, um líquido, ou combinações dos mesmos. Paládio é subsequente adicionado ao suporte de catalisador clorado para criar uma composição de paládio suportado útil como um catalisador de hidrogenação seletiva. Um melhorador de seletividade apropriado pode ser opcionalmente adicionado à composição de paládio suportado pelo que criando uma composição de paládio suportado melhorada que é eficaz como um catalisador de hidrogenação seletiva.

[0017] Os detalhes de tais métodos são fornecidos a seguir. Conforme empregado aqui, um hidrocarboneto altamente insaturado é definido como um hidrocarboneto contendo pelo menos uma ligação tripla, ligação dupla conjugada carbono-carbono, ou ligação dupla cumulativa carbono-carbono. Conforme empregado aqui, um hidrocarboneto insaturado é definido como um hidrocarboneto contendo uma ligação dupla isolada carbono-carbono. Exemplos de hidrocarbonetos altamente insaturados incluem sem limitação acetileno, metilacetileno e propadieno. Exemplos de hidrocarbonetos insaturados incluem etileno e propileno. Também é entendido que o termo "catalisador" se refere ao suporte em conjunto com os materiais impregnados ou no suporte.

[0018] A menos que de outra forma especificado ou aparente do significado de uma frase, a palavra "ou" possui o significado de inclusão.

[0019] Em algumas concretizações, o suporte de

catalisador pode compreender um suporte inorgânico, tal como, uma ou mais aluminas, sílicas, titânias, zircônias, alumino silicatos (tal como argilas e/ou zeólitos), espinélios (tais como, aluminato de zinco, titanato de zinco e/ou aluminato de magnésio) ou combinações dos mesmos. Em algumas concretizações, um suporte de catalisador apropriado é um suporte de alfa (α)-alumina.

[0020] Um suporte de catalisador possuindo uma área superficial de cerca de 2 a cerca de 100 metros quadrados por grama (m^2/g) pode ser empregado. Alternativamente, o suporte pode ter uma área superficial de cerca de 2 a cerca de 75 m^2/g , ou cerca de 3 a cerca de 50 m^2/g . A área superficial do suporte pode ser determinada empregando qualquer método conhecido de um versado na técnica comum, usando alternativamente o método bem conhecido de Brunauer, Emmett, e Teller ("BET") por medição da quantidade de nitrogênio adsorvido pelo catalisador. Alternativamente, isso pode ser medido por intrusão de mercúrio. Um método de introdução de mercúrio apropriado é descrito no ASTM UOP 578-02, intitulado "Automated Pore Volume and Pore Size Distribution of Porous Substances por MERCURY Porosimetry," que é incorporado aqui como referência, em sua totalidade.

[0021] As partículas do suporte de catalisador possuem, de modo geral, um diâmetro médio de cerca de 1 a cerca de 10 μm , alternativamente cerca de 2 a cerca de 6 μm , e podem ter qualquer forma apropriada. Em uma modalidade, a forma do suporte de catalisador pode ser cilíndrica. Em uma modalidade alternativa, o suporte de catalisador pode ser esférico.

[0022] Inicialmente, o suporte de catalisador

inorgânico é contatado com um composto contendo cloro para criar um suporte de catalisador clorado. O composto contendo cloro pode ser um gás, líquido ou combinações dos mesmos. Uma modalidade compreende contato do suporte de catalisador inorgânico com um composto contendo cloro líquido para criar um suporte de catalisador clorado. Tal líquido pode compreender pelo menos um composto contendo cloro. Em algumas concretizações os compostos contendo cloro líquido aos qual o suporte catalisador inorgânico pode ser exposto para criar o suporte de catalisador clorado incluem, porém não são limitados a ácido clorídrico; cloreto de metal alcalino; cloreto alcalino terroso; cloroidrocarbonetos, compostos descritos pela fórmula $N(H_yR_wR'_xR''_yR'''_z)Cl$; onde R, R', R'' e R''' são metila, etila, propila, butila ou qualquer combinação das mesmas; e v, w, x, y, z podem ser 0 a 4 contanto que, $v+w+x+y+z = 4$ ou combinações dos mesmos. Em algumas concretizações, o cloreto de metal alcalino pode compreender cloreto de potássio, cloreto de sódio, cloreto de lítio, ou combinações dos mesmos. Em algumas concretizações, o cloreto alcalino terroso pode compreender cloreto de cálcio, cloreto de bário, ou combinações dos mesmos. Em algumas concretizações, os compostos descritos pela fórmula $N(H_yR_wR'_xR''_yR'''_z)Cl$ podem compreender cloreto de amônio, cloreto de metil amônio, cloreto de tetrametilamônio, cloreto de tetraetilamônio, ou combinações dos mesmos. Hidrocarbonetos clorados conforme empregado aqui, podem compreender compostos contendo 1-10 carbonos onde existe pelo menos uma substituição de hidrogênio por cloro. Em algumas concretizações os

hidrocarbonetos clorados compreendem os compostos descritos pela fórmula CCl_xH_y (onde $x+y=4$); os compostos descritos pela fórmula $\text{C}_2\text{Cl}_x\text{H}_y$ (onde $x+y=6$); ou combinações dos mesmos. Em algumas concretizações os compostos descritos pela fórmula CCl_xH_y compreendem tetracloreto de carbono, diclorometano, ou combinações dos mesmos. Em algumas concretizações, os compostos descritos pela fórmula $\text{C}_2\text{Cl}_x\text{H}_y$ compreendem tricloro etano. Em uma modalidade, o composto contendo cloro líquido compreende cloreto de potássio na solução.

[0023] O suporte de catalisador inorgânico pode ser contatado com os compostos contendo cloro líquidos de qualquer modo apropriado que forneça um catalisador de hidrogenação seletiva que satisfaça os parâmetros descritos aqui. Em uma modalidade, o método usado para contatar um suporte de catalisador inorgânico com um composto contendo cloro líquido pode ser impregnação em umectação incipiente, que é bem conhecido na técnica. Durante a impregnação em umectação incipiente, os poros do suporte se tornam substancialmente cheios com o composto contendo cloro líquido. Outros métodos de contato, tais como, encharcamento, podem também ser empregados para contatar o suporte de catalisador inorgânico com o composto contendo cloro líquido para criar um suporte de catalisador clorado.

[0024] Uma modalidade alternativa compreende, inicialmente, o contato do suporte catalisador inorgânico com um composto contendo cloro gasoso para criar um suporte de catalisador clorado. Em algumas concretizações, os compostos contendo cloro que podem ser empregados como gases incluem, porém não são limitados ao gás cloreto de

hidrogênio, gás cloro, CCl_xH_y (onde $x+y=4$), $\text{C}_2\text{Cl}_x\text{H}_y$ (onde $x+y=6$), ou combinações dos mesmos. Em outra modalidade, os compostos contendo cloro gasoso são obtidos por aquecimento de um hidrocarboneto de cloro volátil ou mistura dos mesmos.

[0025] Um método usado para contatar um suporte de catalisador inorgânico com um composto contendo cloro gasoso pode ser realizado por aquecimento do suporte catalisador inorgânico na presença de um composto contendo cloro gasoso e opcionalmente na presença de oxigênio, água, nitrogênio, hidrogênio ou misturas dos mesmos para criar um suporte de catalisador clorado. Em uma modalidade, o suporte catalisador inorgânico pode ser contatado com um composto contendo cloro gasoso a temperaturas de cerca de 300°C a cerca de 850°C por cerca de 0,2 a cerca de 20 horas.

[0026] A quantidade de composto contendo cloro depositado no suporte inorgânico é controlada independentemente do método de contato, se por contato de líquido, contato de fase gás ou combinação dos mesmos. O método de contato pode depositar uma quantidade de composto contendo cloro, tal que, o suporte de catalisador clorado, isto é, o suporte de catalisador após exposição a um composto contendo cloro, compreende cerca de 20 a cerca de 0,001 por cento em peso de cloro com base no peso total do suporte de catalisador clorado, alternativamente cerca de 10 a cerca de 0,001 por cento em peso de cloro, alternativamente cerca de 2 a cerca de 0,001 por cento em peso de cloro.

[0027] Após o suporte catalisador inorgânico ter

sido contatado com o composto contendo cloro para criar o suporte de catalisador clorado, o suporte de catalisador clorado pode ser tirado do contato com o composto contendo cloro e processado para remover do suporte de catalisador clorado os elementos indesejados tais como, uma quantidade de composto contendo cloro, produtos de decomposição dos mesmos, ou outros elementos indesejados para criar a suporte de catalisador clorado e limpo e de outra forma preparar o suporte de catalisador clorado para exposição ao paládio. A remoção de uma quantidade de composto contendo cloro e/ou quaisquer outros elementos indesejados pode ocorrer através de uma lavagem, através de vaporização, ou combinações das mesmas, dependendo, por exemplo, do tipo de composto contendo cloro envolvido. A vaporização pode ser realizada a uma temperatura de cerca de 300°C a cerca de 850°C por cerca de 0,2 a cerca de 20 horas. Após processamento, o suporte de catalisador clorado e limpo pode compreender cerca de 5 a cerca de 2.000 ppm em peso de cloro; alternativamente, pode compreender cerca de 10 a cerca de 1.200 ppm em peso de cloro; alternativamente, cerca de 20 a cerca de 800 ppm em peso de cloro; alternativamente, cerca de 30 a cerca de 400 ppm em peso de cloro com relação ao suporte.

[0028] Em uma modalidade, um suporte de catalisador clorado produzido por contato com um composto contendo cloro líquido pode ser exposto a uma temperatura elevada de cerca de 50°C a cerca de 850°C por cerca de meia hora a cerca de 20 horas para secar e/ou calcinar o suporte de catalisador clorado, pelo que produzindo um suporte de catalisador clorado, limpo. Em algumas concretizações, uma

etapa de lavagem opcional pode seguir a exposição a uma temperatura elevada. Por exemplo, o suporte pode ser lavado com água a temperaturas de cerca de 20°C a cerca de 100°C por cerca de 1 minuto a cerca de 2 horas. Em uma modalidade, a lavagem utiliza água destilada fervendo ou água deionizada e ocorre após secagem e/ou calcinação. Seguindo-se a etapa de lavagem, o suporte de catalisador clorado pode sofrer opcionalmente outra exposição a uma temperatura elevada de cerca de 50°C a cerca de 900°C por cerca de meia hora a cerca de 20 horas para remover qualquer umidade indesejada.

[0029] Em outra modalidade, um suporte de catalisador clorado produzido por contato com um composto contendo cloro gasoso pode ser limpo através de vaporização ou lavagem ou uma combinação das mesmas para remover uma quantidade de composto contendo cloro, produtos de decomposição dos mesmos, ou outros elementos indesejados. Em uma modalidade, após contato do suporte catalisador inorgânico com o composto contendo cloro gasoso, o fluxo do composto contendo cloro gasoso é parado, e o suporte de catalisador clorado tratado com gás pode continuar a ser aquecido e/ou calcinado por exposição a uma temperatura elevada na ausência do composto contendo cloro gasoso para produzir um suporte de catalisador clorado, limpo. A exposição a uma temperatura elevada pode ocorrer na presença de oxigênio, água, nitrogênio e misturas dos mesmos por menos ou igual a cerca de 18 horas. Essa etapa de remoção por vaporização pode ser opcionalmente seguida por exposição do suporte de catalisador clorado com uma corrente aquecida de gás isenta do composto contendo cloro

para remover, adicionalmente, quaisquer elementos indesejados. Após processamento, o suporte de catalisador clorado e limpo pode compreender cerca de 5 a cerca de 2.000 ppm em peso de cloro; alternativamente, pode compreender cerca de 10 a cerca de 1.200 ppm em peso de cloro; alternativamente, cerca de 15 a cerca de 800 ppm em peso de cloro; alternativamente, cerca de 15 a cerca de 400 ppm em peso de cloro com relação ao suporte.

[0030] Em seguida, paládio pode ser adicionado ao suporte de catalisador clorado e limpo para criar uma composição de paládio suportado. A adição do paládio pode ser realizada por contato do suporte com a solução contendo paládio compreendendo metal paládio ou um composto contendo paládio, tal como, cloreto de paládio ou nitrato de paládio usando qualquer modo apropriado que possa render um catalisador de hidrogenação seletiva que satisfaça os parâmetros descritos aqui. Em uma modalidade, a solução contendo paládio é uma solução aquosa. Em uma modalidade, o método usado para contatar um suporte de catalisador clorado e limpo com a solução contendo paládio pode ser impregnação em umectação incipiente, que é bem conhecido na técnica. A solução contendo paládio pode conter uma quantidade suficiente de paládio para formar uma composição de paládio suportado possuindo cerca de 0,01 a cerca de 1,0 por cento em peso de paládio, alternativamente cerca de 0,01 a cerca de 0,8 por cento em peso de paládio, alternativamente cerca de 0,01 a cerca de 0,5 por cento em peso de paládio, todas as porcentagens em peso sendo em peso da composição de paládio suportado. Em uma modalidade, a solução contendo paládio é adicionada ao suporte de

catalisador clorado e limpo em uma maneira que leve pelo menos cerca de 95 por cento em peso das partículas da composição de paládio suportado a ter o paládio concentrado próximo à periferia das partículas da composição de paládio suportado, tal que, aquelas partículas possuam a assim chamada camada de paládio.

[0031] Conforme empregado aqui, o termo "camada de paládio" se refere a uma camada periférica da composição de paládio suportado que contém pelo menos de cerca de 95 por cento em peso do paládio incorporados ao suporte. A camada de paládio pode ter qualquer espessura, à medida que tal espessura possa promover o processo de hidrogenação revelado aqui. De modo geral a espessura da camada de paládio pode estar na faixa de cerca de 1 micron a cerca de 3.000 micron, alternativamente cerca de 5 micron a cerca de 2.500 micron, alternativamente cerca de 5 micron a cerca de 2.000 micron. Como uma referência adicional, os ensinamentos das Patentes US números 4.404.124 e 4.484.015 são instrutivos e incorporados aqui como referência.

[0032] Os métodos apropriados para determinação da concentração do paládio na camada da composição de paládio suportado são conhecidos na técnica. A determinação da concentração do paládio na camada da composição de paládio suportado ajuda na determinação da espessura da camada. Uma técnica que pode ser empregada para determinar a espessura da camada de paládio é o método de microsonda de elétrons. Outra técnica envolve a abertura por rompimento de uma amostra representativa das partículas da composição de paládio suportado e tratamento da composição de paládio suportado com uma solução alcoólica diluída de N,N-dimetil-

para-nitrosoanilina. A solução de tratamento reage com o paládio para fornecer uma cor vermelha que pode ser usada para avaliar a distribuição do paládio. Ainda outra técnica para medição da concentração do paládio na camada da composição de paládio suportado envolve abertura por rompimento da amostra representativa das partículas de catalisador, seguido por tratamento das partículas com um agente de redução, tal como, hidrogênio, de modo a alterar a cor da camada e dessa forma, avaliar a distribuição do paládio.

[0033] A composição de paládio suportado formada por contato do suporte de catalisador clorado e limpo com a solução contendo paládio opcionalmente pode ser seca a uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 150°C, por um período de cerca de meia hora a cerca de 20 horas para produzir um catalisador de hidrogenação seletiva. A composição de paládio suportado descrita acima pode ser opcionalmente calcinada a uma temperatura de cerca de 200°C a cerca de 850°C, por um período de cerca de 0,2 a cerca de 20 horas.

[0034] Em uma modalidade alternativa, um ou mais melhoradores de seletividade podem ser adicionados à composição de paládio suportado para produzir uma composição de paládio suportado melhorada e útil como um catalisador de hidrogenação seletiva. Em uma modalidade, essa adição pode ocorrer por encharcamento da composição de paládio suportado com um líquido compreendendo um ou mais melhoradores de seletividade apropriados. Em outra modalidade, essa adição pode ocorrer por impregnação em umectação incipiente da composição de paládio suportado com

líquido compreendendo um ou mais melhoradores de seletividade apropriados. Essa etapa adicional pode ser opcionalmente seguida por nova secagem e/ou calcinação da composição de paládio suportado melhorada conforme descrita acima, para produzir uma composição de paládio suportado melhorada e útil como um catalisador de hidrogenação seletiva.

[0035] Em uma modalidade, os melhoradores de seletividade apropriados incluem, porém não são limitados aos metais do Grupo IB, compostos de metal do Grupo IB, fósforo, enxofre, compostos de fósforo, compostos de enxofre, metais alcalinos, compostos de metal alcalino, iodo, compostos iodeto ou combinações dos mesmos. Em uma modalidade, o melhorador de seletividade compreende prata (Ag), compostos de prata, iodo, compostos de iodo ou combinações dos mesmos. Por exemplo, a prata na forma de um composto de prata, tal como, nitrato de prata, pode ser adicionada à composição de paládio suportado.

[0036] Em uma modalidade, a composição de paládio suportado melhorada resultante pode compreender cerca de 0,001 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso do melhorador de seletividade, alternativamente cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso do melhorador de seletividade, alternativamente cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 2 por cento em peso do melhorador de seletividade, todas as porcentagens em peso sendo com base no peso total da composição de paládio suportado melhorada.

[0037] Em uma modalidade alternativa a composição de paládio suportado melhorada resultante pode compreender

cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso de prata, alternativamente cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso de prata, alternativamente cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 2 por cento em peso de prata. Em uma modalidade adicional, a composição de paládio suportado melhorada resultante pode compreender cerca de 0,001 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso de iodo, alternativamente cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso de iodo, alternativamente cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 2 por cento em peso de iodo.

[0038] Em uma modalidade, o iodo pode opcionalmente ser adicionado à composição de paládio suportado melhorada além de prata, empregando várias técnicas, por exemplo, impregnação em umectação incipiente ou encharcamento e o suporte pode novamente ser seco e/ou calcinado para produzir uma composição de paládio suportado melhorada e útil como um catalisador de hidrogenação seletiva. O iodo pode ser adicionado simultaneamente com a prata ou seqüencialmente antes ou após a mesma. A concentração de iodo no catalisador de hidrogenação seletiva resultante pode variar cerca de 1 ppm a cerca de 1.000 ppm em peso, alternativamente cerca de 1 ppm a cerca de 800 ppm em peso, alternativamente cerca de 1 ppm a cerca de 500 ppm em peso, todas ppm em peso sendo com base no peso total da composição de paládio suportado melhorada. Em algumas concretizações, os materiais contendo iodo apropriados incluem, porém não são limitados ao iodo elementar, iodeto de amônio, iodeto de potássio, tetraalquiliodeto de amônio (por exemplo, tetrametiliodeto de amônio e tetraetiliodeto

de amônio), iodato de potássio, iodato de amônio, ou combinações dos mesmos. Os catalisadores de hidrogenação seletiva resultantes podem ser secos e/ou calcinados antes do emprego do catalisador de hidrogenação seletiva no processo de hidrogenação. Em algumas concretizações, essa etapa de secagem pode ser realizada a uma temperatura na faixa de cerca de 25°C a cerca de 150°C, por um período de cerca de meia hora a cerca de 20 horas. Em algumas concretizações, essa etapa de calcinação pode ser realizada a temperaturas de até cerca de 850°C, por exemplo, na faixa de cerca de 150°C a cerca de 700°C, por um período de cerca de 0,2 a cerca de 20 horas.

[0039] Em algumas concretizações, um ou mais melhoradores de seletividade podem ser distribuídos através da composição de paládio suportado melhorada empregando métodos conhecidos dos versados na técnica. Em uma modalidade, as partículas da composição de paládio suportado podem ser colocadas em uma solução de nitrato de prata aquosa em uma quantidade superior aquela necessária para encher o volume de poro das partículas. A composição de paládio suportado melhorada resultante pode ser seca e/ou calcinada para decompor os compostos contendo prata antes do emprego da composição de paládio suportado melhorada como um catalisador em um processo de hidrogenação seletiva. Em algumas concretizações, essa secagem pode ser realizada a uma temperatura na faixa de cerca de 25°C a cerca de 150°C, por um período de cerca de meia hora a cerca de 20 horas. Em algumas concretizações, essa etapa de calcinação pode ser realizada a temperaturas de até cerca de 850°C, por exemplo, na faixa de cerca de

150°C a cerca de 750°C, por um período de cerca de 0,2 a cerca de 20 horas.

[0040] Opcionalmente, a secagem ou calcinação pode ser seguida por uma etapa de redução para reduzir os metais (por exemplo, metais catalíticos) na composição de paládio suportado melhorada. Essa etapa de redução pode ser realizada por várias formas, todas bem conhecidas na técnica. Uma modalidade compreende redução da composição de paládio suportado melhorada empregando gás hidrogênio ou um gás hidrogênio contendo alimentação, por exemplo, a corrente de carga de alimentação do processo de hidrogenação seletiva, de modo a reduzir os metais catalíticos, pelo que, provendo ótima operação do processo de hidrogenação seletiva. Tal redução de hidrogênio gasoso pode ser realizada a uma temperatura na faixa, por exemplo, de cerca de 25°C a cerca de 450°C.

[0041] Em uma modalidade, uma composição de catalisador de hidrogenação seletiva formada de acordo com o método descrito acima compreende um suporte de α -alumina tratado com um composto contendo cloro, paládio, e opcionalmente pelo menos um melhorador de seletividade, por exemplo, prata e/ou iodo. Adicionalmente, tal catalisador de hidrogenação seletiva pode compreender um suporte possuindo uma área de superfície de cerca de 2 a cerca de 100 m² por grama (m²/g); alternativamente cerca de 2 a cerca de 75 m²/g, ou cerca de 3 a cerca de 50 m²/g.

[0042] Em algumas concretizações, os métodos de uso dos catalisadores de hidrogenação seletiva descritos anteriormente, por exemplo, em um processo de hidrogenação seletiva, compreende contato de uma corrente de

hidrocarboneto insaturado contendo, primariamente, um hidrocarboneto insaturado, por exemplo, etileno, porém também contendo um hidrocarboneto altamente insaturado, por exemplo, acetileno, com tais composições de catalisador. O contato pode ser executado na presença de hidrogênio em condições efetivas para hidrogenar seletivamente o hidrocarboneto altamente insaturado em um hidrocarboneto insaturado. Em uma modalidade, os catalisadores de hidrogenação seletiva dessa revelação são usados na hidrogenação de hidrocarbonetos altamente insaturados, tal como, por exemplo, e sem limitação, acetileno, metilacetileno, propadieno ou combinações dos mesmos.

[0043] A figura 1 ilustra uma modalidade de um processo de hidrogenação que utiliza um catalisador de hidrogenação seletiva fabricado da maneira descrita acima. O processo de hidrogenação inclui alimentação de um corrente de hidrocarboneto insaturado 10 e uma corrente de hidrogênio (H₂) 20 a um reator de hidrogenação 30 dentro do qual o catalisador de hidrogenação seletiva está disposto. A corrente de hidrocarboneto insaturado 10 compreende, primariamente, um ou mais hidrocarbonetos insaturados, porém também contém um ou mais hidrocarbonetos altamente insaturados, tais como, por exemplo, e sem limitação acetileno, metilacetileno e propadieno. Alternativamente, a corrente de hidrocarboneto insaturado 10 e corrente de hidrogênio 20 podem ser combinadas em uma corrente simples (não mostrada) que é alimentada ao reator de hidrogenação 30. Consequentemente, corrente de hidrocarboneto insaturado 10 pode compreender hidrocarbonetos, incluindo um ou mais hidrocarbonetos insaturados, tais como, etileno e um ou

mais hidrocarbonetos altamente insaturados, tais como acetileno, metilacetileno e propadieno.

[0044] Em uma modalidade, o reator 30 é um reator de hidrogenação seletiva que pode pertencer a uma unidade de remoção de acetileno de um produto de planta de insaturação de hidrocarboneto em uma configuração de extremidade posterior. Conforme empregado aqui, "extremidade posterior" se refere a localização da unidade de remoção de acetileno em um produto de unidade de insaturação de hidrocarboneto que recebe a fração de ebulição mais baixa da torre de fracionamento do desetanizador, que recebe a fração de ebulição mais alta de uma torre de fracionamento do desmetanizador, que recebe uma carga de alimentação de um produto do processo de insaturação de hidrocarboneto.

[0045] Em uma modalidade, o reator 30 é um reator de hidrogenação seletiva que pode pertencer a uma unidade de remoção de acetileno de uma planta de produção de hidrocarboneto insaturado em um desetanizador de configuração de extremidade frontal. Conforme empregado aqui, "desetanizador de extremidade frontal" se refere a localização da unidade de remoção de acetileno em um produto de unidade de insaturação de hidrocarboneto, que recebe a fração de ebulição mais baixa da torre de fracionamento do desetanizador, que recebe uma carga de alimentação de um produto do processo de insaturação de hidrocarboneto.

[0046] Em uma modalidade, o reator 30 é um reator de hidrogenação seletiva que pode pertencer a uma unidade de remoção de acetileno de um produto de planta de

insaturação de hidrocarboneto, em uma configuração de despropanizador de extremidade frontal. Conforme empregado aqui, "despropanizador de extremidade frontal" se refere a localização da unidade de remoção de acetileno em um produto de unidade de insaturação de hidrocarboneto que recebe a fração de ebulição mais baixa de uma torre de fracionamento de despropanizador, que recebe uma carga de alimentação de um produto do processo de insaturação de hidrocarboneto.

[0047] Em uma modalidade, o reator 30 é um reator de hidrogenação seletiva que pode pertencer a uma unidade de remoção de acetileno de um produto de planta de insaturação de hidrocarboneto na configuração de gás bruto. Conforme empregado aqui, "gás bruto" se refere à localização da unidade de remoção de acetileno em um produto de unidade de insaturação de hidrocarboneto que recebe uma carga de alimentação de um produto do processo de insaturação de hidrocarboneto, sem qualquer intervenção do fracionamento de hidrocarboneto.

[0048] É entendido que o reator de hidrogenação 30, e da mesma forma os catalisadores de hidrogenação seletivos revelados aqui, não são limitados ao uso nas unidades de remoção de acetileno de extremidade posterior, unidades de desetanizador de extremidade frontal, despropanizador de extremidade frontal ou unidades de gás bruto e podem ser usados em qualquer processo, onde os hidrocarbonetos altamente insaturados, contidos dentro de uma corrente de hidrocarboneto não saturado, sejam seletivamente hidrogenados em hidrocarbonetos insaturados.

[0049] Naquelas concretizações onde a unidade de

remoção de acetileno está em uma configuração de extremidade posterior, o hidrocarboneto altamente insaturado que é alimentado ao reator de hidrogenação 30 compreende acetileno. A razão molar do hidrogênio para acetileno sendo alimentada ao reator de hidrogenação 30 pode estar na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 10, alternativamente cerca de 0,2 a cerca de 5, alternativamente cerca de 0,5 a cerca de 3.

[0050] Naquelas concretizações onde a unidade de remoção de acetileno está em um desestanzador de extremidade frontal, despropanizador de extremidade frontal ou configuração de gás bruto, o hidrocarboneto altamente insaturado que é alimentado ao reator de hidrogenação 30 compreende acetileno. Em tal modalidade, a razão molar do hidrogênio para acetileno que é alimentado ao reator de hidrogenação 30 pode estar na faixa de cerca de 10 a cerca de 3.000, alternativamente cerca de 10 a cerca de 2.000, alternativamente cerca de 10 a cerca de 1.500.

[0051] Naquelas concretizações onde a unidade de remoção de acetileno está em um despropanizador de extremidade frontal ou configuração de gás bruto, o hidrocarboneto altamente insaturado que é alimentado ao reator de hidrogenação 30 compreende metilacetileno. Em tal modalidade, a razão molar do hidrogênio para metilacetileno que é alimentada ao reator de hidrogenação 30 pode estar na faixa de cerca de 3 a cerca de 3.000, alternativamente cerca de 5 a cerca de 2.000, alternativamente cerca de 10 a cerca de 1.500.

[0052] Naquelas concretizações onde a unidade de remoção de acetileno está em um despropanizador de

extremidade frontal ou configuração de gás bruto, o hidrocarboneto altamente insaturado que é alimentado ao reator de hidrogenação 30 compreende propadieno. Em tal modalidade, a razão molar do hidrogênio para propadieno que é alimentado ao reator de hidrogenação 30 pode estar na faixa de cerca de 3 a cerca de 3.000, alternativamente cerca de 5 a cerca de 2.000, alternativamente cerca de 10 a cerca de 1.500.

[0053] Em outra modalidade, o reator 30 pode representar vários reatores. Os vários reatores podem ser opcionalmente separados por um meio para remover calor produzido pela reação. Os vários reatores podem ser opcionalmente separados por um meio que controla fluxos de entrada e de efluente dos reatores ou dispositivos de remoção de calor permitindo regeneração individual ou alternativa dos grupos de reatores dentro dos vários reatores. O catalisador de hidrogenação seletiva pode ser disposto em qualquer configuração apropriada dentro do reator de hidrogenação 30, tal como um leito de catalisador fixo.

[0054] Monóxido de carbono também pode ser alimentado ao reator 30, através de uma corrente separada (não mostrada) ou pode ser combinado com uma corrente de hidrogênio 20. Em uma modalidade, a quantidade de monóxido de carbono alimentada ao reator 30, durante o processo de hidrogenação, é inferior a cerca de 0,15% em mol, com base nos mols totais de fluido sendo alimentados ao reator 30.

[0055] O reator de hidrogenação 30 pode ser operado em condições eficazes para hidrogenar, seletivamente, os hidrocarbonetos altamente insaturados em um ou mais

hidrocarbonetos insaturados, mediante contato do catalisador de hidrogenação seletiva na presença de hidrogênio. As condições são desejavelmente efetivas para maximizar a hidrogenação dos hidrocarbonetos altamente insaturados em hidrocarbonetos insaturados e para minimizar a hidrogenação de hidrocarbonetos altamente insaturados em hidrocarbonetos saturados. Em algumas concretizações, acetileno pode ser seletivamente hidrogenado em etileno. Alternativamente metilacetileno pode ser seletivamente hidrogenado em etileno; alternativamente propadieno pode ser seletivamente hidrogenado em propileno. Em algumas concretizações, a temperatura dentro da zona de hidrogenação pode estar na faixa de cerca de 5°C a cerca de 300°C, alternativamente cerca de 10°C a cerca de 250°C, ou cerca de 15°C a cerca de 200°C. Em algumas concretizações, a pressão dentro da zona de hidrogenação pode estar na faixa de cerca de 204 kPa a cerca de 13.890 kPa, alternativamente cerca de 446 kPa a cerca de 10.443 kPa, ou cerca de 790 kPa a cerca de 6.996 kPa.

[0056] Com referência novamente à figura 1, uma corrente de efluentes 40 compreendendo hidrocarbonetos insaturados, incluindo uma ou mais monoolefinas produzidas no reator de hidrogenação 30 e quaisquer reagentes não convertidos deixam o reator de hidrogenação 30. Em uma modalidade, a corrente de efluente 40 compreende, primariamente, etileno e contém menos de cerca de 5 ppm, desejavelmente menos de cerca de 1 ppm de hidrocarbonetos altamente insaturados.

[0057] O catalisador de hidrogenação seletiva contido no reator de hidrogenação 30 pode ser regenerado,

conforme necessário. Em algumas concretizações, a regeneração do catalisador de hidrogenação seletiva pode ser realizada, opcionalmente, por purga da corrente do catalisador de hidrogenação seletiva, então calcinação o catalisador na presença de um gás compreendendo oxigênio, a uma temperatura não superior a cerca de 500°C para queimar qualquer matéria orgânica, polímero ou material carbonizado.

Exemplos

[0058] A invenção foi descrita de modo geral e os exemplos que se seguem exemplificam as concretizações da mesma e demonstra a prática e vantagens da invenção. Fica entendido que esses exemplos são fornecidos como ilustração e não pretendem limitar o relatório descritivo ou as reivindicações que se seguem de que forma for. Todos os valores numéricos são aproximados. Quando são fornecidas faixas numéricas, deve ser entendido que as concretizações fora das faixas declaradas podem ainda se encontrar dentro do escopo da invenção. Detalhes específicos descritos em cada exemplo não devem ser tidos como aspectos necessários da invenção.

[0059] Nos exemplos que se seguem, a quantidade de óleo verde produzido em cada amostra de catalisador de hidrogenação seletiva foi calculada como se segue:

[0060] Porcentagem em peso de óleo verde = $((\text{peso do catalisador final} - \text{peso do catalisador inicial}) / \text{peso do catalisador inicial}) / \text{dias na corrente}) * 100$

[0061] Adicionalmente, a seletividade para etileno foi também calculada usando o conjunto de equações que se segue, onde "C₄" representa butano, butenos e butadieno e

onde "pesados" se refere aos hidrocarbonetos possuindo mais átomos de carbono que C_4 :

Seletividade para etano = (peso do etano fabricado/peso do acetileno consumido) * 100

Seletividade para C_4 's = (peso de C_4 's fabricado/peso do acetileno consumido) * 100

Seletividade para pesados = (peso dos pesados fabricados/peso do acetileno consumido) * 100

Seletividade para etileno = 100 - seletividade para etano - seletividade para C_4 's - seletividade para pesados

[0062] A taxa de incrustação foi determinada por colocação em gráfico da temperatura de reação, enquanto mantendo a conversão de acetileno a 90%, como uma função do tempo para cada amostra e então tomando a inclinação naquela linha. Uma comparação da seletividade foi também realizada por colocação em gráfico da seletividade para etileno a 90% de conversão de acetileno como uma função do tempo para cada amostra e então integrando a curva de 0 a 200 horas. A tabela 1, a seguir, mostra essa taxa de formação de incrustação e os valores de seletividade de área após 200 horas na corrente. Os valores da área representam os resultados da integração das curvas de seletividade de 0 a 200 horas.

[0063] Nos exemplos que se seguem, a quantidade de cloro sobre o suporte inorgânico clorado, o catalisador de hidrogenação seletiva ou qualquer produto intermediário foram determinados por métodos espectroscópicos de raio x. Nesse método, as amostras foram pulverizadas em um moinho de bolas e prensadas em um disco de 31 mm. Dados de fluorescência em raio x (XRF) foram coletados. A

concentração de cloro foi determinada empregando pacote de software de análise sem padronização. Todas concentrações são semiquantitativas.

Exemplo 1

[0064] O exemplo que se segue ilustra a preparação de várias amostras de catalisador de hidrogenação seletiva contendo paládio e o emprego das amostras em um processo de hidrogenação seletiva.

[0065] O catalisador A (controle) foi preparado em microesferas de α -Al₂O₃ fornecidas pela Süd Chemie of Louisville, Kentucky, USA na forma de comprimidos de 4 mm x 4 mm, conforme descrito na Patente US número 4.484.015. As microesferas de α -Al₂O₃ tinham uma área superficial de cerca de 5 a cerca de 7 m²/g (determinada pelo método BET empregando N₂). O catalisador A continha 0,02 por cento em peso de paládio e 0,12 por cento em peso da prata e 99 por cento em peso Al₂O₃.

[0066] O catalisador B foi preparado como se segue: uma solução aquosa de cerca de 1,13 g de NH₄Cl em cerca de 16 g água destilada foi adicionada a cerca de 50 g de microesferas de α -Al₂O₃ (4 mm x 4 mm, área superficial de cerca de 5 a cerca de 7 m²/g, fornecida pela Süd Chemie of Louisville, Kentucky, USA) seguido por secagem a cerca de 125°C por cerca de 1 hora. O suporte foi então calcinado a cerca de 538°C por cerca de três horas no ar. Em seguida, cerca de 0,02 por cento em peso de paládio e cerca de 0,12 por cento em peso da prata foram adicionados conforme descrito no Patente US número 4.484.015.

[0067] O Catalisador C foi preparado como se segue: uma solução aquosa de cerca de 7,49 g KCl e, cerca de 92 g

de água destilada foi adicionada a cerca de 325 g de microesferas de α -Al₂O₃ (4 mm x 4 mm, área superficial de cerca de 5 a cerca de 7 m²/g, fornecida pela Süd Chemie of Louisville, Kentucky, USA), seguido por secagem a cerca de 125°C por cerca de 1 hora. O suporte foi então calcinado a cerca de 850°C por cerca de 2 horas no ar. O suporte foi então lavado respectivamente com água destilada fervendo até a solução de lavagem fornecer um teste negativo de cloro com uma solução de cerca de 1M AgNO₃. O suporte subsequente foi seco a cerca de 125°C por cerca de 1 hora e calcinado a cerca de 538°C por cerca de 3 horas. Em seguida, cerca de 0,02 por cento em peso de paládio (Pd) e cerca de 0,12 por cento em peso da prata (Ag) foram adicionados conforme descrito no Patente US número 4.484.015.

[0068] As operações do reator com cada um dos catalisadores acima de A a C, foram realizadas em condições de teste laboratorial. As condições de teste laboratorial são realizadas do modo como se segue: cerca de 20 mL do catalisador foram misturados com cerca de 40 mL de alundo granulação 14 e colocados em um tubo do reator revestido com aço inoxidável possuindo um diâmetro interno de cerca de 15,7 mm e um comprimento de cerca de 457 mm. O reator tinha um poço térmico de 4,76 mm operando no comprimento do leito do catalisador no centro do reator. O leito do catalisador residia na metade do reator e ambas as extremidades do reator foram vedadas com cerca de 40 mL de alundo. A temperatura de reação foi controlada por circulação de etileno glicol através do revestimento do tubo do reator. O catalisador foi então ativado com

hidrogênio a uma taxa de fluxo de cerca de 200 mL/min em pressão atmosférica a 77°C por duas horas.

[0069] Em seguida, o catalisador foi contatado com um gás de alimentação compreendendo aproximadamente 13 por cento em peso metano, 85,8 por cento em peso etileno, 1,2 por cento em peso acetileno, a uma taxa de fluxo de cerca de 913 mL/min a cerca de 1.480 kPa. Hidrogênio foi adicionado para fornecer uma razão molar de cerca de 1,3 de hidrogênio para acetileno. A temperatura da reação foi ajustada para render uma conversão de acetileno de cerca de 90%. Conversão é referida como o desaparecimento do acetileno. Análises do gás foram realizadas por cromatografia de gás empregando uma coluna de quadriculação de Al_2O_3 . As seletividades foram calculadas em uma base de peso.

[0070] A tabela I, a seguir, representa os dados pertinentes com relação ao desempenho dos catalisadores A a C, descritos acima.

Tabela 1

Invenção ou controle	Catalisador	Composição % em peso	Fonte de Cl	Taxa de incrustação °C/h	Seletividade para acetileno a 200 h	Área de seletividade a 200 h	% e peso de óleo verde, g/g dia
Controle	A	0,02 Pd, 0,12 Ag	Nenhum	-17,68	25	6.970	0,65
Invenção	B	0,02 Pd, 0,12 Ag	NH_4Cl	-17,74	66	12.230	0,28
Invenção	C	0,02 Pd, 0,12 Ag	KCl	-17,70	46	10.880	0,40

[0071] Conforme indicado pelos dados na Tabela 1, o contato de um suporte de catalisador inorgânico com um composto contendo cloro aumenta a seletividade em relação ao etileno entre os catalisadores de hidrogenação seletiva compreendendo paládio. Os Catalisadores B e C, cada um modificado por contato com NH_4Cl ou KCl, demonstram ambos

seletividades significativamente maiores para etileno, em comparação ao catalisador A de controle. Além disso, a taxa de incrustação para os catalisadores B e C é inferior aquela do catalisador de controle. Além disso, a produção de óleo verde é reduzida.

Exemplo 2

[0072] A figura 2 ilustra curvas de incrustamento relativas em °C por hora (°C/hora) para um catalisador A de hidrogenação seletiva de controle e dois catalisadores preparados de acordo com os métodos descritos aqui para uso em um processo de outra forma de hidrogenação típico (catalisadores B e C de hidrogenação seletiva). A linha 200 rastreia a temperatura do reator com o tempo para uma operação de reator realizada com o Catalisador A de controle. O Catalisador A é um catalisador de hidrogenação seletiva compreendendo paládio/prata suportados por um suporte de Al_2O_3 . A linha 210 rastreia a temperatura do reator com o tempo para uma operação de reator realizada empregando o Catalisador B, que é um catalisador de hidrogenação seletiva compreendendo paládio/prata suportados por um suporte de catalisador clorado produzido empregando cloreto de amônio como o composto contendo cloro. A linha 220 rastreia a temperatura do reator com o tempo para uma operação de reator realizada empregando o Catalisador C, que é um catalisador de hidrogenação seletiva compreendendo paládio/prata suportados no um suporte de catalisador clorado produzido empregando cloreto de potássio como o composto contendo cloro. A taxa de incrustação relacionada à linha 200 é de cerca de $-17,68^\circ\text{C}$ por hora. A taxa de incrustação indicada pela linha 210 é

de cerca de $-17,74^{\circ}\text{C}$ por hora e a taxa de incrustação indicada pela linha 220 é de cerca de $-17,70^{\circ}\text{C}$ por hora. Assim, as taxas de incrustação demonstradas pelos catalisadores de hidrogenação seletiva compreendendo suportes de catalisador inorgânicos modificados pelos compostos contendo cloro (linhas 210 e 220) são reduzidas em relação ao catalisador de controle. As taxas de incrustação mais baixas, relacionadas às linhas 210 e 220 estão também associadas a uma redução na geração de óleo verde, quando comparado ao catalisador de controle (200). A taxa de incrustação para um catalisador de hidrogenação seletiva, conforme descrito aqui, pode ser, por exemplo, pelo menos cerca de 25 por cento inferior, pelo menos de cerca de 50 por cento inferior, ou pelo menos de cerca de 80 por cento inferior em relação à taxa de incrustação do mesmo catalisador quando não contatado com um composto contendo cloro e operando sob condições de controle.

Exemplo 3

[0073] A figura 3 ilustra os dados relativos a seletividade para etileno para os catalisadores de hidrogenação seletiva e operações do reator descritas no Exemplo 2. A linha 300 rastreia a seletividade para etileno com o tempo para o catalisador A de controle. As linhas 310 e 320 rastreiam a seletividade para etileno com o tempo dos catalisadores compreendendo paládio e um suporte modificado por um composto contendo cloro (Catalisadores B e C). A seletividade para etileno indicada pelas linhas 310 e 320 é maior em relação à seletividade indicada pelo catalisador de controle (linha 300). Adicionalmente, a seletividade representada pelas linhas 310 e 320 é mais estável com o

tempo que a da linha 300. O aperfeiçoamento percentual da seletividade pode se basear na área integrada sob a curva de seletividade versus tempo na figura 3, conforme mostrado na Tabela 1.

[0074] Como resultado dos aperfeiçoamentos na taxa de incrustação, na produção de óleo verde e na seletividade para hidrocarbonetos insaturados, a vida útil do catalisador de hidrogenação seletiva é prolongada, tal que, o catalisador requer regeneração menos freqüente, resultando em custos operacionais mais baixos do processo de hidrogenação.

Exemplo 4

[0075] O exemplo que se segue ilustra a aplicação do catalisador em um processo do reator despropanizador de extremidade frontal. As operações de hidrogenação foram realizadas com 20 cm³ dos catalisadores descritos anteriormente. Os catalisadores foram colocados em um tubo do reator de aço inoxidável possuindo um diâmetro de 15,74 cm de diâmetro interno e um comprimento de cerca de 45,72 cm. O catalisador ficou alojado no meio do reator e ambas as extremidades do reator foram vedadas com 10 mL de alundo. A temperatura do catalisador foi reduzida para cerca de 37,7°C por cerca de 1 hora sob gás hidrogênio fluindo a 200 mL/min e em 1.378,9 kPa. Uma corrente de alimentação típica da parte de cima de uma torre de fracionamento de despropanizador em uma planta de etileno foi preparada, exceto que o etano e o propano foram substituídos por metano para ajudar nos cálculos de seletividade. A corrente de alimentação continha aproximadamente (tudo em peso, a menos que de outra forma

indicado): hidrogênio 2,5%; metano 40%; etileno 41%; propileno 15%; acetileno 3.500 ppm; propadieno 1.800 ppm; metilacetileno 1.600 ppm; e monóxido de carbono 230 ppm (em volume). A corrente de carga de alimentação foi introduzida no reator a uma taxa de fluxo de 900 mL por minuto a 1.378,9 kPa traduzida para uma velocidade espacial horária do gás de cerca de 2.700 hora⁻¹. A temperatura do reator foi aumentada até a reação de hidrogenação terminar, isto é, foi permitida a hidrogenação incontrolável do etileno. O reator foi então deixado resfriar para temperatura ambiente, antes da coleta de dados iniciar.

[0076] A alimentação a 900 mL/min e 1.378,9 kPa foi passada pelo catalisador, enquanto mantendo a temperatura constante antes da amostragem da corrente de saída por cromatografia de gás. A temperatura do catalisador foi determinada por inserção de um par térmico no poço térmico e variando sua posição até a temperatura mais alta ser observada. O forno foi então elevado em alguns graus e o ciclo de teste foi repetido até 3% em peso de etano serem produzidos.

[0077] Uma amostra do Catalisador B foi testada empregando o protocolo acima, bem como uma amostra de controle (catalisador A), os resultados são apresentados na Tabela 2. Os resultados indicam que o catalisador B tinha uma conversão de MAPD maior e uma seletividade de etileno superior em relação ao catalisador de controle na mesma temperatura de reação. Adicionalmente, o catalisador B teve um conversão de acetileno semelhante a superior nas mesmas temperaturas.

Operação número	Catalisador	Conversão de a acetileno %	Conversão de MADP %	Seletividade de etileno %
401 (controle)	A	T=48,8°C:99,5 T=54,4°C:100	T = 48,8°C:66 T = 54,4°C:79	T = 48,8°C:47 T = 54,4°C:-6
402 (catalisador B)	B	T=48,8°C:100 T=54,4°C:100	T = 48,8°C:71 T = 54,4°C:84	T = 48,8°C:57 T = 54,4°C:3

[0078] Embora as concretizações da invenção tenham sido mostradas e descritas, modificações das mesmas podem ser realizadas por um versado na técnica, sem com isso fugir do espírito e ensinamentos da invenção. As concretizações descritas aqui são apenas exemplares e não possuem o sentido de limitação. Muitas variações e modificações da invenção revelada aqui são possíveis e se encontram dentro do escopo da invenção. Quando faixas numéricas ou limitações são expressamente declaradas, tais faixas ou limitações expressas devem ser entendidas como incluindo as faixas interativas ou limitações de grandeza semelhante que se encontram dentro das faixas ou limitações expressamente declaradas (por exemplo, cerca de 1 a cerca de 10 inclui 2, 3, 4 etc., superior a 0,10 inclui 0,11, 0,12, 0,13, etc.). O emprego do termo "opcionalmente" com relação a qualquer elemento da reivindicação pretende significar que o elemento em questão é necessário ou alternativamente não é necessário. Ambas as alternativas devem estar incluídas no escopo da reivindicação. O uso de termos mais amplos, tais como, compreende, inclui, possui, etc. deve ser entendido como provendo suporte para termos mais estreitos, tais como, consistindo em, consistindo essencialmente em, compreendido substancialmente de, etc..

[0079] Consequentemente, o escopo de proteção não é

limitado pela descrição apresentada acima, porém é limitado apenas pelas reivindicações que se seguem, o escopo incluindo equivalentes da matéria alvo das reivindicações. Cada uma das reivindicações é incorporada ao relatório descritivo como uma modalidade da invenção. Assim, as concretizações são uma descrição adicional, constituindo um acréscimo às reivindicações da presente invenção. As revelações de todas patentes, pedidos de patente e publicações citadas aqui são dessa forma incorporadas como referência, à medida que elas fornecem detalhes exemplares, processuais ou outros suplementares aos que foram descritos aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir um catalisador de hidrogenação seletiva, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) contato de um suporte de catalisador inorgânico com um composto contendo cloro para formar um suporte de catalisador clorado;

(b) remoção subsequente de pelo menos parte do composto contendo cloro, produtos de decomposição do mesmo, ou outros elementos indesejados do suporte de catalisador clorado para formar um suporte de catalisador clorado limpo; e

(c) adição subsequente de paládio ao suporte de catalisador clorado limpo para formar uma composição de paládio suportado.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto contendo cloro compreende ácido clorídrico, um cloreto de metal alcalino, um cloreto de metal alcalino terroso, cloroidrocarbonetos ou combinações dos mesmos.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto contendo cloro compreende um composto descrito pela fórmula $N(H_vR_wR'_xR''_yR'''_z)Cl$; onde R, R', R'' e R''' é metila, etila, propila, butila ou qualquer combinação dessas; e cada um de v, w, x, y, z pode ser 0 a 4 contanto que, $v+w+x+y+z = 4$.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto contendo cloro compreende um composto descrito pela fórmula CCl_xH_y , onde $x + y = 4$.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto contendo cloro compreende um composto descrito pela fórmula $C_2Cl_xH_y$, onde $x + y = 6$.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto contendo cloro compreende cloreto de potássio, cloreto de sódio, cloreto de lítio, cloreto de cálcio, cloreto de bário, cloreto de amônio, cloreto de metil amônio, cloreto de tetrametilamônio, cloreto de tetraetilamônio, tetracloreto de carbono, tricloroetano ou combinações dos mesmos.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o suporte de catalisador clorado limpo apresenta de 5 a 2.000 ppm em peso de cloro.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidrogenação seletiva compreende de 0,01 a 1,0% em peso de paládio com base no peso total do catalisador.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente secagem da composição de paládio suportado, calcinação da composição de paládio suportado ou ambos.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente adição de pelo menos um melhorador de seletividade para a composição de paládio suportado para formar uma composição de paládio suportado melhorada, onde o melhorador de seletividade compreende um composto selecionado do grupo consistindo nos metais do Grupo 1B, compostos de metal do Grupo 1B, fósforo, enxofre, compostos contendo fósforo,

compostos contendo enxofre, metais alcalinos, compostos contendo metal alcalino, prata, compostos contendo prata, iodo, compostos contendo iodo e combinações dos mesmos.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a composição de paládio suportado melhorada compreende de 0,001 a 10% em peso de melhorador de seletividade com base no peso total do catalisador.

12. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente secagem da composição de paládio suportado melhorada, calcinação da composição de paládio suportado melhorada ou ambas.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente redução da composição de paládio suportado.

14. Método de hidrogenação seletiva de um hidrocarboneto altamente insaturado em um hidrocarboneto insaturado, caracterizado pelo fato de que compreende: contato do hidrocarboneto altamente insaturado, sob condições de hidrogenação, com uma composição catalítica de hidrogenação seletiva produzida pelo método como definido na reivindicação 1.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que uma taxa de incrustação do catalisador de hidrogenação seletiva é pelo menos 25% menor do que uma taxa de incrustação de um catalisador de outro modo similar possuindo um suporte de catalisador não clorado sob condições de hidrogenação semelhantes.

16. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto altamente insaturado compreende acetileno, metilacetileno, propadieno ou combinações dos mesmos.

17. Catalisador de hidrogenação seletiva, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) um suporte de catalisador inorgânico clorado limpo contendo de 5 a 2.000 ppm em peso de cloro com base no peso total do suporte de catalisador inorgânico clorado limpo;

(b) 0,01 a 1,0 por cento em peso de paládio com base no peso total do catalisador de hidrogenação seletiva; e

(c) 0,01 a 10 por cento em peso de prata com base no peso total do catalisador de hidrogenação seletiva.

18. Catalisador, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o suporte de catalisador inorgânico clorado limpo compreende de 10 a 1200 ppm por peso de cloro, com base no peso total do catalisador de hidrogenação seletiva, onde o catalisador de hidrogenação seletiva compreende de 0,01 a 0,8 por cento em peso do paládio, com base no peso total do catalisador de hidrogenação seletiva, e onde o catalisador de hidrogenação seletiva compreende de 0,01 a 5 por cento em peso de prata com base no peso total do catalisador de hidrogenação seletiva.

19. Catalisador, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente, um ou mais melhoradores de seletividade selecionados do grupo consistindo em iodo, compostos contendo iodo, fósforo, compostos contendo fósforo, enxofre, compostos

contendo enxofre, metais alcalinos, compostos contendo metais alcalinos e combinações dos mesmos.

20. Catalisador, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidrogenação seletiva compreende de 0,001 a 10 por cento em peso do melhorador de seletividade, com base no peso total do catalisador de hidrogenação seletiva.

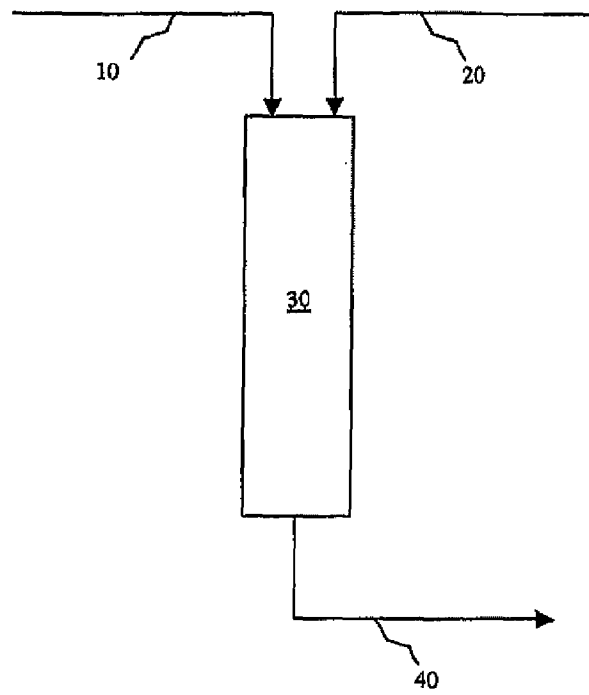
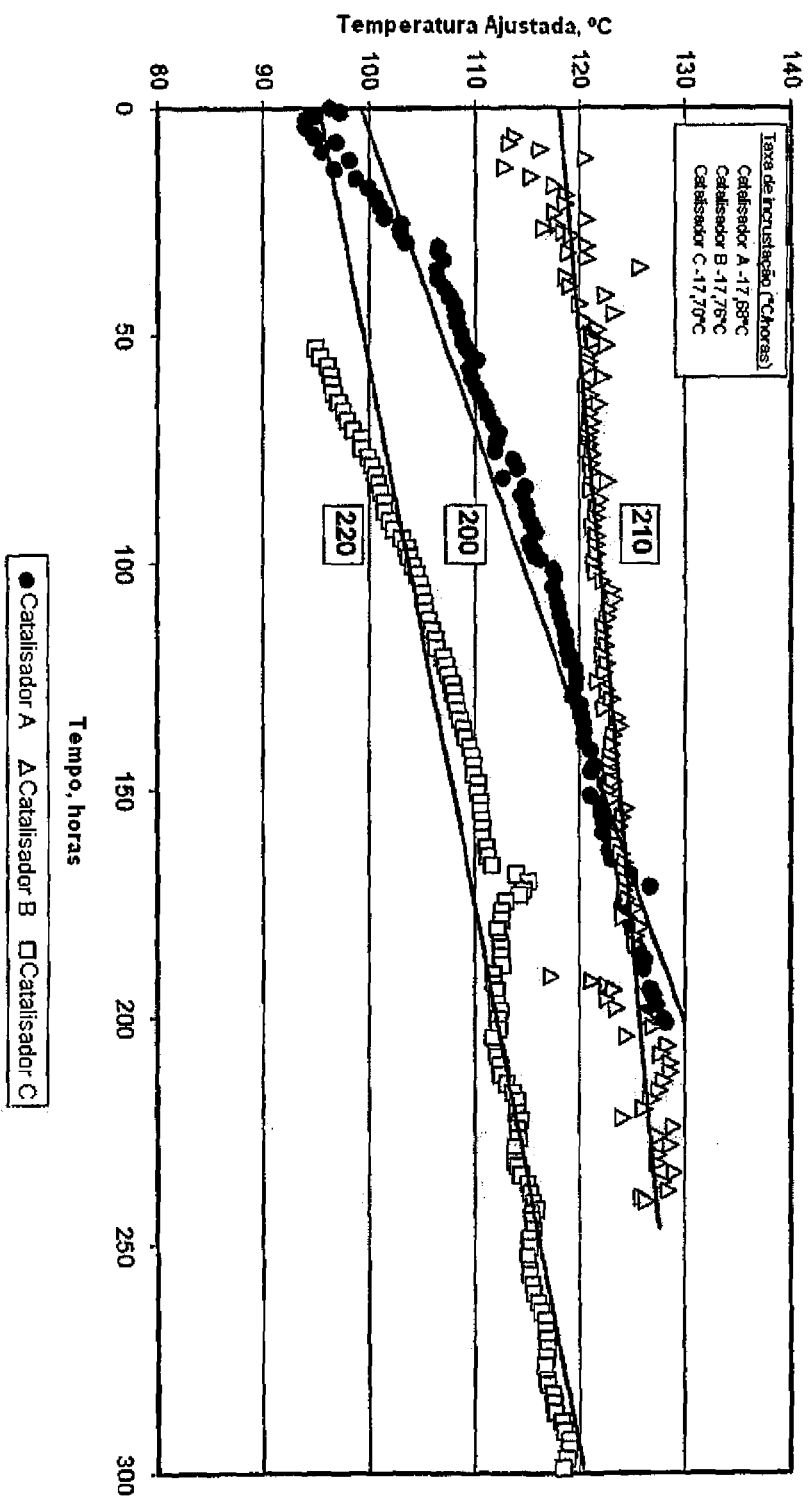
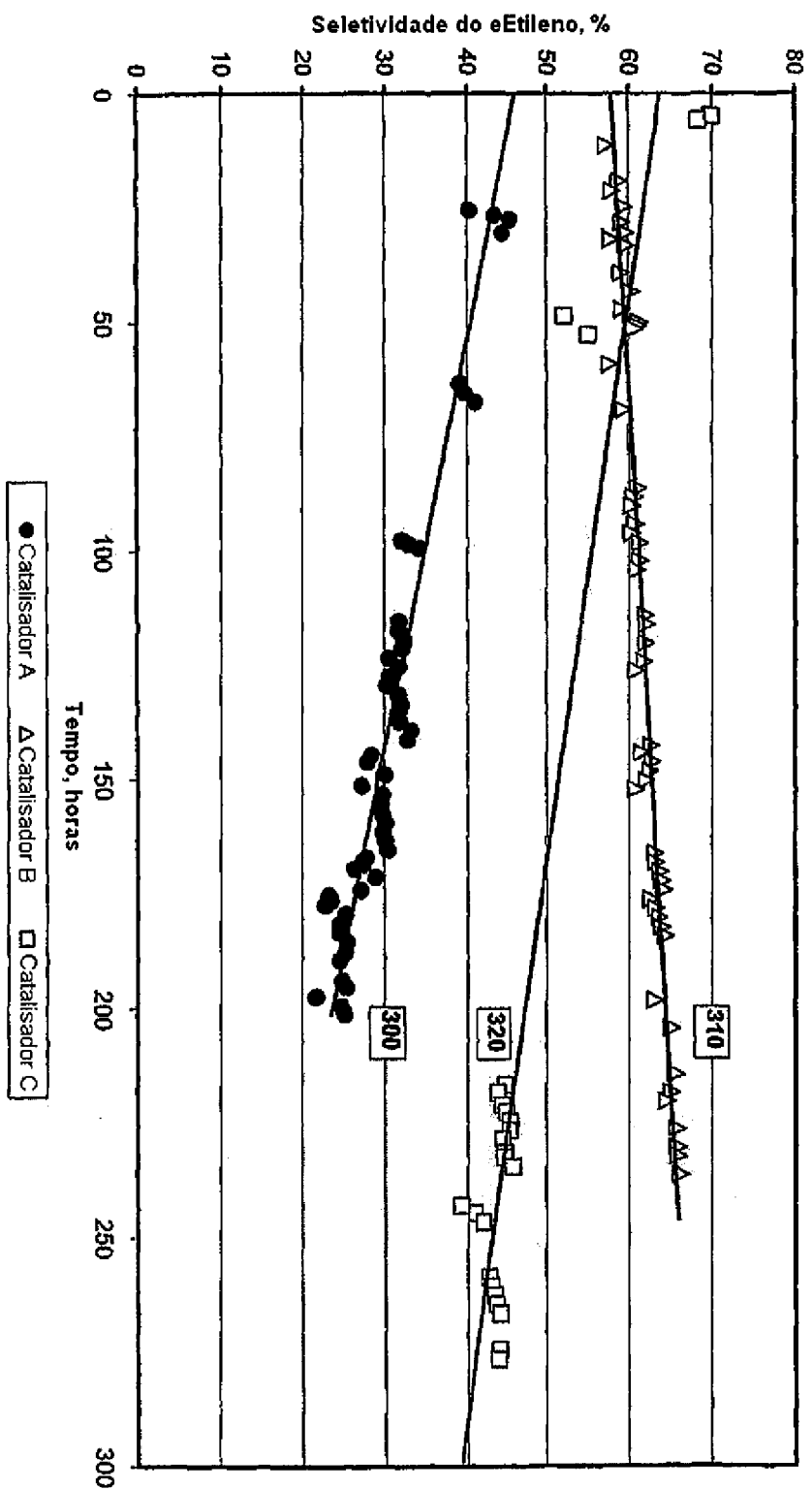


FIG 1



F14 2



F14 3

MÉTODO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA, MÉTODO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE UM HIDROCARBONETO ALTAMENTE INSATURADO EM UM HIDROCARBONETO INSATURADO E CATALISADOR DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA

Método para produzir um catalisador de hidrogenação seletiva para hidrogenação de um hidrocarboneto altamente insaturado em um hidrocarboneto insaturado compreendendo contato de um suporte de catalisador inorgânico com um composto contendo cloro para formar um suporte de catalisador clorado e adição do paládio ao suporte de catalisador clorado para formar uma composição de paládio suportada. Um catalisador de hidrogenação seletiva para hidrogenação de um hidrocarboneto altamente insaturado em um hidrocarboneto insaturado formado pelo método compreendendo contato de um suporte de catalisador inorgânico com um composto contendo cloro para formar um suporte de catalisador clorado e adição de paládio ao suporte de catalisador clorado para formar uma composição de paládio suportada. Um método para hidrogenar seletivamente um hidrocarboneto altamente insaturado em um hidrocarboneto insaturado compreendendo contato do hidrocarboneto altamente insaturado com uma composição de catalisador de hidrogenação seletiva produzida por contato de um suporte de catalisador inorgânico com um composto contendo cloro, para formar um suporte de catalisador clorado e adição de paládio ao suporte de catalisador clorado para formar uma composição de paládio suportada.