



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 224**

51 Int. Cl.:
B01J 23/56 (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01)
C07C 5/08 (2006.01)
C07C 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00990659 .5**
86 Fecha de presentación : **06.12.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1242181**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.09.2002**

54 Título: **Catalizador soportado a base de Pd-Ag para la hidrogenación selectiva de alquinos y de dienos.**

30 Prioridad: **08.12.1999 DE 199 59 064**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

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

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Frenzel, Andrea;**
Hesse, Michael;
Ansmann, Andreas y
Schwab, Ekkehard

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

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

Catalizador soportado a base de Pd-Ag para la hidrogenación selectiva de alquinos y de dienos.

5 La presente invención se refiere al campo de la catálisis. Dicho exactamente, la presente invención se refiere a un nuevo catalizador de hidrogenación, que posibilita la hidrogenación selectiva de hidrocarburos insaturados superiores tales como los acetilenos y los dienos en mezclas de olefinas, que han sido obtenidas según el procedimiento de craqueo. Otros objetos de la presente invención consisten en un procedimiento para la obtención de un catalizador de este tipo así como en un procedimiento para la hidrogenación selectiva de alquinos y de dienos en mezclas de olefinas
10 con ayuda de un catalizador de este tipo.

Las olefinas se fabrican industrialmente en general según los procedimientos denominados de craqueo, por ejemplo el craqueo con vapor o el craqueo catalítico mediante FCC. En este caso se calientan determinados destilados del petróleo a temperaturas próximas a 900°C, a las cuales se forman olefinas a partir de los alcanos presentes. La mezcla
15 en bruto, obtenida, se separa a continuación por destilación, troceándose las fracciones de tal manera que se separen entre sí las olefinas que presentan 2 hasta 5 o más átomos de carbono (C2-C5⁺). Estas olefinas obtenidas se emplean a continuación en la elaboración ulterior. Bajo las condiciones del craqueo se forman, sin embargo, también alquinos (acetilenos) y dienos, dependiendo su proporción del procedimiento y de las condiciones elegidas para el ensayo. Sin embargo, estos alquinos y dienos son frecuentemente perjudiciales durante la elaboración ulterior y el almacenamiento.
20 Esto se debe, por un lado, a su tendencia a la oligomerización y a la polimerización. De este modo pueden formarse productos durante la elaboración ulterior que tienen que separarse frecuentemente de manera costosa del producto de la elaboración ulterior. Por otro lado los alquinos y los dienos presentan una fuerte tendencia a la formación de complejos. Esto se expresa especialmente, de manera perjudicial, cuando las olefinas son sometidas durante la etapa de elaboración ulterior a un procedimiento catalítico. Los alquinos o los dienos pueden reaccionar entonces con el
25 catalizador y desactivarlo o modificar la actividad, lo cual es indeseable, evidentemente.

A manera de ejemplo sucede, que en la fracción denominada con 2 átomos de carbono (C2), que contiene etileno, está presente acetileno como producto secundario indeseable. El etileno se elabora ulteriormente en grandes cantidades por catálisis para dar polietileno. Ocurre sin embargo que el etileno, empleado para una polimerización de este tipo únicamente puede presentar, en general, un contenido en acetileno menor que aproximadamente 1 ppm. Lo mismo ocurre también para la corriente denominada con 3 átomos de carbono (C3), que contiene, además de propeno, también propadieno (aleno) y propino. También el propeno se elabora ulteriormente en grandes cantidades, por catálisis, para dar polipropileno, en un procedimiento que es equivalente al del etileno. Un propeno empleable para la polimerización puede contener en este caso, en general, un contenido en alenos y propinos en general situado por
35 debajo de aproximadamente 10 ppm.

Del mismo modo, en las otras fracciones del procedimiento de craqueo se forman productos, que son indeseables para la finalidad de la elaboración ulterior. En la denominada fracción con 4 átomos de carbono (C4) se hidrogena, en función de la integración en la cadena de valorización el vinilacetileno como impureza como paso previo a la extracción del butadieno. El butadieno puede transformarse selectivamente en butadieno, a elección, cuando se desee un ennoblecimiento de este tipo de la corriente con 4 átomos de carbono. La fracción denominada con 5 o más átomos de carbono (C5⁺) contiene penteno cíclico y pentadieno, que deben transformarse en productos no perjudiciales con obtención de un componente lineal con 5 átomos de carbono y de un componente insaturado con 5 o más átomos de carbono.

Un procedimiento para la eliminación de los productos secundarios citados consiste, en este caso, en la hidrogenación selectiva de estos alquinos y dienos. En este caso se transforman las impurezas durante la elaboración ulterior en componentes no perjudiciales o, preferentemente, en el producto valorizable de la fracción hidrocarbonada. El problema principal en un procedimiento de este tipo consiste en que, por un lado, el catalizador, empleado, tiene que presentar una actividad suficiente para hidrogenar por completo los productos secundarios, que están presentes solo en cantidades relativamente pequeñas frente a la olefina y, de este modo, reducir el contenido en impurezas a valores que sean tolerables durante la elaboración ulterior. Si se tiene en consideración en este caso que tienen que alcanzarse en parte un contenido en impurezas menor que 1 ppm, como ocurre en el caso del polietileno, será evidente que el catalizador, empleado en la hidrogenación selectiva, tiene que presentar obligatoriamente una elevada actividad.

55 Por otro lado, un catalizador de este tipo debe presentar también una selectividad muy elevada o, dicho en otras palabras, una baja actividad específica frente a la olefina a ser elaborada ulteriormente de tal manera que ésta no se hidrogene o se hidrogene únicamente en una magnitud muy pequeña para dar el alcano correspondiente y ya no esté disponible.

60 Además, los catalizadores utilizados en la hidrogenación selectiva deben tener también la propiedad de no catalizar la oligomerización de alquinos y de dienos. Mediante esta reacción se provoca concretamente la formación de residuos oleaginosos, que se acumulan sobre el catalizador. La consecuencia consiste en una desactivación del catalizador que puede presentarse ya al cabo de un tiempo menor que un mes según la cantidad de los productos secundarios formados.

65 De acuerdo con los procedimientos, descritos en el estado de la técnica, se utilizan para la hidrogenación selectiva, en general, catalizadores metálicos fijados sobre soportes, que, en general, encuentran aplicación en hidrogenaciones, fundamentalmente catalizadores heterogéneos del grupo décimo del Sistema Periódico de los Elementos, es decir Ni, Pd y Pt. En la mayoría de los casos se recurre al Pd.

El soporte empleado es, en general, un óxido inorgánico poroso, por ejemplo tierra de diatomeas, aluminosilicato, dióxido de titanio, dióxido de circonio, aluminato de cinc, titanato de cinc, espinela y/o mezclas de tales aportes, sin embargo en la mayoría de los casos se empleará óxido de aluminio o incluso dióxido de silicio. Además pueden estar contenidos promotores u otros aditivos. Se conocen procedimientos para la hidrogenación selectiva de compuestos insaturados en corrientes hidrocarbonadas que los contengan, tanto en forma de hidrogenación en fase líquida o de hidrogenación mixta en fase gas/líquido, según una forma de trabajo en forma de lluvia fina o de inundación, así como también en forma de hidrogenación puramente en fase gaseosa.

Para poder alcanzar la selectividad deseada, se modifican los catalizadores citados. Se sabe, en general, que los aumentos deseados de selectividad en el caso de los metales anteriormente citados pueden conseguirse frecuentemente mediante la adición de CO durante la hidrogenación. Sin embargo esto requiere medidas especiales de seguridad, debido a la venenosidad de CO. Además, se obtendrá un producto, que contiene CO, que debe ser purificado del mismo antes de ser sometido a elaboraciones ulteriores.

En el estado de la técnica se encuentra una pluralidad de referencias, que describen el empleo de catalizadores de paladio soportados, que han sido modificados mediante la adición de promotores, en las hidrogenaciones selectivas de alquinos y de dienos en corrientes hidrocarbonadas. En relación con la presente invención son especialmente relevantes en este caso las publicaciones siguientes, en las que se ha divulgado el empleo de óxido de aluminio como material de soporte.

La publicación EP-A-0 064 301 describe un catalizador para la hidrogenación selectiva de acetileno, que está constituido por Pd, que ha sido modificado con Ag, empleándose como soporte α -óxido de aluminio. El contenido en Pd supone desde un 0,01 hasta un 0,025% en peso, estando presente la Ag en una cantidad desde 2 hasta 10 veces mayor que la del Pd. En el catalizador acabado está distribuida la plata sobre las partículas del catalizador, mientras que el 90% del paladio se encuentra en una zona marginal de 300 μm .

Las dos solicitudes EP-A-0 686 615 y EP-A-0 780 155 describen un catalizador para la hidrogenación selectiva, en fase gaseosa, de alquinos en corriente con 2 o con 3 átomos de carbono. El catalizador es paladio, que ha sido combinado con un metal del grupo decimoprimeros. Como material de soporte se utiliza respectivamente óxido de aluminio. Al menos el 80% de ambos metales se encuentran en una zona, que alcanza, desde el borde de la partícula del catalizador hasta un radio que supone el 80% del radio externo de la partícula del catalizador. El contenido en paladio se encuentra comprendido entre un 0,01 y un 0,5% en peso del catalizador, y la proporción del metal del grupo decimoprimeros con respecto al paladio es de 0,05 hasta 0,4 (686 615) o bien desde 0,4 hasta 3 (780 155). El metal preferente del grupo decimoprimeros en ambas solicitudes, es la plata.

La solicitud alemana, con el número de expediente 198 39 459.4, depositada el 28.08.1998, describe un catalizador para la hidrogenación selectiva, que contiene, al menos, un metal reactivo al hidrógeno sobre un soporte de óxido de aluminio y que muestra en estado no utilizado, reflejos en el difractograma de rayos X, que corresponden a las distancias en el plano reticular siguientes (10^{-10} m): 4,52, 2,85, 2,73, 2,44, 2,31, 2,26, 2,02, 1,91, 1,80, 1,54, 1,51, 1,49, 1,45 y 1,39 con, respectivamente, determinadas intensidades relativas. El metal reactivo frente al hidrógeno es, en una forma preferente de realización, el platino y/o el paladio, que está dopado con cobre y/o con plata.

La solicitud alemana, con el número de expediente 198 40 373.9, depositada el 3.09.1998, divulga un procedimiento, en el que se hidrogenan compuestos insaturados en corrientes hidrocarbonadas sobre un catalizador, que contiene al menos un metal del grupo décimo del Sistema Periódico de los Elementos y, al menos, un metal del grupo decimoprimeros del Sistema Periódico de los Elementos sobre un soporte de óxido de aluminio, estando concentrado o concentrados el metal o los metales del grupo décimo esencialmente en una capa marginal próxima a la superficie del grano del catalizador, estando presente o estando presentes el metal o los metales del grupo decimoprimeros esencialmente distribuidos de manera homogénea a través del volumen del grano del catalizador, y siendo la proporción en peso entre el metal o los metales del grupo decimoprimeros con respecto al metal o los metales del grupo décimo de 1,95 como máximo.

Todas las publicaciones anteriormente citadas divulgan catalizadores en los cuales se ha utilizado óxido de aluminio como soporte. Únicamente se encuentra un reducido número de referencias que divulguen catalizadores de hidrogenación selectiva que estén aplicados sobre un soporte diferente del óxido de aluminio.

De este modo, en la publicación DE-A-2 156 544 se encuentra la divulgación de un procedimiento para la obtención de etileno mediante hidrogenación catalítica selectiva en fase gaseosa de acetileno en la fracción con 2 átomos de carbono de la obtención de olefinas, empleándose un catalizador de paladio, que está dispuesto sobre un soporte de ácido silícico. El catalizador está modificado con cinc.

Este procedimiento presenta, sin embargo, el inconveniente de la formación de oligómeros en una cuantía demasiado elevada para los requisitos actuales. Además, la selectividad tampoco es suficiente, con frecuencia, y se ha revelado necesaria la adición de CO.

En la publicación EP-A-0 764 463 se encuentra la descripción de un catalizador para la hidrogenación selectiva, que presenta paladio, que ha sido modificado con un metal promotor de los grupos primero y segundo del Sistema

ES 2 269 224 T3

Periódico de los Elementos. También este caso se ha dispuesto el catalizador sobre un soporte a base de dióxido de silicio.

También este caso se observa, frecuentemente, la formación de oligómeros y, por lo tanto, una reducción del tiempo de vida del contacto del catalizador.

La publicación DE-P-31 19 850 describe un procedimiento que se refiere a la hidrogenación selectiva de butadieno en una fracción con 4 átomos de carbono que contiene buteno-1. En este caso, el catalizador empleado ha sido aplicado sobre óxido de aluminio o también sobre dióxido de silicio con una superficie específica de 10 hasta 200 m²/g, y el catalizador está constituido por una mezcla de paladio y de plata o bien de compuestos de estos metales. El contenido en paladio es de un 0,05 hasta un 5% en peso, el contenido en plata es de un 0,05 hasta un 1% en peso. El catalizador descrito en esta referencia es adecuado sin embargo únicamente para la hidrogenación selectiva de butadieno en corrientes con 4 átomos de carbono.

La solicitud alemana, con el número de expediente 198 40 372.0, depositada el 3.09.1998, divulga un catalizador que contiene en su masa activa desde un 0,05 hasta un 1,0% en peso al menos de un metal o de un compuesto de un metal del grupo décimo del Sistema Periódico de los Elementos y desde un 0,05 hasta un 1,0% en peso al menos de un metal o de un compuesto de un metal del grupo decimoprimer del Sistema Periódico de los Elementos, siendo la proporción en peso entre el metal contenido del grupo decimoprimer y del metal contenido del grupo décimo desde 0,95 hasta 1,05, y que contiene como soporte un catalizador que contiene dióxido de silicio con una superficie BET comprendida entre 2 y 400 m²/g y estando presente al menos el 20% del volumen total de los poros del catalizador en poros con un diámetro por encima de 100 nanómetros. El catalizador se utiliza para la eliminación de alquinos, de dienos y/o de hidrocarburos monoinsaturados a partir de corrientes de productos.

Puede decirse que, hasta el presente, no era posible desarrollar un catalizador para la hidrogenación selectiva de alquinos y de dienos, que estuviese aplicado sobre un material de soporte diferente del óxido de aluminio, por ejemplo el dióxido de silicio y que presentase las mismas prestaciones que las de los catalizadores dispuestos sobre óxido de aluminio como material de soporte.

La tarea de la presente invención consiste, por lo tanto, en la puesta a disposición de un catalizador para la hidrogenación selectiva de alquinos y de dienos en mezclas de olefinas con 2 hasta 5 o más átomos de carbono, que esté dispuesto sobre un soporte diferente de óxido de aluminio, debiendo presentar sin embargo el catalizador las mismas prestaciones que en el caso de los catalizadores en los que se ha empleado óxido de aluminio como soporte. Además, un catalizador de este tipo debe ser fabricable del modo más sencillo posible. Preferentemente el catalizador debe ser también más ligero que aquellos en los que se ha empleado óxido de aluminio como material de soporte.

Esta tarea se resuelve por medio de un catalizador para la hidrogenación selectiva de alquinos y de dienos en mezclas de olefinas con 2 hasta 5 o más átomos de carbono, conteniendo el catalizador

(a) paladio

(b) un metal del grupo decimoprimer del Sistema Periódico de los Elementos,

(c) en caso dado un compuesto de un metal del grupo primero o segundo del Sistema Periódico de los Elementos,

y estos metales están aplicados sobre un soporte de dióxido de silicio, estando distribuido el metal del grupo decimoprimer homogéneamente a través de la sección transversal del grano del catalizador y encontrándose más del 80% en peso del paladio en una capa con un espesor no mayor que 0,6 mm, que está limitada por la superficie geométrica de la partícula del catalizador.

Esta tarea se resuelve, además, por medio de un procedimiento para la obtención de un catalizador de este tipo, caracterizándose este procedimiento porque, en primer lugar, se aplica de manera homogénea sobre un soporte el metal del grupo decimoprimer y, a continuación, se aplica paladio. Preferentemente se incorporará el metal del grupo decimoprimer como paso previo a la formación del soporte, verificándose la aplicación del paladio preferentemente mediante inmersión en una solución de una sal de paladio.

Un catalizador de este tipo puede emplearse, ventajosamente, en la hidrogenación selectiva de alquinos y de dienos en mezclas de olefinas con 2 hasta 5 o más átomos de carbono. En este caso se entenderán por olefinas, en relación con la presente invención, preferentemente las denominadas corrientes hidrocarbonadas, es decir los productos obtenidos por craqueo de destilados del petróleo o de gas natural, que contengan olefinas en su mayor parte. El procedimiento según la invención puede aprovecharse sin embargo también para la hidrogenación selectiva de alquinos y de dienos en mezclas de olefinas, que hayan sido obtenidas en otros procedimientos conocidos por el técnico en la materia.

Se ha encontrado, sorprendentemente, que, mediante la aplicación selectiva del metal del grupo decimoprimer y del paladio, se accede a un catalizador de hidrogenación selectiva para alquinos y dienos, que está aplicado sobre un material de soporte que no es óxido de aluminio. El catalizador obtenido es, sin embargo, de prestaciones tan buenas como las de aquellos catalizadores que han sido aplicados sobre un soporte de óxido de aluminio.

En el ámbito de la presente invención sirve como material de soporte el dióxido de silicio. El dióxido de silicio presenta la ventaja de ser específicamente más ligero esencialmente que el óxido de aluminio. Los catalizadores soportados con bajos pesos a granel son, en general, más favorables desde el punto de vista de costes que los catalizadores con un elevado peso a granel.

El material de soporte, empleado en la presente invención, presenta una superficie BET desde 20 hasta 400 m²/g, preferentemente desde 100 hasta 160 m²/g, y un volumen de poros desde 0,1 hasta 1,5 ml/g, preferentemente desde 0,7 hasta 1,2 ml/g.

El paladio está presente en cantidades desde 0,005 hasta 1% en peso, preferentemente desde 0,02 hasta 0,6% en peso referido al conjunto de la masa, en el catalizador según la invención.

El paladio está contenido en una capa marginal próxima a la superficie del soporte con una proporción mayor que el 80% en peso, preferentemente mayor que el 90% en peso y, de manera especialmente preferente, mayor que el 95% en peso en una capa con un espesor no mayor que 0,6 mm, que está limitada por la superficie geométrica de la partícula del catalizador. Preferentemente esta capa no tiene un espesor mayor que 0,45 mm.

Un elemento importante del catalizador según la presente invención consiste en el metal promotor, que es un metal del grupo decimoprimer del Sistema Periódico de los Elementos, es decir cobre, plata u oro. La adición de este metal así como su disposición específica en el catalizador para la hidrogenación según la presente invención permite la hidrogenación selectiva de alquinos y de dienos con una elevada actividad y selectividad. Al mismo tiempo se reduce la tendencia a la formación de oligómeros y, por lo tanto, la desactivación del catalizador resultante como consecuencia.

El metal del grupo decimoprimer se encuentra en cantidades desde un 0,005 hasta un 1% en peso, preferentemente desde un 0,05 hasta un 0,6% en peso, referido al conjunto de la masa, en el catalizador según la invención. La proporción entre el metal del grupo decimoprimer y el paladio se encuentra en el intervalo desde 0,01 hasta 100 con relación al paladio. Preferentemente esta proporción se encuentra en un intervalo desde 0,5 hasta 30, en el caso más preferente desde 1,5 hasta 20, con el que pueden alcanzarse los mejores resultados. Es preferente, además, que el metal del grupo decimoprimer sea la plata.

El catalizador según la presente invención puede aplicarse de tal manera que estén presentes respectivamente solo un metal del grupo decimoprimer y el paladio o bien los compuestos de este metal. Sin embargo, pueden estar presentes en el catalizador, también, dos o varios metales del grupo decimoprimer o bien sus compuestos independientemente entre sí.

Es especialmente preferente que el catalizador, según la presente invención, contenga paladio y plata.

El metal del grupo decimoprimer se encuentra en el catalizador, según la invención, distribuido a través de toda la sección transversal del grano del catalizador.

Esto puede conseguirse según métodos conocidos por el técnico en la materia tal como el método denominado de humectación incipiente ("incipient wetness") mediante aplicación por inmersión sobre el soporte moldeado. Preferentemente, se aplicará el metal del grupo decimoprimer como paso previo al moldeo del soporte. También en este caso pueden emplearse los métodos conocidos por el técnico en la materia tales como

- inmersión del material de soporte precipitado con el metal del grupo decimoprimer o con un compuesto del mismo,
- coprecipitación del compuesto de soporte y del metal del grupo decimoprimer o de un compuesto del mismo,
- mezcla del material de soporte con el metal del grupo decimoprimer o con un compuesto del mismo en estado seco o húmedo,
- aplicación por evaporación del metal del grupo decimoprimer sobre el material de soporte.

De este modo se obtendrá, en primer lugar, un soporte que contendrá el metal del grupo decimoprimer distribuido de manera homogénea sobre la sección transversal del soporte.

En cualquier caso se lleva a cabo la aplicación del metal del grupo decimoprimer en una etapa que se verifica como paso previo a la aplicación del paladio.

El paladio puede fijarse sobre el soporte igualmente por medio de las medidas usuales, conocidas por el técnico en la materia. También en este caso es preferente, sin embargo, que esta aplicación se lleve a cabo mediante inmersión en una solución de una sal adecuada del paladio. Preferentemente esto se llevará a cabo de tal manera que la solución sea prácticamente absorbida por completo por el volumen de los poros del soporte (método de la humectación incipiente "incipient wetness"). Sin embargo, en este caso no debe agotarse por completo la capacidad absorbente del soporte con respecto a la solución de impregnación, por lo tanto la solución de impregnación puede emplearse en una cantidad

ES 2 269 224 T3

menor que el 100%, por ejemplo, no mayor que el 95% en volumen, no mayor que el 90% en volumen, o no mayor que el 85% en volumen del volumen del líquido a ser absorbido por el soporte a ser impregnado. La concentración de las sales en la solución se determinará de tal manera que tras la impregnación y la conversión del soporte impregnado para dar el catalizador acabado estén presentes los componentes a ser depositados sobre el catalizador en la concentración deseada. Las sales se elegirán de tal manera que no dejen residuos perjudiciales durante la obtención del catalizador o durante su empleo ulterior. En la mayoría de los casos se utilizarán nitratos o sales de amonio.

Se ha observado que se consigue la distribución del paladio deseada según la invención, mediante la aplicación homogénea de metal del grupo decimoprimer, que se lleva a cabo en primer lugar.

Los catalizadores, según la invención, pueden contener, además, otros metales promotores, que se eligen entre los grupos primero y segundo del Sistema Periódico de los Elementos. Preferentemente, se utilizarán sodio, potasio, calcio o bario. La aplicación se lleva a cabo por medio de los métodos adecuados, conocidos por el técnico en la materia, por ejemplo mediante impregnación y, concretamente, paralelamente a la aplicación del paladio y del metal del grupo decimoprimer y de manera independiente con respecto al orden elegido para la aplicación.

Tras la aplicación del metal, se secan y se calcinan los catalizadores en bruto obtenidos a las temperaturas usuales, pudiéndose llevar a cabo esto en una sola etapa o en dos etapas sucesivas, separadas. El secado se lleva a cabo a temperaturas desde 50°C hasta 250°C, preferentemente a 70°C hasta 100°C. La calcinación se lleva a cabo a temperaturas desde 250°C hasta 700°C, preferentemente desde 300°C hasta 650°C, pudiéndose emplear, por ejemplo, tubos giratorios, dispositivos calcinadores en banda y hornos de mufla. Los cuerpos tienen la forma usual, por ejemplo de barretas, de bolas, de anillos, de tabletas, y se obtienen por ejemplo por entabletado o por extrusión de los soportes.

Los catalizadores, según la invención, son adecuados para la hidrogenación selectiva, en general, de todos los alquinos o dienos con un número de átomos de carbono desde 2 hasta 5 en mezcla de estos con olefinas, en general en corrientes hidrocarbonadas obtenidas mediante craqueo. La hidrogenación puede llevarse a cabo en fase gaseosa o en fase líquida, de manera análoga a la de los procedimientos de hidrogenación catalíticos heterogéneos conocidos. La hidrogenación puede llevarse a cabo como procedimiento en fase puramente gaseosa así como también como procedimiento en fase gas/líquido. Estos procedimientos son conocidos del técnico en la materia. Los parámetros de la reacción, por ejemplo el caudal de hidrocarburos, la temperatura y la presión se elegirán de manera análoga a la de los procedimientos conocidos.

La cantidad de hidrógeno empleado supone desde 0,8 hasta 5 veces, preferentemente desde 0,95 hasta 2 veces la cantidad estequiométrica necesaria para la conversión completa.

Ejemplos de procedimientos de hidrogenación, en los cuales puede emplearse el catalizador según la invención, han sido indicados a continuación

- hidrogenación selectiva de acetileno en corrientes con 2 átomos de carbono para dar etileno (a continuación denominado como "procedimiento A")
- hidrogenación selectiva de propino y/o de propadieno en corrientes con 3 átomos de carbono para dar propileno ("procedimiento B")
- hidrogenación selectiva de 1-butino, 2-butino, 1,2-butadieno y/o vinilacetileno en corrientes con 4 átomos de carbono para dar 1,3-butadieno, 1-buten, cis- y/o trans-2-buten ("procedimiento C")
- hidrogenación selectiva de 1-butino, 2-butino, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno y/o vinilacetileno en corrientes con 4 átomos de carbono para dar 1-buten, cis- y/o trans-2-buten, con corrientes con 4 átomos de carbono ricas en butadieno ("fracción en bruto con 4 átomos de carbono") o en corrientes con 4 átomos de carbono pobres en butadieno (refinado I") ("procedimiento D")
- hidrogenación selectiva de compuestos insaturados y/o de compuestos aromáticos sustituidos, insaturados en corrientes con 5 o más átomos de carbono para dar compuestos saturados superiores y/o compuestos aromáticos con sustituyentes saturados superiores ("procedimiento E").

El procedimiento A se llevará a cabo, usualmente, como procedimiento en fase gaseosa con una o varias etapas con una velocidad espacial de la corriente con 2 átomos de carbono gaseosa de 500 m³/m³*h, con relación al volumen del catalizador, hasta 10.000 m³/m³*h a una temperatura de 0°C hasta 250°C y a una presión de 0,1 bares hasta 50 bares.

El procedimiento B se llevará a cabo, usualmente, como procedimiento en fase gaseosa con una o varias etapas con una velocidad especial de la corriente con 3 átomos de carbono, gaseosa, de 500 m³/m³*h, referido al volumen del catalizador, hasta 10.000 m³/m³*h o bien según el procedimiento en fase gaseosa/líquida con una velocidad espacial de la corriente con 3 átomos de carbono, líquida, desde 1 m³/m³*h, referido al volumen del catalizador, hasta 50 m³/m³*h a una temperatura de 0°C hasta 180°C y a una presión desde 0,01 bares hasta 50 bares.

El procedimiento C se lleva a cabo usualmente como procedimiento en fase gaseosa/líquida con una velocidad espacial de la corriente con 4 átomos de carbono, líquida, de 1 m³/m³*h, referido al volumen del catalizador, hasta 50

$\text{m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$ a una temperatura de 0°C hasta 180°C y a una presión de 2 bares hasta 50 bares. El procedimiento C puede emplearse, por ejemplo, como la denominada "hidrogenación de vinilacetileno del extremo frontal ("front end")" como paso previo a una extracción del butadieno.

- 5 El procedimiento D se lleva a cabo usualmente como un procedimiento en fase gaseosa/líquida con una o dos etapas con una velocidad espacial de la corriente con 4 átomos de carbono, líquida, en el intervalo desde $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$, con relación al volumen del catalizador, hasta $60 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$, preferentemente desde $1 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$ hasta $50 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$, a una temperatura de entrada en el reactor en el intervalo desde 20°C hasta 90°C , preferentemente desde 20°C hasta 70°C , y a una presión en el intervalo desde 5 bares hasta 50 bares, preferentemente desde 10 bares hasta 30 bares. De manera ejemplificativa se llevará a cabo el procedimiento en dos etapas, reduciéndose el contenido en butadieno, que se encuentra en las corrientes típicas con 4 átomos de carbono procedentes del craqueo con vapor en el intervalo desde un 20% en peso hasta un 80% en peso, referido al conjunto de la corriente, en la primera etapa hasta un contenido en el intervalo desde 0,1% en peso hasta 20% en peso y, en la segunda etapa, hasta un contenido residual deseado en el intervalo de algunas ppm en peso hasta aproximadamente un 1% en peso. Del mismo modo es posible repartir el conjunto de la reacción en más de dos reactores, por ejemplo entre tres o cuatro. Las etapas individuales de la reacción pueden hacerse trabajar con reciclo parcial de la corriente hidrocarbonada, encontrándose la proporción de reflujo usualmente en el intervalo desde 0 hasta 30. Esencialmente el isobuteno permanece, en la realización del procedimiento D, sin modificación y puede separarse antes o después de la realización del procedimiento D según métodos conocidos a partir de la corriente con 4 átomos de carbono. El procedimiento D puede emplearse por ejemplo como hidrogenación del butadieno en corriente con 4 átomos de carbono (cuando el butadieno no deba ser obtenido como producto valorizable) o como la denominada "hidrogenación del vinilacetileno del extremo de la cola ("tail end")", selectiva tras la extracción el butadieno a partir de la corriente con 4 átomos de carbono.

- El procedimiento E se llevará a cabo, preferentemente, como procedimiento en fase gaseosa/líquida con una velocidad espacial de la corriente con 5 o más átomos de carbono, líquida, desde $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$, referido al volumen del catalizador, hasta $30 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$ a una temperatura de 0°C hasta 180°C y a una presión desde 2 bares hasta 50 bares. El procedimiento E puede emplearse por ejemplo como hidrogenación selectiva para la bencina de pirolisis, como hidrogenación selectiva de olefinas en corrientes de reformado o como condensados de aceite de coco, para la hidrogenación de estireno para dar etilbenceno.

- Mediante el aporte de metales del grupo decimoprimeros se acondicionará previamente el soporte en los catalizadores según la invención de tal manera que se reduzca claramente la formación de oligómeros durante la hidrogenación, en contra de lo que ocurre en otro caso sobre los catalizadores de hidrogenación aplicados sobre los mismos soportes. El tiempo de vida del contacto aumenta por lo tanto claramente. Además ya no es necesaria la adición, frecuentemente requerida todavía, de CO como agente para el control de la selectividad. En los catalizadores según la invención puede dotarse el paladio reactivo frente al hidrógeno propiamente dicho con elevados excesos de metal promotor del grupo decimoprimeros sin que se observe una pérdida de actividad durante la hidrogenación.

La presente invención se explica ahora por medio de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

Catalizador A según la invención

- Se preparó un catalizador según la invención mediante la fabricación en forma de barra de un soporte de dióxido de silicio (cuerpos extrudidos de 4 mm, superficie BET comprendida entre 120 y $140 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de los poros comprendido entre 0,8 y $0,95 \text{ ml/g}$) de tal manera, que durante la etapa de molienda se añadió a la masa molida plata en forma de nitrato de plata en una proporción de un 0,05% en peso de con respecto a la cantidad del SiO_2 empleada. Tras la extrusión para dar barretas de 4 mm se calcinó el soporte y, a continuación, se impregnó con un 0,025% en peso de paladio en forma de nitrato de paladio, referido a la masa de soporte empleada, a temperatura ambiente. En este caso se empleó como volumen de la solución el 90% de la absorción de agua del soporte. El contacto se secó a 80°C y a continuación se calcinó a 500°C .

Ejemplo 2

Catalizador B según la invención

- Se preparó un catalizador según la invención mediante la fabricación en forma de barra de un soporte de dióxido de silicio (cuerpos extrudidos de 4 mm, superficie BET comprendida entre 120 y $140 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de los poros comprendido entre 0,8 y $0,95 \text{ ml/g}$) de tal manera, que durante la etapa de molienda se añadió a la masa molida plata en forma de nitrato de plata en un 0,2% en peso con respecto a la cantidad de SiO_2 empleada. Tras la extrusión para dar barretas de 4 mm se calcinó el soporte y a continuación se impregnó con un 0,06% en peso de paladio en forma de nitrato de paladio, a temperatura ambiente, con respecto a la masa del soporte empleada. En este caso se empleó como volumen de la solución el 90% de la absorción de agua del soporte. El contacto se secó a 80°C y a continuación se calcinó a 500°C .

ES 2 269 224 T3

Ejemplo comparativo 1

Catalizador comparativo C

Se preparó un catalizador comparativo impregnándose un soporte de óxido de aluminio en forma de barreta con una superficie BET de 8 m²/g con una solución acuosa nítrica de 0,045% en peso de plata, con relación a la masa del soporte empleada, en forma de nitrato de plata y de 0,025% en peso de paladio, en forma de nitrato de paladio, con relación a la masa del soporte empleada, a temperatura ambiente (proporción total entre Ag/Pd = 6,7:1). En este caso se empleó como volumen de la solución el 90% de la absorción de agua del soporte. El contacto se secó a 80°C y a continuación se calcinó a 400°C.

Ejemplo comparativo 2

Catalizador comparativo D

Se preparó otro catalizador comparativo de acuerdo con el ejemplo 8 de la solicitud DE 2156544, obteniéndose un catalizador que contenía un 0,025% de paladio y un 0,01% de cinc, sobre un soporte de gel de ácido silícico en forma de un cuerpo extrudido en forma de barreta de 4 mm.

Ejemplo 3

Prestaciones de los contactos A hasta D

Los catalizadores A hasta D se ensayaron en la hidrogenación selectiva de acetileno en una corriente con 2 átomos de carbono que contiene aproximadamente un 1% de alquino a 20 bares y con una carga de 3.000 l/h y con un exceso de H₂ del 80% con relación a la cantidad estequiométrica.

La actividad correspondiente, medida a la temperatura de la reacción, la estabilidad, medida a la velocidad de desactivación de la conversión, y la selectividad, medida por la inclinación a la formación de oligómeros, se ensayó y se comparó. La tabla 1 indica los resultados de los ensayos de los contactos A hasta D.

TABLA 1

Catalizador	A	B	C	D
Peso a granel	470	470	1100	470
Paladio [% en peso]	0,025	0,06	0,025	0,025
Proporción Ag/Pd	2	3,3	1,8	
Adición de CO para la estabilización de las prestaciones	no se necesita	no se necesita	no se necesita	se necesita
Temperatura de la reacción [°C]	65	50	45	65
Velocidad de desactivación de la conversión [%/h]	-0,048	-0,002	-0,001	-0,159
Formación de oligómero [g/h]	0,024	0,012	0,014	0,051

Los resultados obtenidos muestran que la adición de plata al soporte proporciona catalizadores mejorados en lo que se refiere a todos los tamaños de grano (A y B frente a D). Además se pone claramente de manifiesto que la adición de plata al soporte hace innecesaria la adición de CO para el aumento de la selectividad (A y B frente a D), y que proporciones mayores de Ag/Pd conducen a una menor formación de coque y a una velocidad más lenta de desactivación (A frente a B). Además, pueden conseguirse mediante el aumento de la cantidad de paladio un claro aumento de la actividad (A frente a B y a D).

ES 2 269 224 T3

Con el catalizador A y, especialmente, con el catalizador B, pueden obtenerse catalizadores claramente más ligeros, en comparación con el contacto C y, por lo tanto más económicos para su explotación que se caracterizan por unas prestaciones muy buenas, que corresponden a las del estado de la técnica (contacto C).

5 Ejemplo 4

Los catalizadores E hasta U, según la invención, se obtuvieron según la rutina siguiente y mediante variación de las modificaciones indicadas en la tabla 2 de los parámetros individuales de fabricación:

10 Se preparó un soporte de SiO_2 dopado con plata en forma de cuerpos extrudidos de 4 mm, precipitándose ácido silícico a pH 6 a partir de una solución alcalina amoniacal de vidrio soluble sódico mediante adición de ácido sulfúrico, que se separó mediante filtración de la fase acuosa, se liberó por lavado con agua de la conductibilidad y se pulverizó para dar un polvo (peso a granel variable de acuerdo con las condiciones de obtención comprendido entre 350 y 450 g/l, contenido en agua aproximadamente 25%). El polvo pulverizado obtenido se combinó con agua y se amasó
15 con adición de una cantidad definida de plata, con relación a la masa empleada de producto sólido, en forma de una solución acuosa de nitrato de plata, durante una hora para dar una masa extruible (denominada trituración). La masa triturada se moldeó para dar barretas con obtención de cuerpos extrudidos de 4 mm. Las barretas se secaron a 120°C y se calcinaron a una temperatura definida. Se obtuvo un producto con una superficie BET de 110 hasta $160 \text{ m}^2/\text{g}$ y con un peso a granel comprendido entre 440 y 480 g/l. Los valores exactos de la superficie y el peso a granel se han
20 indicado en la tabla 1.

Este material de soporte se impregnó a continuación, a temperatura ambiente, en movimiento, con una cantidad de paladio definida con respecto a la masa del soporte empleada, en forma de solución acuosa de nitrato de paladio. En este caso se empleó como volumen de la solución el 95% de la absorción de agua del soporte. El material obtenido se secó, en movimiento, a una temperatura definida bajo introducción de aire y a continuación se calcinó en movimiento durante 1 hora a una temperatura definida. Los parámetros exactos de obtención se han reunido en la
25 tabla 1.

Ensayos de prestaciones de los contactos E hasta U

30 Los catalizadores E hasta U se ensayaron a 1 bar en una pasada directa. La GHSV fue de 3.000 1/h. La corriente estaba constituida por un 1% en volumen de acetileno en etileno y se combinó con 1,8 equivalentes de H_2 con relación a la cantidad de C_2H_2 empleada. Las temperaturas, necesarias para una conversión del 90% del acetileno así como los valores de selectividad obtenidos se han reunido en la tabla 2.

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

Tabla 2

Catalizador	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
Paladio [% en peso]	0,025	0,025	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,04	0,065	0,025
Plata [% en peso]	0,15	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Proporción Ag/Pd	6	8	3,33	5	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	5	3,1	8
Propiedades del soporte																	
Temperatura de calcinación [°C]	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	940
Peso a granel [g/l]	470	430	430	400	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470
Superficie BET [m ² /g]	144	124	124	112	140	140	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	97
Absorción de agua [ml/g]	1,06	0,98	0,98	0,82	0,89	0,89	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87	0,86
Condiciones para el secado del catalizador																	
Temperatura [°C]	80	80	80	200	200	200	100	200	300	200	200	200	200	200	200	200	80
Tiempo [h]	2	2	2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	2
Tiempo de reposo húmedo hasta secado [h]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	188	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Condiciones para la calcinación del catalizador																	
Temperatura [°C]	360	500	500	500	500	500	500	500	500	300	350	400	450	500	500	500	500
Ensayo de prestaciones																	
Temperatura para una conversión del 90 % [°C]	119	104	73	81	64	54	61	63	57	81	69	62	67	63	71	68	103
Selectividad a una conversión del 90 % [%]	63	40	19	41	28	38	42	27	31	40	38	18	35	26	15	6	49

REIVINDICACIONES

- 5 1. Catalizador para la hidrogenación selectiva de alquinos y de dienos en mezclas de olefinas con 2 hasta 5 o más átomos de carbono (C2-C5⁺), conteniendo estos catalizadores
- (a) paladio
- 10 (b) un metal del grupo decimoprimerio del Sistema Periódico de los Elementos,
- (c) en caso dado un compuesto de un metal de los grupos primero o segundo del Sistema Periódico de los Elementos,
- 15 estando aplicados estos metales sobre un soporte de dióxido de silicio y estando distribuido el metal del grupo decimoprimerio homogéneamente a través de la sección transversal del grano del catalizador y encontrándose más del 80% en peso del paladio en una capa con un espesor no mayor que 0,6 mm, que está limitada por la superficie geométrica de la partícula del catalizador.
- 20 2. Catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el metal del grupo decimoprimerio es la plata.
3. Catalizador según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque el paladio está presente en una cantidad desde un 0,005 hasta un 1% en peso, preferentemente desde un 0,02 hasta un 0,6% en peso, referido al conjunto de la masa.
- 25 4. Catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el metal del grupo decimoprimerio está presente en una cantidad desde un 0,005 hasta un 1% en peso, preferentemente desde un 0,05 hasta un 0,6% en peso y la proporción entre el metal del grupo decimoprimerio y el paladio se extiende desde 0,01 hasta 100, preferentemente desde 0,5 hasta 30, en el caso más preferente desde 1,5 hasta 20.
- 30 5. Procedimiento para la obtención de un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque, en primer lugar, se aplica sobre el soporte el metal del grupo decimoprimerio de tal manera que se distribuya homogéneamente y, a continuación, se aplica el paladio.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la aplicación del metal del grupo decimoprimerio se lleva a cabo antes o tras el moldeo del soporte, preferentemente antes del moldeo del soporte.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el metal del grupo decimoprimerio se incorpora mediante amasado en la masa del soporte durante la etapa de trituración.
- 40 8. Procedimiento para la hidrogenación selectiva de alquinos y de dienos en mezclas de olefinas con 2 hasta 5 o más átomos de carbono, preferentemente en corrientes con 2 o 3 átomos de carbono, procedentes de la obtención de olefinas mediante craqueo, **caracterizado** porque se emplea en la hidrogenación un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque la hidrogenación se lleva a cabo a temperaturas desde 0 hasta 250°C y a presiones desde 0,01 hasta 50 bares.

50

55

60

65