



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 035**

51 Int. Cl.:

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 23/50 (2006.01)

B01J 27/13 (2006.01)

C10G 49/06 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C10G 45/52 (2006.01)

C10G 45/32 (2006.01)

C07C 5/09 (2006.01)

C07C 5/05 (2006.01)

B01J 37/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06787235 .8**

96 Fecha de presentación : **14.07.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1907116**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2008**

54

Título: **Método para fabricar y usar un catalizador de hidrogenación selectiva.**

30

Prioridad: **27.07.2005 US 702745 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.03.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.03.2010

73

Titular/es:
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY L.P.
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US

72

Inventor/es: **Cheung, Tin-Tack Peter;**
Bergmeister, Joseph, III y
Hong, Zongxuan

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 335 035 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para fabricar y usar un catalizador de hidrogenación selectiva.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a los métodos para fabricar y usar un catalizador de hidrogenación selectiva para hidrogenar selectivamente hidrocarburos altamente insaturados.

10 Antecedentes de la invención

Hidrocarburos insaturados tales como etileno y propileno a menudo se emplean como materia prima en preparar productos químicos y polímeros de valor añadido. Los hidrocarburos insaturados se pueden producir por pirólisis o por craqueo con vapor de hidrocarburos, que incluyen hidrocarburos derivados del carbón, hidrocarburos derivados de crudo sintético, naftas, gases de refinería, etano, propano, butano, y semejantes. Los hidrocarburos insaturados también se pueden producir por la conversión de alcoholes. Los hidrocarburos insaturados producidos de estas maneras generalmente contienen pequeñas proporciones de hidrocarburos altamente insaturados tales como acetilenos y diolefinas que afectan negativamente a la producción de los consiguientes productos químicos y polímeros. Así, para formar un producto de hidrocarburo insaturado tal como una monoolefina de grado polímero, normalmente se reduce la cantidad de acetilenos y de diolefinas en la corriente de la monoolefina. Por ejemplo, en el etileno de grado polímero, el contenido de acetileno normalmente es menos de 2 ppm, alternativamente, menos de aproximadamente 1 ppm.

Una técnica comúnmente usada para reducir la cantidad de acetilenos y de diolefinas en una corriente de hidrocarburos insaturados que comprende principalmente monoolefinas implica hidrogenar selectivamente los acetilenos y las diolefinas a monoolefinas. Este proceso es selectivo en que se minimiza la hidrogenación de la monoolefina y la hidrogenación de los hidrocarburos altamente insaturados a hidrocarburos saturados. Por ejemplo, se minimiza la hidrogenación del etileno o del acetileno a etano.

La hidrogenación selectiva se puede realizar usando catalizadores que comprenden paladio (Pd) sobre un soporte inorgánico. El Documento de Patente de número WO 98/37966 describe un método para producir un catalizador de hidrogenación selectiva y su uso en la hidrogenación de hidrocarburos altamente insaturados. Los Documentos de Patente de números GB 1186869, US 2003/055302, US 4.112.007 y US 4.490.481 describen catalizadores que contienen paladio. Sin embargo, en algunas circunstancias, tales catalizadores de hidrogenación selectiva pueden producir aceite verde por oligomerización de los acetilenos y de las diolefinas. Como se usa en la presente invención, el aceite verde se refiere a moléculas con más de cuatro átomos de carbono por molécula. El aceite verde es uno de un número de contribuyentes al ensuciamiento de los catalizadores de hidrogenación selectiva y de la resultante desactivación del catalizador. La desactivación del catalizador de hidrogenación selectiva tiene como resultado un catalizador con una menor actividad y selectividad a hidrocarburos insaturados. La producción de aceite verde es particularmente evidente en los reactores de hidrogenación de finalización. Un catalizador de hidrogenación selectiva en dichos reactores de finalización requiere de una regeneración periódica, y con cada ciclo de regeneración, disminuye la selectividad y la vida del catalizador. Por lo tanto, existe una necesidad para un catalizador de hidrogenación selectiva que sufra menos desactivación en los ciclos de regeneración durante la hidrogenación de acetilenos y de diolefinas.

45 Resumen de la invención

En una realización, se describe un método para producir un catalizador de hidrogenación selectiva para hidrogenar un hidrocarburo altamente insaturado a un hidrocarburo saturado que comprende poner en contacto un soporte inorgánico de catalizador con un compuesto que contiene cloro para formar un soporte clorado de catalizador (etapa (a)) y añadir paladio al soporte clorado de catalizador para formar una composición de paladio-soportado que es una composición de catalizador de hidrogenación selectiva. El método comprende eliminar del soporte clorado de catalizador una cantidad de compuesto que contiene cloro, sus productos de descomposición u otros elementos no deseados después de la etapa (a). El método puede producir un soporte clorado y limpio de catalizador con de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.200 ppm en peso de cloro.

El método puede comprender además añadir al menos un potenciador de la selectividad a la composición de paladio-soportado para formar una composición potenciada de paladio-soportado, en donde el potenciador de la selectividad comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en metales del Grupo 1B, compuestos de metales del Grupo 1B, fósforo, azufre, compuestos de fósforo, compuestos de azufre, metales alcalinos, compuestos de metales alcalinos, yodo, compuestos de yodo, y sus combinaciones. La composición potenciada de paladio-soportado puede comprender de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 por ciento en peso de potenciador de la selectividad en base al peso total del catalizador.

El compuesto que contiene cloro puede comprender un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, un cloruro de metal alcalino, un cloruro alcalinotérreo, y sus combinaciones. Alternativamente, el compuesto que contiene cloro puede comprender un compuesto seleccionado del grupo que consiste en cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de litio, y sus combinaciones. Alternativamente, el compuesto que contiene cloro puede comprender un compuesto seleccionado del grupo que consiste en cloruro de calcio, cloruro de bario, y sus combinaciones. Alternativamente, el compuesto que contiene cloro puede ser descrito por la fórmula $N(H_xR_wR'_xR''_yR'''_z)Cl$; donde

ES 2 335 035 T3

R, R', R'', y R''' es metilo, etilo, propilo, o butilo o cualquiera de sus combinaciones; y v, w, x, y, z puede ser 0 a 4 V, siempre que $v + w + x + y + z = 4$. Alternativamente, el compuesto que contiene cloro puede comprender un compuesto seleccionado del grupo que consistente en cloruro de amonio, cloruro de metilamonio, cloruro de tetrametilamonio, cloruro de tetraetilamonio, y sus combinaciones. Alternativamente, el compuesto que contiene cloro puede comprender un compuesto descrito por la fórmula CCl_xH_y ; en donde $x + y = 4$. Alternativamente, el compuesto que contiene cloro puede comprender tetracloruro de carbono. Alternativamente, el compuesto que contiene cloro puede comprender un compuesto descrito por la fórmula $\text{C}_2\text{Cl}_x\text{H}_y$; en donde $x + y = 6$. Alternativamente, el compuesto que contiene cloro puede comprender tricloroetano. El catalizador de hidrogenación selectiva puede comprender de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso de paladio en base al peso total del catalizador.

En una realización, se describe un método de hidrogenar selectivamente un hidrocarburo altamente insaturado a un hidrocarburo insaturado que comprende poner en contacto el hidrocarburo altamente insaturado con una composición de catalizador de hidrogenación selectiva producida por poner en contacto un soporte inorgánico de catalizador con un compuesto que contiene cloro para formar un soporte clorado de catalizador y añadir paladio al soporte clorado de catalizador para formar una composición de paladio-soportado. La velocidad de ensuciamiento del catalizador de hidrogenación selectiva puede ser al menos aproximadamente 25 por ciento menor que la velocidad de ensuciamiento del mismo catalizador cuando éste no está soportado sobre un soporte clorado de catalizador bajo condiciones de hidrogenación.

La invención puede producir un catalizador para hidrogenar selectivamente un hidrocarburo altamente insaturado a un hidrocarburo insaturado que comprende un soporte inorgánico y clorado de catalizador, paladio y plata. El catalizador puede comprender de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.200, alternativamente de aproximadamente 20 a aproximadamente 800 ppm en peso de cloro; de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0, alternativamente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,8 por ciento en peso de paladio en base al peso total del catalizador; y (c) de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10, alternativamente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 por ciento en peso de plata en base al peso total del catalizador. El catalizador puede comprender además uno o más potenciadores de la selectividad seleccionados del grupo que consiste en yodo, compuestos de yodo, fósforo, compuestos de fósforo, azufre, compuestos de azufre, metales alcalinos, compuestos de metales alcalinos, y sus combinaciones. El catalizador puede comprender de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 por ciento en peso de potenciador de la selectividad en base al peso total del catalizador. El soporte inorgánico y clorado de catalizador puede tener un área superficial de desde aproximadamente 2 a aproximadamente 100 m^2/g .

Descripción de los dibujos

La invención, junto sus ventajas adicionales, se puede entender mejor con referencia a la siguiente descripción tomada de forma conjunta con los dibujos que acompañan en los que:

La Figura 1 muestra un diagrama de flujos de proceso de una realización en la que una corriente de hidrocarburos insaturados que contiene un hidrocarburo altamente insaturado se alimenta a un reactor de hidrogenación para la hidrogenación selectiva de un hidrocarburo altamente insaturado a una monoolefina.

La Figura 2 es una gráfica que ilustra las curvas de ensuciamiento relativo durante la hidrogenación de acetileno para un catalizador control de hidrogenación selectiva y para dos catalizadores de hidrogenación selectiva que comprenden paladio sobre un soporte inorgánico de catalizador modificado por un compuesto que contiene cloro.

La Figura 3 es una gráfica que ilustra la selectividad relativa del catalizador a etileno durante la hidrogenación de acetileno para un catalizador control de hidrogenación selectiva y para dos catalizadores de hidrogenación selectiva que comprenden paladio sobre un soporte inorgánico de catalizador modificado por un compuesto que contiene cloro.

Descripción detallada de la invención

En una realización, un método de hacer un catalizador para hidrogenar selectivamente hidrocarburos altamente insaturados a hidrocarburos insaturados como en la reivindicación 1 comprende poner en contacto un soporte inorgánico de catalizador con un compuesto que contiene cloro para crear un soporte clorado de catalizador. En una realización, el compuesto que contiene cloro es un gas, un líquido, o sus combinaciones. El paladio se añade posteriormente al soporte clorado de catalizador para crear una composición paladio-soportado útil como un catalizador de hidrogenación selectiva. Opcionalmente se puede añadir un potenciador adecuado de la selectividad a la composición de paladio-soportado creando así una composición potenciada de paladio-soportado eficaz como un catalizador de hidrogenación selectiva.

A continuación se proporcionan los detalles de tales métodos. Como se usa en la presente invención, un hidrocarburo altamente insaturado se define como un hidrocarburo que contiene al menos un triple enlace, un doble enlace carbono-carbono conjugado, o un doble enlace carbono-carbono acumulado. Como se usa en la presente invención, un hidrocarburo insaturado se define como un hidrocarburo que contiene un doble enlace carbono-carbono aislado. Ejemplos de hidrocarburos altamente insaturados incluyen sin limitación acetileno, metilacetileno y propadieno. Ejemplos de hidrocarburos insaturados incluyen etileno y propileno. También se entiende que el término "catalizador" hace referencia al soporte junto con los materiales impregnados en o sobre el soporte.

ES 2 335 035 T3

A menos que se especifique lo contrario o que sea aparente del significado literal de una frase, la palabra “o” tiene el significado inclusivo.

5 En algunas realizaciones, el soporte de catalizador puede comprender un soporte inorgánico, tal como uno o más alúminas, sílices, titanias, zirconias, aluminosilicatos (tales como arcillas y/o zeolitas), espinelas (tales como aluminato de cinc, titanato de cinc, y/o aluminato de magnesio), o sus combinaciones. En algunas realizaciones, un soporte de catalizador adecuado es un soporte de alfa (α)-alúmina.

10 Se puede emplear un soporte de catalizador con un área superficial de desde aproximadamente 2 a aproximadamente 100 metros cuadrados por gramo (m^2/g). Alternativamente, el soporte puede tener un área superficial de desde aproximadamente 2 a aproximadamente $75 \text{ m}^2/\text{g}$, o de aproximadamente 3 a aproximadamente $50 \text{ m}^2/\text{g}$. El área superficial del soporte se puede determinar usando cualquier método conocido por cualquier persona habituada con la técnica, alternativamente usando el bien conocido método de Brunauer, Emmett y Teller (“BET”) midiendo la cantidad de nitrógeno adsorbida sobre el catalizador. Alternativamente, también se puede medir por intrusión de mercurio. Un método adecuado de intrusión de mercurio se describe en la norma ASTM UOP 578-02, titulada “Automated Pore Volume and Pore Size Distribution of Porous Substances by Mercury Porosimetry”, que se incorpora a la presente invención por referencia en su totalidad.

20 Las partículas del soporte de catalizador generalmente tienen un diámetro promedio de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mm, alternativamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 mm, y pueden tener cualquier forma adecuada. En una realización, la forma del soporte de catalizador puede ser cilíndrica. En una realización alternativa, el soporte de catalizador puede ser esférico.

25 Inicialmente, el soporte inorgánico de catalizador se pone en contacto con un compuesto que contiene cloro para crear un soporte clorado de catalizador. El compuesto que contiene cloro puede ser un gas, un líquido, o sus combinaciones. Una realización comprende poner en contacto el soporte inorgánico de catalizador con un compuesto líquido que contiene cloro para crear un soporte clorado de catalizador. Tal líquido puede comprender al menos un compuesto que contiene cloro. En algunas realizaciones, los compuestos líquidos que contienen cloro a los que el soporte inorgánico de catalizador puede estar expuesto para crear el soporte clorado de catalizador incluyen, pero no están limitados a, ácido clorhídrico; cloruro de metal alcalino; cloruro de alcalinotérreo; hidrocarburos clorados; compuestos descritos por la fórmula $\text{N}(\text{H}_v\text{R}_w\text{R}'_x\text{R}''_y\text{R}'''_z)\text{Cl}$; donde R, R', R'', y R''' es metilo, etilo, propilo, butilo o cualquiera de sus combinaciones y v, w, x, y, z pueden ser 0 a 4 siempre que $v + w + x + y + z = 4$; o sus combinaciones. En algunas realizaciones, el cloruro de metal alcalino puede comprender cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de litio, o sus combinaciones. En algunas realizaciones, el cloruro de alcalinotérreo puede comprender cloruro de calcio, cloruro de bario, o sus combinaciones. En algunas realizaciones, los compuestos descritos por la fórmula $\text{N}(\text{H}_v\text{R}_w\text{R}'_x\text{R}''_y\text{R}'''_z)\text{Cl}$ pueden comprender cloruro de amonio, cloruro de metilamonio, cloruro de tetrametilamonio, cloruro de tetraetilamonio, o sus combinaciones. Los hidrocarburos clorados tal como se usan en la presente invención pueden comprender compuestos que contienen 1-10 átomos de carbono en donde existe al menos una sustitución de hidrógeno por cloro. En algunas realizaciones los hidrocarburos clorados comprenden compuestos descritos por la fórmula CCl_xH_y (donde $x + y = 4$); compuestos descritos por la fórmula $\text{C}_2\text{Cl}_x\text{H}_y$ (donde $x + y = 6$); o sus combinaciones. En algunas realizaciones, los compuestos descritos por la fórmula CCl_xH_y comprenden tetracloruro de carbono, diclorometano, o sus combinaciones. En algunas realizaciones, los compuestos descritos por la fórmula $\text{C}_2\text{Cl}_x\text{H}_y$ comprenden tricloroetano. En una realización, el compuesto líquido que contiene cloro comprende cloruro de potasio en disolución.

45 El soporte inorgánico de catalizador puede ponerse en contacto con el compuesto líquido que contiene cloro en cualquier forma adecuada que dé lugar a un catalizador de hidrogenación selectiva que se ajuste a los parámetros descritos en la presente invención. En una realización, el método usado para poner en contacto un soporte inorgánico de catalizador con un compuesto líquido que contiene cloro puede ser la impregnación incipiente en húmedo, que es bien conocida en la técnica. Durante la impregnación incipiente en húmedo, los poros del soporte llegan a estar substancialmente llenos con el compuesto líquido que contiene cloro. También se pueden emplear otros métodos de contacto tales como el embebido para poner en contacto el soporte inorgánico de catalizador con el compuesto líquido que contiene cloro para crear un soporte clorado de catalizador.

55 Una realización alternativa comprende inicialmente poner en contacto el soporte inorgánico de catalizador con un compuesto gaseoso que contiene cloro para crear un soporte clorado de catalizador. En algunas realizaciones, los compuestos que contienen cloro que se pueden emplear como gases incluyen, pero no están limitados a, cloruro de hidrógeno gas, cloro gas, CCl_xH_y (donde $x + y = 4$), $\text{C}_2\text{Cl}_x\text{H}_y$ (donde $x + y = 6$), o sus combinaciones. En otra realización, los compuestos gaseosos que contienen cloro se obtienen calentando un hidrocarburo clorado volátil o sus mezclas.

60 Un método usado para poner en contacto un soporte inorgánico de catalizador con compuesto gaseoso que contiene cloro se puede realizar calentando el soporte inorgánico de catalizador en presencia de un compuesto gaseoso que contiene cloro y, opcionalmente, en presencia de oxígeno, agua, nitrógeno, hidrógeno o sus mezclas para crear un soporte clorado de catalizador. En una realización, el soporte inorgánico de catalizador se puede poner en contacto con un compuesto gaseoso que contiene cloro a temperaturas de desde aproximadamente 300°C a aproximadamente 850°C durante de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 horas.

ES 2 335 035 T3

La cantidad de compuesto que contiene cloro depositado sobre el soporte inorgánico se controla independientemente del método de contacto, ya sea por contacto con un líquido, contacto en fase gaseosa, o sus combinaciones. El método de contacto puede depositar una cantidad de compuesto que contiene cloro de tal manera que el soporte clorado de catalizador, es decir, el soporte de catalizador después de la exposición a un compuesto que contiene cloro, comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 0,001 por ciento en peso de cloro en base al peso total del soporte clorado de catalizador, alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 0,001 por ciento en peso de cloro, alternativamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 0,001 por ciento en peso de cloro.

Después de que el soporte inorgánico de catalizador se haya puesto en contacto con el compuesto que contiene cloro para crear el soporte clorado de catalizador, el soporte clorado de catalizador se puede retirar del contacto con el compuesto que contiene cloro y procesarse para eliminar del soporte clorado de catalizador elementos no deseados tales como una cantidad de compuesto que contiene cloro, sus productos de descomposición, u otros elementos no deseados para crear un soporte clorado y limpio de catalizador y por otro lado preparar el soporte clorado de catalizador para la exposición al paladio. La eliminación de una cantidad de compuesto que contiene cloro y/o cualquiera de los otros elementos no deseados se puede producir a través de un lavado, a través de la vaporización, o de sus combinaciones, dependiendo, por ejemplo, del tipo de compuesto que contiene cloro en cuestión. La vaporización se puede llevar a cabo a una temperatura de desde aproximadamente 300°C a aproximadamente 850°C durante de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 horas. Tras el procesado, el soporte clorado y limpio de catalizador puede comprender de aproximadamente 5 a aproximadamente 2.000 ppm en peso de cloro; alternativamente, puede comprender de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.200 ppm en peso de cloro; alternativamente, de aproximadamente 20 a aproximadamente 800 ppm en peso de cloro; alternativamente, de aproximadamente 30 a aproximadamente 400 ppm en peso de cloro con respecto al soporte.

En una realización, un soporte clorado de catalizador producido por ponerlo en contacto con un compuesto líquido que contiene cloro se puede exponer a una temperatura elevada de desde aproximadamente 50°C a aproximadamente 850°C durante de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 horas para secar y/o calcinar el soporte clorado de catalizador, produciendo así un soporte clorado y limpio de catalizador. En algunas realizaciones, una etapa de lavado opcional puede seguir a la exposición a una temperatura elevada. Por ejemplo, el soporte se puede lavar con agua a temperaturas de desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C durante de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 2 horas. En una realización, el lavado utiliza agua destilada o desionizada en ebullición y se produce después del secado y/o de la calcinación. Tras la etapa de lavado, el soporte clorado de catalizador puede opcionalmente sufrir otra exposición a una temperatura elevada de desde aproximadamente 50°C a aproximadamente 900°C durante de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 horas para eliminar cualquier humedad no deseada.

En otra realización, un soporte clorado de catalizador producido por contacto con un compuesto gaseoso que contiene cloro se puede limpiar vía vaporización o lavado o su combinación para eliminar una cantidad de compuesto que contiene cloro, sus productos de descomposición, o de otros elementos no deseados. En una realización, después de poner en contacto el soporte inorgánico de catalizador con el compuesto gaseoso que contiene cloro, se detiene la corriente del compuesto gaseoso que contiene cloro, y el soporte clorado de catalizador tratado por gas puede continuar su tratamiento para ser calentado y/o calcinado por exposición a una temperatura elevada en ausencia del compuesto gaseoso que contiene cloro para producir un soporte clorado y limpio de catalizador. La exposición a una temperatura elevada puede producirse en presencia de oxígeno, agua, nitrógeno y sus mezclas durante menos de o igual a aproximadamente 18 horas. Esta etapa de eliminación por vaporización puede estar seguida opcionalmente por exponer al soporte clorado de catalizador con una corriente caliente de gas libre del compuesto que contiene cloro para eliminar de forma adicional cualquier elemento no deseado. Después del procesado, el soporte clorado y limpio de catalizador puede comprender de aproximadamente 5 a aproximadamente 2.000 ppm en peso de cloro; alternativamente, puede comprender de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.200 ppm en peso de cloro; alternativamente, de aproximadamente 15 a 800 ppm en peso de cloro; alternativamente de aproximadamente 15 a aproximadamente 400 ppm en peso de cloro con respecto al soporte.

A continuación, se puede añadir paladio al soporte clorado y limpio de catalizador para crear una composición de paladio-soportado. La adición del paladio se puede realizar poniendo en contacto el soporte con una disolución que contiene paladio que comprende paladio metálico o un compuesto que contiene paladio tal como cloruro de paladio o nitrato de paladio usando cualquier forma adecuada que produzca un catalizador de hidrogenación selectiva que se ajuste a los parámetros descritos en la presente invención. En una realización, la disolución que contiene paladio es una disolución acuosa. En una realización, el método usado para poner en contacto un soporte clorado y limpio de catalizador con una disolución que contiene paladio puede ser la impregnación incipiente en húmedo, que es bien conocida en la técnica. La disolución que contiene paladio puede contener una cantidad suficiente de paladio para formar una composición de paladio-soportado con de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso de paladio, alternativamente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,8 por ciento en peso de paladio, estando todos los porcentajes en peso dados en base al peso de la composición de paladio-soportado. En una realización, la disolución que contiene paladio se añade al soporte clorado y limpio de catalizador una manera tal que provoca que al menos aproximadamente 95 por ciento en peso de las partículas de la composición de paladio-soportado tienen el paladio concentrado cerca de la periferia de las partículas de la composición de paladio-soportado de tal manera que las partículas tienen una llamada piel de paladio.

ES 2 335 035 T3

Como se usa en la presente invención, el término “piel de paladio” se refiere a una capa periférica de la composición de paladio-soportado que contiene al menos aproximadamente 95 por ciento en peso del paladio incorporado en el soporte. La piel de paladio puede ser de cualquier espesor siempre y cuando tal espesor pueda promover el proceso de hidrogenación descrito en la presente invención. En general, el espesor de la piel de paladio puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 3.000 micrómetros, alternativamente de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 2.500 micrómetros, alternativamente de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 2.000 micrómetros. Para una mayor referencia, son instructivas lo mostrado en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 4.404.124 y 4.484.015.

Los métodos adecuados para determinar la concentración del paladio en la piel de la composición de paladio-soportado son conocidos en la técnica. La determinación de la concentración del paladio en la piel de la composición de paladio-soportado ayuda a determinar el espesor de la piel. Una técnica que se puede emplear para determinar el espesor de la piel de paladio es el método de microsonda electrónica. Otra técnica consiste en romper una muestra representativa de las partículas de composición de paladio-soportado y tratar las partículas de composición de paladio-soportado con una disolución de alcohol diluida de N,N-dimetil-para-nitrosoanilina. La disolución de tratamiento reacciona con el paladio para dar un color rojo que se puede usar para evaluar la distribución del paladio. Otra técnica para medir la concentración del paladio en la piel de la composición de paladio-soportado implica romper una muestra representativa de partículas del catalizador, seguido de tratar las partículas con un agente reductor tal como hidrógeno para cambiar el color de la piel y de ese modo evaluar la distribución del paladio.

La composición de paladio-soportado formada por poner en contacto el soporte clorado y limpio de catalizador con la disolución que contiene paladio se puede opcionalmente secar a una temperatura de desde aproximadamente 25°C a aproximadamente 150°C durante un período de desde aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 20 horas para producir un catalizador de hidrogenación selectiva. La composición de paladio-soportado descrita anteriormente se puede opcionalmente calcinar de forma adicional a una temperatura de desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 850°C durante un período de desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 horas.

En una realización alternativa, se pueden añadir uno o más potenciadores de la selectividad a la composición de paladio-soportado para producir una composición potenciada de paladio-soportada apta como un catalizador de hidrogenación selectiva. En una realización, esta adición se puede llevar a cabo sumergiendo la composición de paladio-soportado en un líquido que comprende uno o más potenciadores de la selectividad adecuados. En otra realización, esta adición se puede producir por impregnación incipiente en húmedo de la composición de paladio-soportado con un líquido que comprende uno o más potenciadores de la selectividad adecuados. Esta etapa adicional puede opcionalmente estar seguida por secado y/o calcinación adicional de la composición potenciada de paladio-soportado tal como se describe anteriormente para producir una composición potenciada de paladio-soportado apta como un catalizador de hidrogenación selectiva.

En una realización, los potenciadores de selectividad adecuados incluyen, pero no están limitados a, metales del Grupo 1B, compuestos de metales del Grupo 1B, fósforo, azufre, compuestos de fósforo, compuestos de azufre, metales alcalinos, compuestos de metales alcalinos, yodo, compuestos de yodo, o sus combinaciones. En una realización, el potenciador de la selectividad comprende plata (Ag), compuestos de plata, yodo, compuestos de yodo, o sus combinaciones. Por ejemplo, se puede añadir plata en la forma de un compuesto de plata tal como nitrato de plata a la composición de paladio-soportado.

En una realización la composición potenciada de paladio-soportado resultante puede comprender de aproximadamente 0,001 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso del potenciador de la selectividad, alternativamente de aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso del potenciador de la selectividad, alternativamente de aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 2 por ciento en peso del potenciador de la selectividad, estando todos los porcentajes en peso dados en base al peso total de la composición potenciada de paladio-soportado.

En una realización alternativa la composición potenciada de paladio-soportado resultante puede comprender de aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso de plata, alternativamente de aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso de plata, alternativamente de aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 2 por ciento en peso de plata. En una realización adicional, la composición potenciada de paladio-soportado resultante puede comprender de aproximadamente 0,001 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso de yodo, alternativamente de aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso de yodo, alternativamente de aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 2 por ciento en peso de yodo.

En una realización, el yodo se puede opcionalmente añadir a la composición potenciada de paladio-soportado además de la plata usando un número de técnicas, por ejemplo, la impregnación incipiente en húmedo o la inmersión, y soporte puede secarse y/o calcinarse de nuevo para producir una composición potenciada de paladio-soportado apta como un catalizador de hidrogenación selectiva. El yodo se puede añadir de forma simultánea con la plata, o de forma secuencial antes o después de la plata. La concentración de yodo en el catalizador de hidrogenación selectiva resultante puede variar de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 1.000 ppm en peso, alternativamente de aproximadamente 1 ppm a 800 ppm en peso, alternativamente de aproximadamente 1 ppm a 500 ppm en peso, estando todos los valores de ppm dados en peso en base al peso total de la composición potenciada de paladio-soportado. En al-

ES 2 335 035 T3

gunas realizaciones, los materiales adecuados que contienen yodo incluyen, pero no están limitados a, yodo elemental, yoduro de amonio, yoduro de potasio, yoduro de tetraalquilamonio (por ejemplo, yoduro de tetrametilamonio y yoduro de tetraetilamonio), yodato de potasio, yodato de amonio, o sus combinaciones. El catalizador de hidrogenación selectiva resultante se puede secar y/o calcinar antes de usar el catalizador de hidrogenación selectiva en el proceso de hidrogenación. En algunas realizaciones, esta etapa de secado se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 25°C a aproximadamente 150°C durante un período de desde aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 20 horas. En algunas realizaciones, esta etapa de calcinación se puede llevar a cabo a temperaturas de hasta aproximadamente 850°C, por ejemplo, en el intervalo de desde aproximadamente 150°C a aproximadamente 700°C, durante un período de desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 horas.

En algunas realizaciones, se pueden distribuir uno o más potenciadores de la selectividad en la totalidad de la composición potenciada de paladio-soportado usando los métodos conocidos por los técnicos habituados con la técnica. En una realización, las partículas de composición de paladio-soportado se pueden colocar en una disolución acuosa de nitrato de plata en una cantidad superior a la necesaria para llenar el volumen de los poros de las partículas. La composición potenciada de paladio-soportado resultante se puede secar y/o calcinar para descomponer los compuestos que contienen plata antes de usar la composición potenciada de paladio-soportado como un catalizador en el proceso de hidrogenación selectiva. En algunas realizaciones, este secado puede realizarse a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 25°C a aproximadamente 150°C durante un período de desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 horas. En algunas realizaciones, esta etapa de calcinación se puede llevar a cabo a temperaturas de hasta aproximadamente 850°C, por ejemplo, en el intervalo de desde aproximadamente 150°C a aproximadamente 750°C, durante un período de desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 horas.

Opcionalmente, el secado o la calcinación puede estar seguido por una etapa de reducción para reducir a los metales (por ejemplo, metales catalíticos) en la composición potenciada de paladio-soportado. Esta etapa de reducción se puede realizar de una variedad de maneras, todas ellas bien conocidas en la técnica. Una realización comprende reducir la composición potenciada de paladio-soportado usando gas de hidrógeno o una alimentación que contenga gas de hidrógeno, por ejemplo, la corriente de alimentación del proceso de hidrogenación selectiva, para reducir los metales catalíticos, proporcionando así el funcionamiento óptimo del proceso de hidrogenación selectiva. Esta reducción con hidrógeno gaseoso se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de desde, por ejemplo, aproximadamente 25°C a aproximadamente 450°C.

En una realización, una composición de catalizador de hidrogenación selectiva formada según el método descrito anteriormente comprende un soporte de α -alúmina tratado con un compuesto que contiene cloro, paladio, y opcionalmente por al menos con un potenciador de la selectividad, por ejemplo, plata y/o yodo. Además, tal catalizador de hidrogenación selectiva puede comprender un soporte con una área superficial de desde aproximadamente 2 a aproximadamente 100 metros cuadrados por gramo (m^2/g); alternativamente de aproximadamente 2 a 75 m^2/g , o de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 m^2/g .

En algunas realizaciones, los métodos de usar el anteriormente descrito catalizador de hidrogenación selectiva, por ejemplo, en un proceso de hidrogenación selectiva, comprende poner en contacto una corriente de hidrocarburos insaturados que contiene principalmente un hidrocarburo insaturado, por ejemplo, etileno, pero que también contiene un hidrocarburo altamente insaturado, por ejemplo, acetileno, con tales composiciones de catalizador. El contacto se puede ejecutar en presencia de hidrógeno en condiciones efectivas para hidrogenar selectivamente al hidrocarburo altamente insaturado a un hidrocarburo insaturado. En una realización, los catalizadores de hidrogenación selectiva de esta descripción se usan en la hidrogenación de los hidrocarburos altamente insaturados tales como por ejemplo y sin limitación, acetileno, metilacetileno, propadieno o sus combinaciones.

La Figura 1 ilustra una realización de un proceso de hidrogenación que utiliza un catalizador de hidrogenación selectiva fabricado en la forma descrita anteriormente. El proceso de hidrogenación incluye alimentar una corriente de hidrocarburos insaturados 10 y una corriente de hidrógeno (H_2) 20 a un reactor de hidrogenación 30 en el que se dispone el catalizador de hidrogenación selectiva. La corriente de hidrocarburos insaturados 10 principalmente comprende uno o más hidrocarburos insaturados, pero también contiene uno o más hidrocarburos altamente insaturados tales como por ejemplo y sin limitación, acetileno, metilacetileno y propadieno. Alternativamente, la corriente de hidrocarburos insaturados 10 y la corriente de hidrógeno 20 se pueden combinar en una única corriente (no mostrada) que se alimenta al reactor de hidrogenación 30. En consecuencia, la corriente de hidrocarburos insaturados 10 puede comprender hidrocarburos, que incluyen uno o más hidrocarburos insaturados tales como etileno y uno o más hidrocarburos altamente insaturados tales como acetileno, metilacetileno y propadieno.

En una realización, el reactor 30 es un reactor de hidrogenación selectiva que puede pertenecer a una unidad de eliminación de acetileno de una planta de producción de hidrocarburos insaturados en una configuración de finalización. Como se usa en la presente invención, "finalización" se refiere a la ubicación de la unidad de eliminación de acetileno en una unidad de producción de hidrocarburos insaturados que recibe la fracción de menor punto de ebullición procedente de una torre de fraccionamiento del desetanizador que recibe la fracción de mayor punto de ebullición procedente de una torre de fraccionamiento del desmetanizador que recibe una alimentación procedente de un proceso de producción de hidrocarburos insaturados.

En una realización, el reactor 30 es un reactor de hidrogenación selectiva que puede pertenecer a una unidad de eliminación de acetileno de una planta de producción de hidrocarburos insaturados en una configuración de desetani-

ES 2 335 035 T3

zador de inicio. Como se usa en la presente invención, “desetanizador de inicio” se refiere a la ubicación de la unidad de eliminación de acetileno en una unidad de producción de hidrocarburos insaturados que recibe la fracción de menor punto de ebullición procedente de una torre de fraccionamiento del desetanizador que recibe una alimentación procedente de un proceso de producción de hidrocarburos insaturados.

En una realización, el reactor 30 es un reactor de hidrogenación selectiva que puede pertenecer a una unidad de eliminación de acetileno de una planta de producción de hidrocarburos insaturados en una configuración de despropanizador de inicio. Como se usa en la presente invención, “despropanizador de inicio” se refiere a la ubicación de la unidad de eliminación de acetileno en una unidad de producción de hidrocarburos insaturados que recibe la fracción de menor punto de ebullición procedente de una torre de fraccionamiento del despropanizador que recibe una alimentación procedente de un proceso de producción de hidrocarburos insaturados.

En una realización, el reactor 30 es un reactor de hidrogenación selectiva que puede pertenecer a una unidad de eliminación de acetileno de una planta de producción de hidrocarburos insaturados en una configuración de gas crudo. Como se usa en la presente invención, “gas crudo” se refiere a la ubicación de la unidad de eliminación de acetileno en una unidad de producción de hidrocarburos insaturados que recibe una alimentación procedente de un proceso de producción de hidrocarburos insaturados sin fraccionamiento alguno de los hidrocarburos que intervienen.

Se entiende que para el reactor de hidrogenación 30, e igualmente para los catalizadores de hidrogenación selectiva descritos en la presente invención, su uso no está limitado a las unidades de eliminación de acetileno de finalización, a las unidades desetanizadoras de inicio, al despropanizador de inicio, o a las unidades de “gas crudo” y se pueden usar en cualquier proceso en donde los hidrocarburos altamente insaturados contenidos en una corriente de hidrocarburos insaturados se hidrogenan selectivamente a un hidrocarburo insaturado.

En aquellas realizaciones en donde la unidad de eliminación de acetileno está en una configuración de finalización, el hidrocarburo altamente insaturado que se alimenta al reactor de hidrogenación 30 comprende acetileno. La relación molar de hidrógeno a acetileno que se alimenta al reactor de hidrogenación 30 puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, alternativamente de desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5, alternativamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3.

En aquellas realizaciones en donde la unidad de eliminación de acetileno está en una configuración de desetanizador de inicio, de despropanizador de inicio o de gas crudo, el hidrocarburo altamente insaturado que alimenta al reactor de hidrogenación 30 comprende acetileno. En la realización de este tipo, la relación molar de hidrógeno a acetileno que se alimenta al reactor de hidrogenación 30 puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 3.000, alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 2.000, alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.500.

En aquellas realizaciones en donde la unidad de eliminación de acetileno está en una configuración de despropanizador de inicio o de gas crudo, el hidrocarburo altamente insaturado que se alimenta al reactor de hidrogenación 30 comprende metilacetileno. En la realización de este tipo, la relación molar de hidrógeno a metilacetileno que se alimenta al reactor de hidrogenación 30 puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 3 a aproximadamente 3.000, alternativamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 2.000, alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.500.

En aquellas realizaciones en donde la unidad de eliminación de acetileno está en una configuración de despropanizador de inicio o de gas crudo, el hidrocarburo altamente insaturado que alimenta al reactor de hidrogenación 30 comprende propadieno. En la realización de este tipo, la relación molar de hidrógeno a propadieno que se alimenta al reactor de hidrogenación 30 puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 3 a aproximadamente 3.000, alternativamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 2.000, alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.500.

En otra realización, el reactor 30 puede representar una pluralidad de reactores. La pluralidad de reactores puede opcionalmente estar separada por medios para eliminar el calor producido por la reacción. La pluralidad de reactores puede opcionalmente estar separada por medios para controlar las corrientes de entrada y de salida desde los reactores o por medios para la eliminación de calor para permitir que individualmente o alternativamente grupos de reactores dentro de la pluralidad de los reactores se puedan regenerar. El catalizador de hidrogenación selectiva se puede organizar en cualquier configuración apta dentro del reactor de hidrogenación 30, tal como un lecho fijo de catalizador.

El monóxido de carbono también se puede alimentar al reactor 30 a través de una corriente separada (no mostrada), o se puede combinar con la corriente de hidrógeno 20. En una realización, la cantidad de monóxido de carbono que se alimenta al reactor 30 durante el proceso de hidrogenación es menos de aproximadamente 0,15% molar en base al total de moles de líquido que se alimenta al reactor 30.

El reactor de hidrogenación 30 se puede operar a condiciones efectivas para hidrogenar selectivamente hidrocarburos altamente insaturados a uno o más hidrocarburos insaturados al poner en contacto el catalizador de hidrogenación selectiva en presencia de hidrógeno. Las condiciones son eficaces idealmente para maximizar la hidrogenación de los hidrocarburos altamente insaturados a hidrocarburos insaturados y para minimizar la hidrogenación de los hidrocarburos altamente insaturados a hidrocarburos saturados. En algunas realizaciones, el acetileno se puede selectivamente

ES 2 335 035 T3

hidrogenar a etileno. Alternativamente el metilacetileno se puede selectivamente hidrogenar a etileno; alternatively el propadieno se puede selectivamente hidrogenar a propileno. En algunas realizaciones, la temperatura en la zona de hidrogenación puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 5°C a 300°C, alternatively de aproximadamente 10°C a aproximadamente 250°C, o de aproximadamente 15°C a aproximadamente 200°C. En algunas realizaciones, la presión en la zona de hidrogenación puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 204 kPa (15 libras por pulgada cuadrada, psig (del inglés, pounds per square inch gauge)) a aproximadamente 13.890 kPa (2.000 psig), alternatively de aproximadamente 446 kPa (50 psig) a aproximadamente 10.443 kPa (1.500 psig), o de aproximadamente 790 kPa (100 psig) a aproximadamente 6.996 kPa (1.000 psig).

Volviendo a la Figura 1, una corriente efluente 40 que comprende hidrocarburos insaturados, que incluyen una o más monoolefinas producidas en el reactor de hidrogenación 30, y cualquier reactivo no convertido sale del reactor de hidrogenación 30. En una realización, la corriente efluente 40 comprende principalmente etileno y contiene menos de aproximadamente 5 ppm, deseablemente menos de aproximadamente 1 ppm de hidrocarburos altamente insaturados.

El catalizador de hidrogenación selectiva contenido en el reactor de hidrogenación 30 se puede regenerar según se necesite. En algunas realizaciones, la regeneración del catalizador de hidrogenación selectiva se puede realizar opcionalmente por tratamiento con vapor de arrastre del catalizador de hidrogenación selectiva y a continuación calcinando el catalizador en presencia de un gas que comprende oxígeno a una temperatura no superior de aproximadamente 500°C para quemar cualquier materia orgánica, polímero, o carbón.

Ejemplos

La invención se ha descrito en términos generales, el siguiente ejemplo ejemplifica las realizaciones de la invención y demuestra la práctica y sus ventajas. Se entiende que estos ejemplos se dan a modo de ilustración y no pretenden limitar las especificaciones o las reivindicaciones siguientes en modo alguno. Todos los valores numéricos son aproximados. Cuando se dan intervalos numéricos, se debe entender que las realizaciones fuera de los intervalos declarados pueden entrar aún dentro del alcance de la invención. Los detalles específicos descritos en cada ejemplo no deberían interpretarse como características necesarias de la invención.

En los siguientes ejemplos, la cantidad de aceite verde producida por cada muestra de catalizador de hidrogenación selectiva se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ en peso de aceite verde} = \left(\frac{\text{peso final de catalizador} - \text{peso inicial de catalizador}}{\text{peso inicial de catalizador}} \right) / \text{días en funcionamiento} * 100$$

Además, también se calcula la selectividad (Sel.) a etileno usando el siguiente conjunto de ecuaciones, donde “C₄” representa butano, butenos y butadieno y donde “compuestos pesados” se refiere a hidrocarburos con más átomos de carbono que C₄:

$$\text{Selectividad de etano} = \left(\frac{\text{peso de etano producido}}{\text{peso de acetileno consumido}} \right) * 100$$

$$\text{Selectividad a compuestos C}_4 = \left(\frac{\text{peso de compuestos C}_4 \text{ producidos}}{\text{peso de acetileno consumido}} \right) * 100$$

$$\text{Selectividad a compuestos pesados} = \left(\frac{\text{peso de compuestos producidos}}{\text{peso de acetileno consumido}} \right) * 100$$

$$\text{Selectividad a etileno} = 100 - \text{Sel. a etano} - \text{Sel. a C}_4 - \text{Sel. a compuestos pesados}$$

La velocidad de ensuciamiento se determina representando la temperatura de reacción, mientras se mantiene la conversión de acetileno al 90%, en función del tiempo para cada muestra y a continuación, se obtiene la pendiente de dicha línea. También se hace una comparación de la selectividad representando la selectividad a etileno a una conversión de acetileno al 90% en función del tiempo para cada muestra y a continuación, integrando de la curva de 0 a 200 horas. La Tabla 1, dada a continuación, muestra estos valores de la velocidad de ensuciamiento y del área de la selectividad después de 200 horas en funcionamiento. Los valores de las áreas representan los resultados de la integración de las curvas de selectividad de 0 a 200 horas.

En los siguientes ejemplos, la cantidad de cloro sobre el soporte inorgánico clorado, sobre el catalizador de hidrogenación selectiva o sobre cualquier producto intermedio se determina por métodos espectroscópicos de rayos X. En este método se pulverizan las muestras en un molino de bolas y prensan en un disco de 31 mm. Se recogen datos Florescencia de Rayos X (FRX, del inglés X-Ray Florescence). La concentración de cloro se determina usando un software de análisis sin estándar. Todas las concentraciones son semicuantitativas.

Ejemplo 1

El siguiente ejemplo ilustra la preparación de diversas muestras de catalizador de hidrogenación selectiva que contiene paladio, y el uso de las muestras en un proceso de hidrogenación selectiva.

ES 2 335 035 T3

El catalizador A (control) se prepara sobre pelets de α -Al₂O₃ suministrados por Süd Chemie de Louisville, Kentucky, EE.UU., en forma de briquetas de 4 mm × 4 mm tal como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.484.015. Los pelets de α -Al₂O₃ tienen una área superficial de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 m²/g (determinada por el método BET empleando N₂). El catalizador A contiene 0,02 por ciento en peso de paladio y 0,12 por ciento en peso de plata y 99 por ciento en peso Al₂O₃.

El catalizador B se prepara como sigue: una disolución acuosa de aproximadamente 1,13 g NH₄Cl en aproximadamente 16 g de agua destilada se añade a aproximadamente 50 g de pelets de α -Al₂O₃ (4 mm × 4 mm, área superficial de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 m²/g, suministrado por Süd Chemie de Louisville, Kentucky, EE.UU.), seguido de secado a aproximadamente 125°C durante aproximadamente 1 hora. Entonces, el soporte se calcina a aproximadamente 538°C durante aproximadamente tres horas en aire. A continuación se añaden aproximadamente 0,02 por ciento en peso de paladio y aproximadamente 0,12 por ciento en peso de plata tal como se describe en Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.484.015.

El catalizador C se prepara como sigue: una disolución acuosa de aproximadamente 7,49 g de KCl en aproximadamente 92 g de agua destilada se añade a aproximadamente 325 g de pelets de α -Al₂O₃ (4 mm × 4 mm, área superficial de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 m²/g, suministrado por Süd Chemie de Louisville, Kentucky, EE.UU.), seguido de secado a aproximadamente 125°C durante aproximadamente 1 hora. Entonces, el soporte se calcina a aproximadamente 850°C durante aproximadamente 2 horas en aire. Entonces el soporte se lava varias veces con agua destilada hirviendo hasta que la disolución de lavado da negativo en la prueba de cloruros con una disolución de AgNO₃ de aproximadamente 1 M. El soporte resultante se seca a aproximadamente 125°C durante aproximadamente 1 hora y se calcina a aproximadamente 538°C durante aproximadamente 3 horas. A continuación se añaden aproximadamente 0,02 por ciento en peso de paladio (Pd) y aproximadamente 0,12 por ciento en peso de plata (Ag) tal como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.484.015.

Se realizan pruebas del reactor con cada uno de los catalizadores arriba descritos, de A a C, bajo condiciones de ensayo de laboratorio. Las condiciones de ensayo de laboratorio se desarrollan de la siguiente manera: se mezclan aproximadamente 20 mL de catalizador con aproximadamente 40 mL de polvo de alundum 14 y se colocan en un reactor tubular de acero inoxidable con camisa con un diámetro interior de aproximadamente 15,7 mm (0,62 pulgadas) y una longitud de aproximadamente 457 mm de (18 pulgadas). El reactor tiene una vaina de 0,48 mm (3/16") que se desliza a lo largo del lecho del catalizador en el centro del reactor. El lecho del catalizador se sitúa en el centro del reactor y ambos extremos del reactor se llenan con aproximadamente 40 mL de alundum. La temperatura de reacción se controla por la circulación de entilen glicol a través de la camisa del reactor tubular. Entonces se activa el catalizador con hidrógeno a un caudal de aproximadamente 200 mL/min a presión atmosférica a 77°C (170°F) durante dos horas.

A continuación, el catalizador se pone en contacto con un gas de alimentación que comprende aproximadamente 13 por ciento en peso de metano, 85,8 por ciento en peso de etileno, 1,2 por ciento en peso de acetileno, a un caudal de aproximadamente 913 mL/min a aproximadamente 1.480 kPa (200 psig). El hidrógeno se añade para dar una relación molar de hidrógeno a acetileno de aproximadamente 1,3. La temperatura de reacción se ajusta para producir una conversión de acetileno de aproximadamente 90%. La conversión se refiere como la desaparición de acetileno. Se realiza un análisis de gases por cromatografía de gases usando una columna PLOT (del inglés Porous Layer Open Tubular) de Al₂O₃. Las selectividades se calculan en base al peso.

La Tabla 1, mostrada a continuación, contiene los datos pertinentes respecto al rendimiento de los catalizadores, de A a C, descritos anteriormente.

TABLA 1

Invencción o control	Catalizador	Composición (% en peso)	Fuente de Cl	Velocidad ensuciamiento °C/h (°F/h)	Selectividad a etileno a 200 h	Área de selectividad a 200 h	Aceite verde (% peso) g/g/día
Control	A	0,02 Pd, 0,12 Ag	Ninguna	0,31 (0,17)	25	6.970	0,65
Invencción	B	0,02 Pd, 0,12 Ag	NH ₄ Cl	0,13 (0,07)	66	12.230	0,28
Invencción	C	0,02 Pd, 0,12 Ag	KCl	0,25 (0,14)	46	10.880	0,40

Como se indica por los datos en la Tabla 1, al poner en contacto un soporte inorgánico de catalizador con un compuesto que contiene cloro aumenta la selectividad a etileno entre los catalizadores de hidrogenación selectiva que comprenden paladio. Los catalizadores B y C, cada uno modificado al ponerlo en contacto con NH₄Cl o con KCl, demuestran selectividades a etileno significativamente superiores en comparación con la del catalizador A de control. Además, la velocidad de ensuciamiento para los catalizadores B y C es más baja que el del catalizador de control. Además, se reduce la producción de aceite de verde.

ES 2 335 035 T3

Ejemplo 2

La Figura 2 ilustra las curvas de ensuciamiento relativo en grados Fahrenheit por hora ($^{\circ}\text{F}/\text{hora}$) para un catalizador de control de hidrogenación selectiva A, y para los dos catalizadores preparados según los métodos descritos en la presente invención para su uso en un proceso de hidrogenación típica (catalizadores de hidrogenación selectiva B y C). La Línea 200 recoge la temperatura del reactor en el tiempo para una prueba de reactor realizada con el catalizador de control A. El catalizador A es un catalizador de hidrogenación selectiva que comprende paladio/plata soportado sobre un soporte de Al_2O_3 . La línea 210 recoge la temperatura del reactor en el tiempo para una prueba de reactor realizada usando el catalizador B, que es un catalizador de hidrogenación selectiva que comprende paladio/plata soportado sobre un soporte clorado de catalizador producido usando cloruro de amonio como compuesto que contiene cloro. La línea 220 recoge la temperatura del reactor en el tiempo para una prueba de reactor realizada usando el catalizador C, que es un catalizador de hidrogenación selectiva que comprende paladio/plata soportado sobre un soporte clorado de catalizador producido usando cloruro de potasio como compuesto que contiene cloro. La velocidad de ensuciamiento relativa a la línea 200 es aproximadamente $0,31^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ($0,17^{\circ}\text{F}/\text{h}$). La velocidad de ensuciamiento indicada por la línea 210 es aproximadamente $0,13^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ($0,07^{\circ}\text{F}/\text{h}$), y la velocidad de ensuciamiento indicada por la línea 220 es aproximadamente $0,25^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ($0,14^{\circ}\text{F}/\text{h}$). Así, la velocidad de ensuciamiento demostrada por los catalizadores de hidrogenación selectiva que comprenden soportes inorgánicos de catalizador modificados por compuestos que contienen cloro (líneas 210 y 220) son reducida en relación con la del catalizador de control. Las menores velocidades de ensuciamiento relacionadas con las líneas 210 y 220 también se asocian con una reducción en la producción de aceite verde cuando se comparan con el catalizador de control (200). La velocidad de ensuciamiento para un catalizador de hidrogenación selectiva tal como se describe en la presente invención puede ser, por ejemplo, al menos aproximadamente 25 por ciento menos, al menos aproximadamente 50 por ciento menos, o al menos aproximadamente 80 por ciento menos que una velocidad de ensuciamiento del mismo catalizador cuando no se ha puesto en contacto con un compuesto que contiene cloro y se prueba bajo condiciones de control.

Ejemplo 3

Para los catalizadores de hidrogenación selectiva y las pruebas de reactor descritos en el Ejemplo 2, la Figura 3 ilustra los datos relativos para la selectividad a etileno. Línea 300 recoge la selectividad a etileno en el tiempo del catalizador de control A. Las líneas 310 y 320 recogen la selectividad a etileno en el tiempo de los catalizadores que comprenden paladio y un soporte modificado por un compuesto que contiene cloro (Catalizadores B y C). La selectividad para el etileno indicada por las líneas 310 y 320 son mayores en relación a la selectividad indicada por el catalizador de control (línea 300). Además, la selectividad representada por las líneas 310 y 320 es más estable en el tiempo que la selectividad indicada por la línea 300. El porcentaje de la mejora en la selectividad se puede basar en el área integrada bajo la curva de la selectividad frente al tiempo en la Figura 3 tal como se muestra en la Tabla 1.

Como un resultado de las mejoras en la velocidad de ensuciamiento, en la producción de aceite verde, y en la selectividad a hidrocarburos insaturados, la vida del catalizador de hidrogenación selectiva se amplía de tal manera que el catalizador requiere regeneración con menos frecuencia, lo que resulta en menores costes de operación del proceso de hidrogenación.

Ejemplo 4

El siguiente ejemplo ilustra la aplicación del catalizador en un proceso de reactor de despropanizador de inicio. Las pruebas de hidrogenación se hacen con 20 cc de los catalizadores descritos anteriormente. Los catalizadores se colocan en un reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 1,57 cm (0,62 pulgadas) y una longitud aproximadamente de 46 cm (18 pulgadas). El catalizador se sitúa en el centro del reactor, y ambos extremos del reactor se llenan con 10 mL de alundum. El catalizador se reduce a aproximadamente 38°C (100°F) durante aproximadamente 1 hora bajo gas hidrógeno que fluye a 200 mL/min, y a 1,48 MPa (200 libras por pulgada cuadrada, (psig)). Se prepara una corriente típica de alimentación de una alimentación procedente de la parte superior de una torre de fraccionamiento del despropanizador en una planta de etileno, salvo que el etano y propano se sustituyen por metano para ayudar en los cálculos de la selectividad. La corriente de alimentación contiene aproximadamente (todos los datos dados en peso a menos que se indique lo contrario): 2,5% de hidrógeno; 40% de metano; 41% de etileno; 15% de propileno; 3.500 ppm de acetileno; 1.800 ppm de propadieno; 1.600 ppm de metilacetileno; y 230 ppm de monóxido de carbono (en volumen). La corriente de alimentación se introduce en el reactor a un caudal de 900 mL por minuto a 1,48 MPa (200 psig) que se traduce a una velocidad espacial por hora de gas de aproximadamente 2.700 horas^{-1} . La temperatura del reactor se incrementa hasta que se dispara la reacción de hidrogenación, es decir, se permite que ocurra la hidrogenación no controlada del etileno. Entonces se deja enfriar al reactor a temperatura ambiente antes de iniciar la toma de datos.

La alimentación a 900 mL/min y 1,48 MPa (200 psig) se hace pasar por el catalizador mientras se mantiene constante la temperatura antes de sacar muestras de la corriente de salida por cromatografía de gases. La temperatura del catalizador se determina insertando un termopar en la vaina y variando su posición hasta que se observa la temperatura más alta. Entonces se eleva el horno unos pocos grados, y se repite el ciclo de prueba hasta que se produce el 3% en peso de etano.

ES 2 335 035 T3

Se prueba una muestra de catalizador B usando el protocolo anterior así como una muestra de control (catalizador A), los resultados se presentan en la Tabla 2. Los resultados indican que el catalizador B tiene una conversión MAPD más elevada y una mayor selectividad de etileno que el catalizador de control a la misma temperatura de reacción. Además el catalizador B tiene una conversión a acetileno de similar a más elevada a las mismas temperaturas.

5

TABLA 2

Ensayo	Catalizador	Conversión a acetileno, %	Conversión MAPD, %	Selectividad de etileno, %
401 (Control)	A	T = 120 °F: 99,5	T=120 °F: 66	T=120 °F: 47
		T = 130 °F: 100	T=130 °F: 79	T=130 °F: - 6
401 (Catalizador B)	B	T = 120 °F: 100	T=120 °F: 71	T=120 °F: 57
		T = 130 °F: 100	T=130 °F: 84	T=130 °F: 3

10

15

20

25

30

Se aprecia que la invención se puede modificar dentro del alcance de las reivindicaciones anexas. Las realizaciones descritas en la presente invención son sólo a modo de ejemplo, y no están destinados a ser limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita en la presente invención y están dentro del alcance de la invención. Cuando se indican expresamente limitaciones o intervalos numéricos debe entenderse que tales intervalos o limitaciones expresados incluyen los intervalos o limitaciones iterativos de magnitud semejantes que caen dentro de los intervalos o límites establecidos expresamente (por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye, 2, 3, 4, etc.; mayor que 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). El uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación se entiende que significa que el elemento en cuestión es necesario, o bien, no es necesario. Ambas alternativas están destinadas a estar dentro del alcance de la reivindicación. El uso de términos más amplios tales como comprende, incluye, tiene, etc., debe entenderse para prestar soporte a términos más específicos tales como consistente en, consistente esencialmente en, compuesto de forma sustancial de, etc.

35

En consecuencia, el alcance de la protección no está limitado por la descripción establecida anteriormente, sino que sólo está limitada por las reivindicaciones que siguen. Todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan en la especificación como una realización de la presente invención. Así, las reivindicaciones son una descripción más detallada y son una adición a las realizaciones de la presente invención.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método de producir un catalizador de hidrogenación selectiva que comprende:

5 poner en contacto un soporte inorgánico de catalizador con un compuesto que contiene cloro para formar un soporte clorado de catalizador;

10 posteriormente eliminar al menos algo del compuesto que contiene cloro, sus productos de descomposición, u otros elementos no deseados del soporte clorado de catalizador para formar un soporte de clorado y limpio de catalizador; y

15 posteriormente añadir paladio al soporte clorado y limpio de catalizador para formar una composición de paladio-soportado.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto que contiene cloro comprende ácido clorhídrico, un cloruro de metal alcalino, un cloruro alcalinotérreo, hidrocarburos clorados, o sus combinaciones.

20 3. El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto que contiene cloro comprende un compuesto descrito por la fórmula $N(H_v R_w R'_x R''_y R'''_z)Cl$; donde R, R', R'', y R''' es metilo, etilo, propilo, butilo, o cualquiera de sus combinaciones; y cada uno de v, w, x, y, z puede ser 0 a 4, siempre que $v + w + x + y + z = 4$.

25 4. El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto que contiene cloro comprende un compuesto descrito por la fórmula $CCl_x H_y$, en donde $x + y = 4$.

5. El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto que contiene cloro comprende un compuesto descrito por la fórmula $C_2 Cl_x H_y$, en donde $x + y = 6$.

30 6. El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto que contiene cloro comprende cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de litio, cloruro de calcio, cloruro de bario, cloruro de amonio, cloruro de metilamonio, cloruro de tetrametilamonio, cloruro de tetraetilamonio, tetracloruro de carbono, tricloroetano, o sus combinaciones.

35 7. El método de la reivindicación 1, en donde el soporte clorado y limpio de catalizador tiene de 5 a 2.000 ppm en peso de cloro.

8. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de hidrogenación selectiva comprende de 0,01 a 1,0 por ciento en peso de paladio en base al peso total del catalizador.

40 9. El método de la reivindicación 1, que además comprende secar la composición de paladio-soportado, calcinar la composición de paladio-soportado, o ambas.

45 10. El método de la reivindicación 1, que además comprende añadir al menos un potenciador de la selectividad a la composición de paladio-soportado para formar una composición potenciada de paladio-soportado, en donde el potenciador de la selectividad comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en metales del Grupo 1B, compuestos de metales del Grupo 1B, fósforo, azufre, compuestos que contienen fósforo, compuestos que contienen azufre, metales alcalinos, compuestos que contienen metales alcalinos, plata, compuestos que contienen plata, yodo, compuestos que contienen yodo, y sus combinaciones.

50 11. El método de la reivindicación 10, en donde la composición potenciada de paladio-soportado comprende de 0,001 a 10 por ciento en peso de potenciador de la selectividad en base al peso total del catalizador.

12. El método de la reivindicación 10, que comprende además secar la composición potenciada de paladio-soportado, calcinar la composición potenciada de paladio-soportado, o ambas.

55 13. El método de la reivindicación 1, que comprende además reducir la composición de paladio-soportado.

60 14. Un método de hidrogenar selectivamente un hidrocarburo altamente insaturado a un hidrocarburo insaturado que comprende: poner en contacto bajo condiciones de hidrogenación al hidrocarburo altamente insaturado con una composición de catalizador de hidrogenación selectiva producida por el método de la reivindicación 1.

15. El método de la reivindicación 14, en donde una velocidad de ensuciamiento del catalizador de hidrogenación selectiva es al menos 25 por ciento menos que una velocidad de ensuciamiento del mismo catalizador con un soporte de catalizador no clorado bajo condiciones de hidrogenación similares.

65

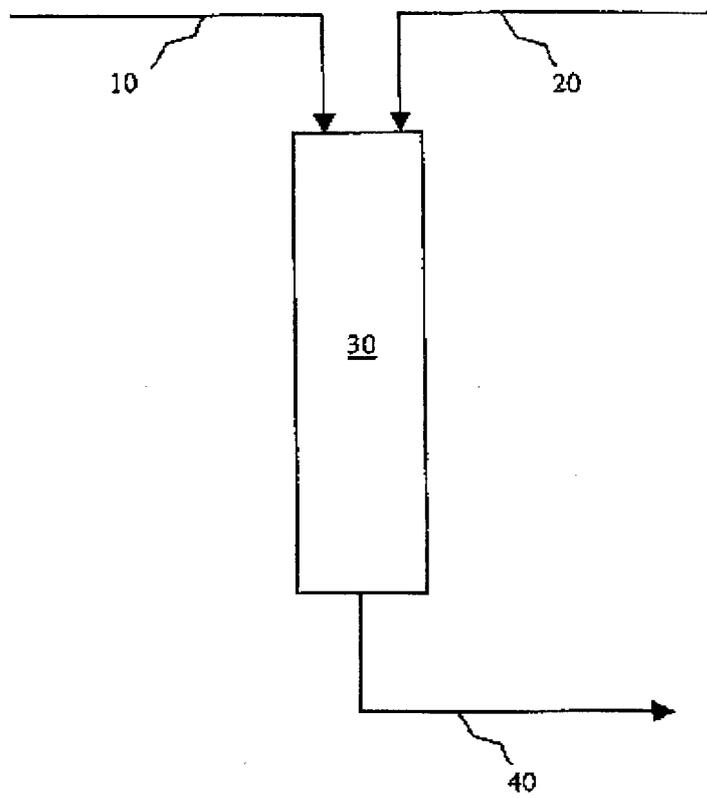


Figura 1

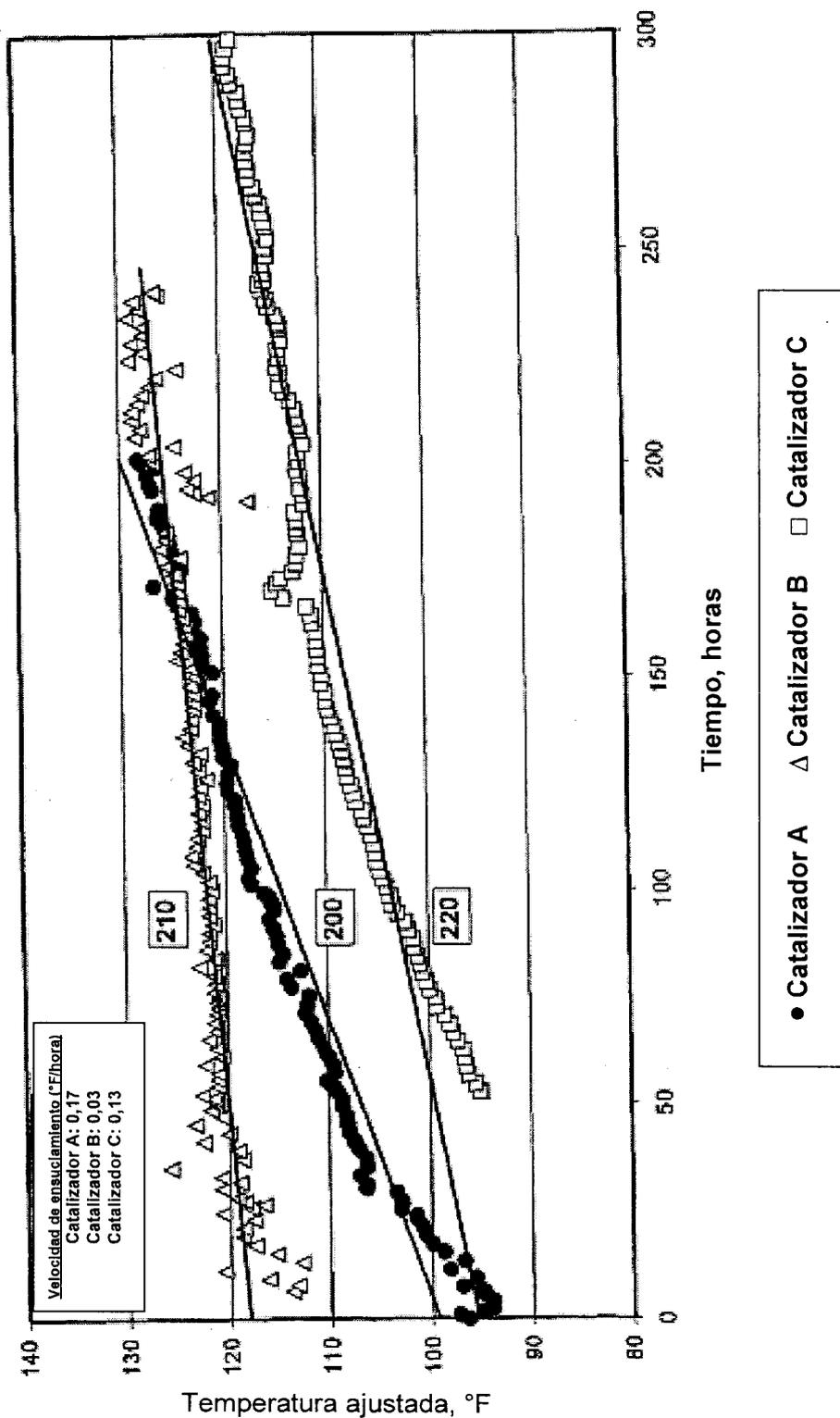


Figura 2

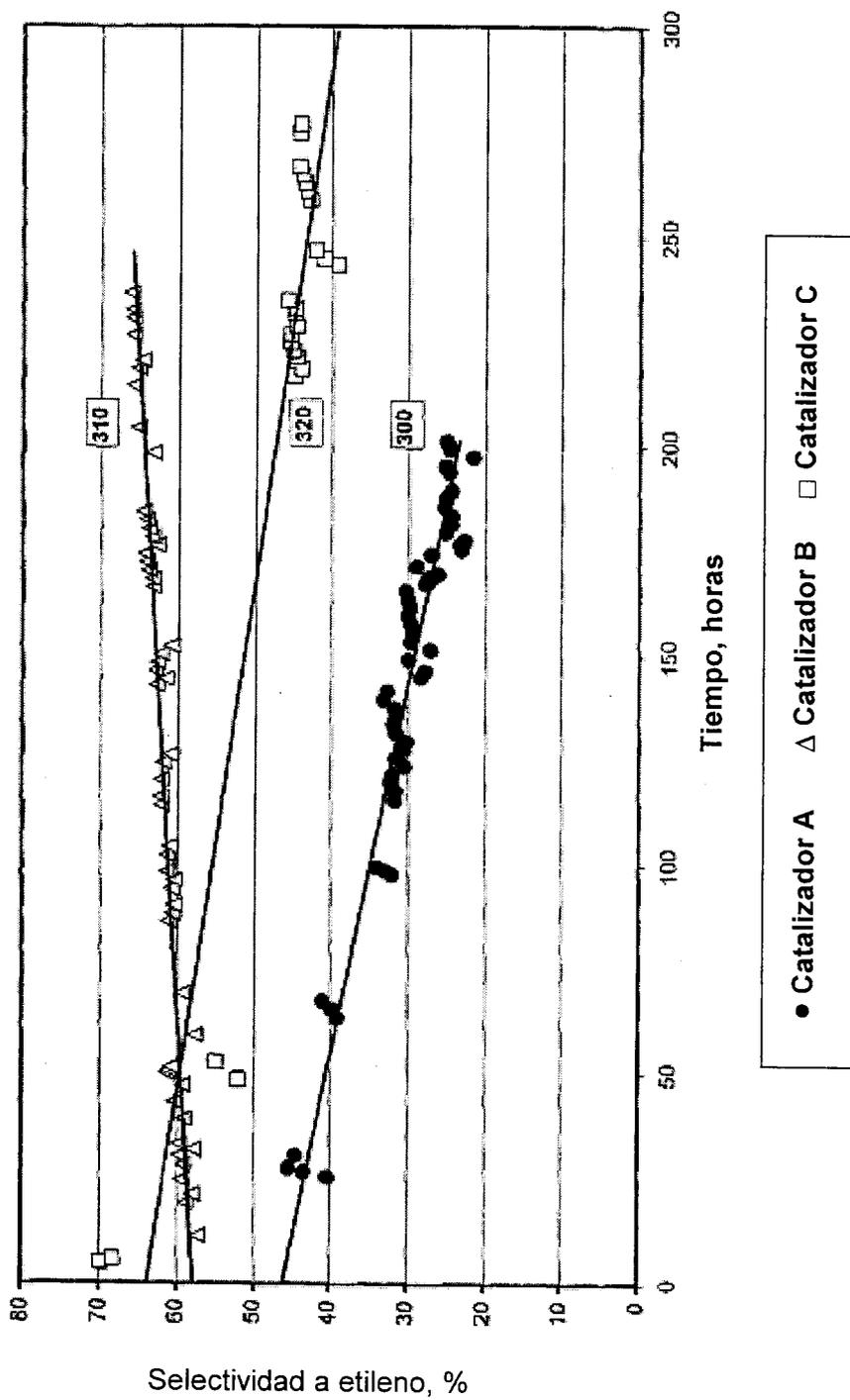


Figura 3