

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 399**

51 Int. Cl.:

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 23/48 (2006.01)

B01J 23/50 (2006.01)

B01J 23/66 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

C07C 7/167 (2006.01)

C07C 7/163 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05772277 .9**

96 Fecha de presentación: **07.07.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1773487**

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

54 Título: **CATALIZADOR DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DISEÑADO PARA CORRIENTES DE ALIMENTACIÓN DE GAS SIN PROCESAR.**

30 Prioridad:
27.07.2004 US 900446

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.01.2012

73 Titular/es:
SUD-CHEMIE, INC.
P.O. BOX 32370, 1600 WEST HILL STREET
LOUISVILLE, KY 40232, US

72 Inventor/es:
BLANKENSHIP, Steven, A.;
BOYER, Jennifer, A. y
GILDERT, Gary, R.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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).

ES 2 372 399 T3

DESCRIPCIÓN

Catalizador de hidrogenación selectiva diseñado para corrientes de alimentación de gas sin procesar

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

Esta invención se refiere a catalizadores de hidrogenación selectiva, más particularmente a catalizadores de paladio promovidos por plata mejorados, con gran volumen de poro y distribución de volumen de poro única. Los catalizadores están diseñados para la hidrogenación selectiva de butadieno, acetilenos, diolefinas, y cantidades trazas de otros, tales como impurezas de hidrocarburos altamente insaturados en una corriente de alimentación olefínica, particularmente en una corriente de alimentación de gas sin procesar que contiene C₃, C₄, C₅ y cantidades traza de C₆ e hidrocarburos superiores. Esta invención también se refiere a los procesos de preparación de estos catalizadores.

Técnica anterior

La fabricación de hidrocarburos insaturados, normalmente implica el craqueo de diversos tipos de hidrocarburos. Este proceso a menudo produce un producto sin procesar que contiene impurezas de hidrocarburos que están más insaturadas que el producto deseado. Esto supone particularmente un problema con corrientes de alimentación de gas sin procesar de instalaciones de craqueo que contienen C₂, C₃, C₄, C₅ y cantidades traza de C₆ e hidrocarburos superiores, así como hidrógeno y metano. Estas corrientes de alimentación de gas sin procesar pueden contener impurezas significativas de hidrocarburos insaturados, tales como 1,3-butadieno, metil acetileno, propadieno, acetileno, isopreno, y cantidades traza de otros, tales como impurezas de hidrocarburos insaturados.

Estas impurezas de hidrocarburos insaturados a menudo son muy difíciles de retirar por completo mediante el fraccionamiento a partir de una corriente de alimentación de hidrocarburos. Además, a menudo es difícil, a nivel industrial, hidrogenar estas impurezas de hidrocarburos altamente insaturados sin que también aparezca hidrogenación significativa de los hidrocarburos insaturados deseados.

Normalmente se usan dos tipos generales de procesos de hidrogenación selectiva en fase gaseosa para retirar los hidrocarburos insaturados indeseados: hidrogenación "de extremo delantero" e hidrogenación "de extremo trasero". La hidrogenación "de extremo delantero" implica hacer pasar el gas sin procesar de la etapa inicial de craqueo, a menudo después de la retirada de vapor de agua y materiales orgánicos condensables, sobre un catalizador de hidrogenación. El gas sin procesar generalmente incluye un volumen relativamente grande de hidrógeno y una mezcla de hidrocarburos insaturados. Entre estos productos en corrientes de alimentación de gas sin procesar pueden estar C₂, C₃, C₄, C₅ y cantidades traza de C₆ e hidrocarburos superiores y pueden estar en húmedo o en seco. Típicamente, la concentración de gas hidrógeno es mayor que la cantidad estequiométrica necesaria para la hidrogenación completa de las impurezas que están presentes en el gas sin procesar. Para minimizar el riesgo del exceso de gas hidrógeno hidrogenando etileno en la corriente de alimentación, el catalizador de hidrogenación debe ser muy selectivo. Además, los riesgos de que el catalizador sufra daños en reacciones de extremo delantero, porque la reacción de hidrogenación de etileno puede conducir a oscilación térmica, conocida como "fuga térmica", por lo cual se experimentan elevadas temperaturas. La fuga térmica también puede dar como resultado una severa pérdida de etileno.

En la hidrogenación de "extremo trasero", el gas sin procesar se fracciona antes de la hidrogenación, dando como resultado corrientes de producto concentrado. Después se añade el hidrógeno a estas corrientes de productos, si fuera necesario, de tal manera que un ligero exceso de hidrógeno esté presente respecto a la cantidad necesaria para la hidrogenación completa de las impurezas. En los sistemas de extremo trasero, hay una mayor tendencia a la desactivación del catalizador y, consecuentemente, es necesaria la regeneración periódica del catalizador. Mientras que la cantidad de hidrógeno añadido puede ajustarse para mantener la selectividad, la formación de polímeros es un problema importante en este proceso.

Un catalizador preferido para las reacciones de hidrogenación selectiva contiene paladio soportado en un soporte de área superficial pequeña, tal como una alúmina de área superficial pequeña. Sin embargo, uno de los problemas con los catalizadores de paladio soportado, en condiciones normales de funcionamiento, no sólo son las impurezas hidrogenadas, sino que una parte sustancial del etileno, se convierte también en etano. Además, estos catalizadores de paladio sobre alúmina a menudo tienen una estabilidad relativamente baja durante largos periodos de tiempo debido a la formación de grandes cantidades de oligómeros sobre la superficie del catalizador. La tasa de oligomerización es especialmente alta cuando está presente butadieno en la mezcla de la corriente de alimentación. Además, estos catalizadores de paladio no rinden a niveles aceptables cuando están presentes metil acetileno, butadieno, isopreno, y otros compuestos altamente insaturados. Por estas razones, estos compuestos más pesados normalmente se retiran por destilación antes de poner en contacto la mezcla de alimentación con el catalizador.

A menudo se añaden potenciadores al paladio para mejorar las propiedades del catalizador. Se han propuesto

cobre, plata, oro, germanio, estaño, plomo, renio, galio, indio y talio como potenciadores o modificadores de tales catalizadores de hidrogenación de paladio.

5 Los catalizadores de hidrogenación de acetileno para la purificación de etileno que comprenden paladio con un aditivo de plata sobre un material de soporte con área superficial pequeña, se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos N° 4.404.124, 4.409.410, 4.484.015, 5.488.024, 5.489.565, 5.648.576, 6.054.409 y en el documento CN 1.299.858. En concreto, la Patente de Estados Unidos N° 6.054.409 describe un catalizador de hidrogenación selectiva en fase gaseosa de compuestos acetilénicos, que contienen dos o tres átomos de carbono, en los compuestos etilénicos correspondientes. El catalizador que comprende paladio, al menos un metal del grupo IB, opcionalmente al menos un metal alcalino o metal alcalinotérreo y alúmina, en el que al menos 80% del elemento del grupo IB está presente en la periferia del catalizador y, en el que la relación metal IB/paladio es de 0,4 a 3 en peso.

15 Además, la Patente de Estados Unidos N° 6.797.669 describe un catalizador de hidrogenación selectiva que comprende paladio y un promotor metálico del grupo IB sobre un soporte óxido inorgánico, en el que los componentes activos se distribuyen uniformemente entre la superficie y una profundidad mayor de 300 μm . El catalizador es particularmente aplicable a corrientes de alimentación que contienen fracciones de $\text{C}_2\text{-C}_3$, hidrógeno y CO.

20 Además, la Patente de Estados Unidos N° 5.648.576 describe un catalizador de hidrogenación selectiva para compuestos de acetileno que comprende de aproximadamente el 0,01 al 0,5 por ciento en peso de paladio y de aproximadamente el 0,001 al 0,02 por ciento en peso de plata. Se pone un ochenta por ciento (80%) o más de la plata dentro de una fina capa cerca de la superficie del cuerpo del soporte.

25 Los catalizadores que contienen paladio y metales del grupo IB (Cu, Ag, Au) sobre alúmina que se usan para la hidrogenación de acetilenos y diolefinas también se han sugerido en el documento GB 802.100 y en la Patente de Estados Unidos N° 2.802.889.

30 El documento GB 1 596 959 describe catalizadores para su uso en un proceso de hidrogenación selectiva de fracciones menores de C_2 , que contienen etileno, etano y metano, así como acetileno, hidrógeno y monóxido de carbono. Los catalizadores que se enseñan en el documento GB 1 596 959 son esencialmente catalizadores macroporosos de paladio soportado, tratado opcionalmente con un promotor de cobre, níquel, plata y/o hierro o compuestos de estos elementos.

35 El documento U.S. 4.126.645 se refiere a un catalizador para la hidrogenación selectiva de hidrocarburos insaturados en presencia de hidrocarburos menos insaturados, comprendiendo dicho catalizador paladio soportado sobre alúmina, que tiene una combinación definida de propiedades micromeríticas. En tal catalizador el paladio está presente principalmente en las regiones de las partículas de catalizador que no están a más de 150 μm por debajo de su superficie geométrica.

40 El documento U.S. 4.329.530 describe un catalizador para la hidrogenación selectiva de hidrocarburos altamente insaturados en presencia de hidrocarburos menos insaturados, comprendiendo el catalizador paladio soportado sobre un material refractario calcinado.

45 El documento U.S. 5.648.576 describe un proceso para la hidrogenación selectiva en fase gaseosa de compuestos de acetileno que contienen 2 o 3 átomos de carbono de los compuestos de etileno correspondientes, en presencia de un catalizador en forma de esférulas o extruidos que contienen un soporte de alúmina, paladio, al menos un metal del grupo IB y, opcionalmente, al menos un metal alcalino o alcalinotérreo.

50 El documento WO 02/078839 A1 describe un proceso de hidrogenación selectiva de acetileno durante la purificación de etileno sin pre-reducción in-situ, utilizando un catalizador impregnado de paladio/oro en el que la relación del oro con respecto al paladio es de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 50:1.

55 El documento WO 2004/074220 A1 (fecha de publicación internacional: 09/02/2004) describe un catalizador para la hidrogenación selectiva de acetileno que comprende un soporte que tiene una superficie externa redonda uniforme de paladio y plata.

60 Los catalizadores de hidrogenación selectiva de la técnica anterior que comprenden paladio con un aditivo de plata a menudo no muestran la selectividad necesaria y con frecuencia causan una pérdida significativa de valiosas olefinas de la corriente de alimentación. Esta pérdida es especialmente un problema con catalizadores de hidrogenación selectiva de la técnica anterior que se usa en corrientes de gas de alimentación de gas sin procesar que comprende hidrógeno, metano, monóxido de carbono y C_4 , C_5 , C_6 e hidrocarburos superiores, que puede estar en húmedo o en seco.

65 Consecuentemente, un objeto de esta invención es describir un catalizador útil para la hidrogenación selectiva de una corriente de alimentación C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 y olefinas superiores que contiene diversas impurezas acetilénicas y

diolefinicas.

Es un objeto adicional de la invención describir un catalizador de hidrogenación selectiva que contiene paladio soportado sobre un soporte inorgánico, con un aditivo del Grupo IB, que tiene un volumen de poro de alto y una distribución de volumen de poro única.

Estos y otros objetos pueden obtenerse mediante el catalizador de hidrogenación selectiva y el proceso para la preparación del catalizador de hidrogenación selectiva para su uso en corrientes de alimentación que contienen impurezas acetilénicas y diolefinicas, particularmente los vapores de alimentación de gas sin procesar y particularmente para reacciones de hidrogenación selectiva de extremo delantero que se describen mediante la presente invención.

Sumario de la invención

La presente invención es un catalizador para la hidrogenación selectiva de diversas impurezas de hidrocarburos altamente insaturados contenidos en una alimentación de hidrocarburo que contiene olefina. El catalizador comprende del 0,01 al 0,1 por ciento en peso de paladio y del 0,005 al 0,6 por ciento en peso de plata, en el que la relación de plata:paladio es de 0,5:1 a 6:1, incorporado en un soporte inorgánico, en el que el área superficial del soporte es de 2 - 20 m²/g, en el que el volumen de poros del soporte es superior a 0,4 ml/g, en el que al menos el 90%, preferentemente al menos el 95% del volumen de los poros está contenido en los poros con un diámetro de poro mayor de 500 Å, y en el que el volumen de poros de los poros con un diámetro de poro de 500 a 1.000 Å comprenden del 1 al 2% del volumen total de poro.

La presente invención es también un proceso para la producción de un catalizador para la hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas y diolefinicas en una corriente de alimentación que contienen estas impurezas, que comprende la preparación de un material de soporte en una forma adecuada, en el que el área superficial del material de soporte es de 2 a 20 m²/g, en el que el volumen de poro del soporte es de al menos 0,4 ml/g, en el que al menos el 90% del volumen de los poros está contenido en los poros con un diámetro de poro mayor de 500 Å, y en el que el volumen de poro de los poros con un diámetro de poro de 500 a 1.000 Å es del 1 al 2% del volumen total de poro y la impregnación del soporte con un compuesto de paladio, en el que la cantidad del compuesto de paladio presente en el catalizador después de la reducción comprende del 0,01 al 0,1 por ciento en peso. Preferentemente, al menos el 90 por ciento del paladio se encuentra a menos de 250 µm de la superficie del catalizador. El proceso comprende, además, la impregnación del soporte paladio impregnado con plata como aditivo, en el que la cantidad de plata presente en el catalizador, después de la reducción, comprende del 0,005 al 0,6 por ciento en peso del catalizador, en el que la relación de plata respecto al paladio es de 0,5:1 a 6:1.

La invención comprende además un proceso para la hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas y diolefinicas, preferentemente en una corriente de alimentación de gas sin procesar, sin la separación de los componentes individuales, preferentemente a bajas temperaturas, comprendiendo hacer pasar una corriente de alimentación de gas sin procesar, que contiene impurezas acetilénicas y diolefinicas, sobre los catalizadores descritos anteriormente.

Descripción detallada

La invención es un catalizador para la hidrogenación selectiva de diversas impurezas, tales como acetilenos y diolefinas, presentes en un gas de alimentación sin procesar de hidrocarburos que contiene olefinas. La invención comprende además un proceso para la producción de catalizadores que son útiles para la hidrogenación selectiva de estas impurezas, tales como acetilenos y diolefinas, que están contenidas en una corriente de alimentación, preferentemente en una corriente de alimentación de gas sin procesar.

El soporte del catalizador puede ser cualquier soporte de catalizador con área superficial pequeña, tal como alúmina, sílice alúmina, óxido de cinc, espinela de níquel, titanía, zirconia, ceria, cromia-alúmina, óxido de magnesio, óxido de cerio y sus mezclas. El soporte preferido es un soporte de alúmina de área superficial pequeña. Para calificar un soporte como de "área superficial pequeña", el soporte tiene un área superficial menor de 20 m²/g, preferentemente de 2 a 20 m²/g, más preferentemente de 2 a 10 m²/g, y lo más preferente de 3-5 m²/g, medida usando el método de determinación de área superficial con nitrógeno. El volumen de poros del soporte es preferentemente superior a 0,4 ml/g, más preferentemente superior a 0,45 ml/g, y lo más preferente superior a 0,5 ml/g. Además, el soporte se selecciona de tal manera que al menos el 90%, preferentemente al menos 95%, y más preferentemente al menos 98% del volumen de poros está contenido en los poros con un diámetro de poro superior a 500 Å, en el que el volumen de poros de los poros con diámetros de poro de 500 a 1.000 Å es del 1 al 2% del volumen total de poros. Es importante que ese soporte que se ha seleccionado contenga este volumen de poro específico y la distribución del volumen de poro para producir catalizadores con un rendimiento mejorado, especialmente la selectividad mejorada y una mínima pérdida de hidrocarburos deseados, especialmente para reacciones de hidrogenación selectiva.

El soporte del catalizador se puede formar en cualquier forma adecuada, tal como una esfera, cilindro, trilóbulo,

pastilla y similares. En una realización preferida, el soporte de catalizador se forma como una esfera. El soporte de catalizador también puede formarse en cualquier tamaño adecuado, preferentemente una esfera con un diámetro de 1 a 5 mm, y más preferentemente de 1 a 3 mm.

- 5 El paladio puede introducirse en el soporte del catalizador por cualquier procedimiento convencional que produzca la carga de paladio adecuada. Una técnica preferida implica impregnar el soporte de catalizador con una solución acuosa de un compuesto de paladio, tal como cloruro de paladio. Preferentemente, la profundidad de penetración del compuesto de paladio en el soporte se controla para que al menos el 90 por ciento del compuesto de paladio esté contenido a 250 μm de la superficie del soporte del catalizador. Puede usarse cualquier método adecuado para
10 controlar la profundidad de penetración de paladio, como se describe en las Patentes de Estados Unidos N° 4.484.015 y 4.404.124.

- Después de la impregnación de paladio, el material impregnado se calcina a una temperatura de 100 °C a 600 °C, preferentemente durante tres horas más o menos. El compuesto de paladio contenido en el precursor del catalizador de paladio se reduce después, preferentemente mediante reducción en húmedo, usando un medio reductor en húmedo adecuado, tal como formiato de sodio, ácido fórmico, hidrazina, borohidruros de metales alcalinos, formaldehído, ácido ascórbico, dextrosa y otros agentes reductores en húmedo convencionales.

- Una vez el material precursor catalítico se ha reducido, se lava con agua desionizada para retirar cualquier haluro, tales como cloruros, a un nivel menor de 100 ppm. La composición catalítica reducida se seca después de 100 °C a 600 °C durante un periodo suficiente de tiempo.

- El precursor catalítico impregnado de paladio después se impregna con plata como aditivo o aditivos. Estos compuestos se seleccionan preferentemente a partir de sales de plata. Preferentemente, el aditivo de metal es la plata impregnada en forma de una sal de plata. La plata se puede impregnar en el precursor catalítico impregnado de paladio mediante un proceso convencional, tal como inmersión o aspersión del precursor catalítico impregnado de paladio con una solución acuosa del compuesto metálico del Grupo IB. Por ejemplo, en una realización preferida la solución acuosa es una solución de nitrato de plata. Después de la impregnación, el material catalítico impregnado de paladio con plata se calcina después a una temperatura de 100 a 600 °C durante tres horas más o menos. Después se reduce el catalizador, preferentemente mediante tratamiento térmico con hidrógeno durante 1 hora más o menos a 80-120 °C.

- La cantidad de paladio presente en el catalizador es del 0,01 al 0,1 ciento en peso, preferentemente del 0,01 al 0,05 por ciento en peso y lo más preferente del 0,01 al 0,03 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador. La cantidad de plata que puede añadirse es del 0,005-0,6 por ciento en peso, preferentemente del 0,01 al 0,3 por ciento en peso, y lo más preferente del 0,01 al 0,12 por ciento en peso, en base al peso total del catalizador. La relación de plata presente en el catalizador respecto al paladio es de 0,5:1 a 6:1, preferentemente de 1:1 a 6:1 y lo más preferente de 1:1 a 4:1.

- Después del secado final, el catalizador de paladio con la plata está listo para su uso en un reactor de hidrogenación selectiva, por ejemplo, para la hidrogenación selectiva de impurezas, tales como butadieno, acetilenos y diolefinas, particularmente en una corriente de alimentación de gas sin procesar, sin separación de los componentes individuales.

- El catalizador de paladio con plata de acuerdo con la invención está diseñado principalmente para la hidrogenación selectiva de impurezas, tales como acetilenos y diolefinas, mezclado con otros hidrocarburos, H_2 y CO , particularmente en una corriente alimentación de gas sin procesar. Cuando el proceso es la hidrogenación selectiva de extremo delantero de una corriente de alimentación de gas sin procesar, la corriente de alimentación sin separación normalmente incluye cantidades sustanciales de hidrógeno, metano, C_2 , C_3 , C_4 , C_5 y cantidades traza de hidrocarburos superiores, pequeñas cantidades de monóxido de carbono y dióxido de carbono, así como diversas impurezas, tales como 1,3-butadieno, acetilenos y diolefinas, y pueden estar en húmedo o en seco. El objetivo de la reacción de hidrogenación selectiva es reducir sustancialmente la cantidad de impurezas presentes en la corriente de alimentación sin reducir sustancialmente la cantidad de hidrocarburos deseados que están presentes.

- En la práctica, el catalizador de paladio con plata se coloca en un reactor. La temperatura de entrada de la corriente de alimentación en el reactor se eleva a un nivel suficiente para hidrogenar el acetileno. Se puede usar cualquier presión de reacción adecuada. Generalmente, la presión total está en el intervalo de 600 a 6750 kPa con la velocidad espacial horaria del gas (GHSV) en el intervalo de 1000 a 14000 litros por litro de catalizador y por hora.

- El catalizador de la invención puede usarse para la fase gaseosa, fase líquida o en aplicaciones en combinación de fase gaseosa y líquida. La regeneración del catalizador se puede realizar calentando el catalizador en aire a una temperatura, preferentemente no superior a los 500 °C, para quemar cualquier material orgánico, polímeros o residuo carbonoso.

- El presente catalizador exhibe mejoras en hidrogenación de impurezas, tales como metil acetileno, butadieno, e isopreno, en comparación con los catalizadores de la técnica anterior. La presencia de estos acetilenos superiores y

diolefinas mejora la recuperación de etileno. Las características de mejora del rendimiento pueden no ser evidentes a partir de los ensayos de rendimiento en ausencia de impurezas, tales como el metil acetileno, propadieno, butadieno, isopreno y similares.

5 Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

- 10 Se obtiene un catalizador disponible en el mercado fabricado por Süd-Chemie Inc. con el nombre de producto G-83C. El análisis muestra que el catalizador contiene un 0,018 por ciento en peso de paladio y un 0,07 por ciento en peso de plata sobre un soporte de alúmina. El soporte para el catalizador tiene un área superficial BET de 4,3 m²/g. El soporte tiene un volumen total de poros de 0,295 ml/g, y una distribución del volumen de poros en Å de la siguiente manera:

Volumen de poros en Å	Porcentaje
35,6-100,0	0,00%
100,0-300,0	0,10%
300,0-500,0	0,07%
500,0-1000,0	0,27%
1000,0-1622715,6	99,56%

15 Ejemplo 2

- 20 Se seleccionan como el soporte para el catalizador de la invención esferas de alúmina especialmente seleccionadas con un área superficial BET de 3,5 m²/g, usando el método de nitrógeno. El material de soporte seleccionado tiene un volumen total de poros de 0,519 ml/g, y una distribución del volumen de poros en Å de la siguiente manera:

Diámetro de poro en Å	Porcentaje
de 35,6 a 100	0,00%
100,0 - 300,0	0,10%
300,0 - 500,0	0,27%
500,0 - 1000,0	1,71%
Por encima de 1000,0	97,93 %

- 25 Se preparan esferas catalíticas mediante sumergiendo 25 gramos de las esferas de alúmina de soporte especialmente seleccionadas en una solución de cloruro de paladio de concentración suficiente para producir una carga de paladio del 0,018 por ciento en peso, con una profundidad de penetración de paladio controlada en la que al menos el 90 por ciento del paladio se encuentra a 250 µm de la superficie de las esferas. Después de la impregnación de paladio, el catalizador se calcina a 250 °C durante 3 horas. Después el catalizador se redujo en húmedo en una solución acuosa de formiato de sodio al 5 por ciento, calentada a una temperatura de 76 °C (170 °F) durante aproximadamente una hora. Después el catalizador se lava libre de cloruros (menos de 100 ppm) con agua desionizada a 71 °C (160 °F). El catalizador se seca después a 121 °C (250 °F) durante aproximadamente 18 horas.
- 30 El precursor catalítico que contiene paladio se impregna después con plata sumergiendo las esferas de catalizador en una solución de nitrato de plata de concentración suficiente para producir una carga de plata del 0,05 por ciento en peso. El catalizador después se calcina a 454 °C durante tres horas.

35 Ensayos de rendimiento, parte 1:

- La siguiente tabla 1, proporciona una comparación de los resultados del ejemplo comparativo 1 con el ejemplo 2 de la invención. Los ejemplos se comparan haciendo pasar una corriente de alimentación que contiene 1448 ppm C₂H₂, 79 ppm de C₂H₆, 18,3% de H₂, 295 ppm de CO, 35% de CH₄ y 45% de C₂H₄ sobre los catalizadores. Los catalizadores se evalúan en un laboratorio a escala experimental, el tubo del reactor tiene un d.i. de 1,9 cm, con una materia prima en el extremo delantero simulada, preparada en el laboratorio.

Para cada catalizador, la temperatura de entrada es muy variada y se registran la conversión y la selectividad del catalizador. Véase la siguiente tabla:

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2
Temperatura (°C)	45	45
Conversión	92,90%	93,40%
Selectividad	64,40%	77,80%
Temperatura (°C)	48	48
Conversión	97,30%	98,60%
Selectividad	25,30%	40,80%
Temperatura (°C)	51	51
Conversión	98,70%	99,70%
Selectividad	-27,00%	1-10,10%

- En la comparación mencionada anteriormente, la actividad catalítica se evalúa en un intervalo de temperatura de 45 °C a 51 °C. El porcentaje representa el porcentaje de acetileno que se convierte en etileno. A medida que aumenta la temperatura de entrada del reactor, la reacción de hidrogenación se vuelve más activa, hidrogenando una mayor cantidad de C_2H_2 y, por lo tanto, retirada de la corriente de producto. Sin embargo, también ocurre algo de hidrogenación de algunos C_2H_4 , indicando una pérdida de selectividad para la reacción. La "selectividad" de cada catalizador se expresa como un porcentaje y se determina mediante el siguiente cálculo: 100 veces ((C_2H_2 de entrada - C_2H_2 de salida) menos (C_2H_6 de salida menos C_2H_6 de entrada)) / (C_2H_2 de entrada menos C_2H_2 de salida).
- Los porcentajes positivos mayores indican un catalizador más selectivo. Los datos se obtienen a una GHSV moderada (7000).

- La comparación de la conversión y la selectividad para los catalizadores de la técnica anterior del ejemplo comparativo 1 con el catalizador de la invención del ejemplo 2 demuestran el rendimiento mejorado de los catalizadores de la invención. La selectividad se ha mejorado considerablemente en relación con los catalizadores de la técnica anterior. Además, los catalizadores de la invención muestran un intervalo de temperatura más amplio y más bajo en el que los catalizadores son activos para la hidrogenación que los catalizadores de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para hidrogenación selectiva de acetileno, que comprende
 5 un soporte que tiene un área superficial inferior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$;
 paladio y;
 plata,
 en el que el volumen de poros del soporte es superior a $0,4 \text{ ml/g}$, en el que al menos el 90 por ciento del
 volumen de poros de los poros está contenido en poros con diámetros de poro superiores a 500 Å , y en el que
 10 del 1 al 2 por ciento del volumen de poros está contenido en los poros con un diámetro de poro de 500 a 1.000 Å .
2. El catalizador de la reivindicación 1 en el que el soporte tiene un área superficial de $2 \text{ m}^2/\text{g}$ a $20 \text{ m}^2/\text{g}$.
3. El catalizador de las reivindicaciones 1-2 en el que el paladio comprende del 0,01 al 0,1 por ciento en peso del
 15 catalizador, y en el que la plata comprende del 0,005 al 0,6 por ciento en peso del catalizador, y en el que la relación
 de la plata respecto al paladio es de 0,5:1 a 6:1.
4. El catalizador de las reivindicaciones 1-3 en el que la profundidad de penetración del paladio en el soporte es tal
 20 que al menos 90 por ciento del paladio se encuentra a menos de 250 µm de la superficie del material catalítico,
 estando basados los porcentajes en peso en el peso total del catalizador.
5. El catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en el que la composición del soporte se selecciona a partir
 25 del grupo que consiste de alúmina, sílice-alúmina, óxido de cinc, espinela de níquel, titania, zirconia, ceria, cromia-
 alúmina, óxido de magnesio, óxido de cerio y mezclas de los mismos, preferentemente alúmina.
6. El catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 formado en una forma seleccionada a partir del grupo
 que consiste en una esfera, trilóbulo, monolito, gránulo y pastilla.
7. El catalizador de la reivindicación 6, en el que la forma es una esfera con un diámetro de 1 milímetro a 5
 30 milímetros.
8. Un método para la fabricación de un catalizador para la hidrogenación selectiva de acetileno que comprende
 preparar un soporte que tiene un área superficial inferior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, en el que el volumen de poros del soporte
 35 es superior a $0,4 \text{ ml/g}$, en el que al menos el 90 por ciento del volumen de poros de los poros está contenido en
 poros que tienen un diámetro de poro mayor de 500 Å y del 1 al 2 por ciento del volumen de los poros está
 contenido en poros que tienen un diámetro de poro de los poros de 500 Å a 1.000 Å ,
 impregnar el soporte con una fuente metálica de paladio, reduciendo el paladio,
 lavar y secar el material catalítico de paladio reducido,
 40 impregnar el material catalítico con una fuente de aditivo de plata,
 reducir la fuente de aditivo de plata, y lavar y secar el catalizador reducido para producir el catalizador.
9. El método de la reivindicación 8 en el que el soporte tiene un área superficial de $2 \text{ m}^2/\text{g}$ a $20 \text{ m}^2/\text{g}$.
10. El método de las reivindicaciones 8 a 9 en el que la fuente metálica de paladio comprende del 0,01 al 0,1 por
 45 ciento en peso del catalizador y en el que la concentración del aditivo de plata en el catalizador es del 0,005 al 0,6
 por ciento en peso, y la relación de plata respecto al paladio es de 0,5:1 a 6:1.
11. El método de las reivindicaciones 8 a 10 en el que la profundidad de penetración del paladio en el soporte del
 50 catalizador es tal que el 90 por ciento del paladio se encuentra a 250 µm de la superficie del material catalítico.
12. Un proceso para hidrogenación selectiva de acetilenos y diolefinas que comprende hacer pasar una corriente de
 alimentación de gas sin procesar sobre el catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1-7 o catalizadores
 producidos mediante el proceso de las reivindicaciones 8-11.