

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 799**

51 Int. Cl.:

C07C 5/03 (2006.01)

C07C 5/05 (2006.01)

C07C 5/09 (2006.01)

C07C 7/167 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2003 E 03737041 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 1537062**

54 Título: **Hidrogenación selectiva de acetilenos**

30 Prioridad:

08.08.2002 US 215096

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.04.2016

73 Titular/es:

**CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES
(100.0%)
10100 Bay Area Boulevard
Pasadena, TX 77507, US**

72 Inventor/es:

**RYU, J. YONG;
ADAMS, JOHN R. y
GROTEN, WILLIBRORD A.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 566 799 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

Hidrogenación selectiva de acetilenos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la eliminación de compuestos acetilénicos de corrientes que contienen olefina, en particular corrientes que contienen diolefinas.

Información relacionada

10 Las corrientes en bruto para la producción comercial de olefinas y dienos contienen diversos compuestos como impurezas. Es necesario eliminar las impurezas acetilénicas de las corrientes para producir productos de olefina y dieno de calidad aceptable. Una técnica preferida para eliminar las impurezas acetilénicas es la hidrogenación parcial, denominada a menudo hidrogenación selectiva. Para la producción comercial de olefinas y dienos, se utiliza la hidrogenación catalítica de compuestos acetilénicos para eliminar las impurezas acetilénicas en la corriente de producto en bruto.

15 Para producir olefinas tales como etileno, propileno, butadieno, isopreno y similares, es necesario eliminar las impurezas acetilénicas tales como acetileno, metil acetileno, vinil acetileno, etil acetileno, 2-metil-1-buten-3-ino y similares, en diversas corrientes mixtas de C₂-C₅ en bruto con una pérdida mínima de materiales útiles tales como etileno, propileno, butenos, butadieno, isopreno y similares en las corrientes de alimentación. La técnica preferida para la purificación en la práctica comercial es la hidrogenación selectiva de compuestos acetilénicos sobre los catalizadores de hidrogenación.

20 La dificultad en la hidrogenación catalítica de compuestos acetilénicos surge del hecho de que la hidrogenación debe llevarse a cabo en presencia de un gran exceso de olefinas o dienos, o ambos. En condiciones industriales, los productos de olefina y dieno valiosos en las corrientes de producto en bruto no son inertes. Esto es especialmente cierto cuando la conversión de los compuestos acetilénicos se aproxima a su finalización, dando como resultado la pérdida de productos valiosos. Por lo tanto, durante la hidrogenación selectiva de compuestos acetilénicos, la minimización de la pérdida de olefinas y dienos es muy deseable para la producción comercial de olefinas tales como etileno, propileno, y estireno y dienos tales como 1,3-butadieno e isopreno. La selectividad de un catalizador es, a menudo, el factor determinante para seleccionar un catalizador para la producción de olefinas y dienos.

25 Los compuestos acetilénicos se han hidrogenado sobre catalizadores de todos los metales del Grupo VIII y de cobre. Específicamente, la hidrogenación catalítica parcial de compuestos acetilénicos a compuestos olefínicos que son importantes para la producción industrial de olefinas, dienos y productos de química fina. Se sabe que todos los catalizadores de metales del Grupo VIII (Pd, Pt, Rh, Ru, Ir y Os) y metales no nobles (Fe, Co y Ni), y Cu son activos para la hidrogenación de compuestos acetilénicos y olefinas. Todos los catalizadores de metales nobles del Grupo VIII y catalizadores de Ni tienen actividades catalíticas satisfactorias para su aplicación en el proceso de hidrogenación comercial. Pero lo más importante para un catalizador es la selectividad para la hidrogenación de compuestos acetilénicos debido a la sobre-hidrogenación de compuestos olefínicos durante la hidrogenación de los compuestos acetilénicos.

30 La dificultad de hidrogenar un grupo acetilénico en una molécula depende de la localización del triple enlace en la molécula haya o no conjugación o un grupo olefina. Un triple enlace terminal aislado es más fácil de hidrogenar selectivamente. Un triple enlace con doble enlace conjugado es mucho más difícil para la hidrogenación selectiva. En el estudio sobre la hidrogenación de acetileno, metil acetileno, y dimetil acetileno (G. C. Bond et al., J. Catalysis 174,1962), se informa de que el orden de disminución de la selectividad es Pd>Rh>Pt>Ru>Os>Ir. L. Kh. Freidlin et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR 152, (6), 1383, 1962 informaban de que el orden es negro de paladio>negro de platino>negro de rodio>níquel Raney>cobalto Raney para acetilenos terminales y negro de paladio>níquel Raney> negro de platino>cobalto Raney>negro de rodio para acetilenos internos. Se informa de que el paladio sobre sulfato de bario es más selectivo que el níquel Raney en la hidrogenación de vinil acetileno en fase líquida (Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals por Paul. N. Rylander, pág. 75, Academic Press, 1967). El análisis del producto a una conversión del 100% de vinil acetileno indica que el producto a partir del catalizador de níquel Raney contiene solo aproximadamente la mitad del butadieno (35%) y 23 veces el butano (23%) en comparación con el producto a partir del paladio soportado sobre sulfato de bario.

35 Se sabe que los catalizadores de Pd, Ni, Cu y Co soportados son útiles para la hidrogenación de acetilenos (Handbook of Commercial Catalysts, pág. 105-138, Howard F. Rase, CRC Press, 2000). Los catalizadores más preferidos en la aplicación comercial de la hidrogenación selectiva de acetilenos son los catalizadores basados en paladio, tales como Pd, Pd/Pb, Pd/Ag o Pd/Au sobre un soporte tal como alúmina y el catalizador de cobre sobre un soporte tal como alúmina. Los catalizadores de Pd son los catalizadores más preferidos debido a su alta actividad y su selectividad supuestamente superior en comparación con otros catalizadores metálicos.

55 La técnica anterior ha demostrado ampliamente que los catalizadores de paladio tienen la mayor selectividad para la hidrogenación selectiva de acetilenos entre los metales del Grupo VIII. No se ha encontrado nada en la técnica que muestre mayor selectividad de los catalizadores de níquel sobre los catalizadores de paladio. De hecho, los

catalizadores de paladio son la elección de todos los procesos comerciales actuales para la hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas (vinil acetileno, etil acetileno y metil acetileno) en las corrientes de butadieno en bruto y corrientes de olefina C₃ en bruto.

5 El 1,3-butadieno es un importante material de partida para la producción de diversos polímeros tales como un copolímero de butadieno-estireno. Uno de los procesos para producir 1,3-butadieno es la co-producción de diversas olefinas por craqueo con vapor de fracciones de petróleo. La corriente C₄ mixta en bruto de un craqueador de vapor se hidrogena selectivamente para eliminar parcialmente los compuestos acetilénicos C₄. La corriente hidrogenada selectivamente se envía a la unidad de recuperación de 1,3-butadieno donde se usa destilación de extracción con disolvente para separar el 1,3-butadieno del resto de componentes en la corriente mixta. La eliminación completa de los compuestos acetilénicos C₄ en la corriente con alta recuperación de 1,3-butadieno es altamente deseable para reducir el coste de producción del 1,3-butadieno y para producir un producto de primera calidad para la producción de polímeros. Hasta este momento, era técnicamente imposible eliminar completamente los acetilenos C₄ en corrientes mixtas en bruto por hidrogenación selectiva sin una pérdida inaceptablemente alta de 1,3-butadieno debido a la sobre-hidrogenación del 1,3-butadieno. Por lo tanto, un proceso barato mejorado mediante catalizadores altamente activos y selectivos es altamente deseable para producir 1,3-butadieno de primera calidad sin la desventaja de una alta pérdida de 1,3-butadieno debido a la sobre-hidrogenación.

10 Los catalizadores basados en paladio para la hidrogenación selectiva de compuestos acetilénicos C₄ son altamente activos. Sin embargo, su nivel de selectividad no permite la eliminación completa de acetilenos C₄ sin una pérdida inaceptablemente alta de 1,3-butadieno debido a la sobre-hidrogenación. Otro problema inherente de los catalizadores basados en paladio es la pérdida y migración de paladio debido a la formación de compuesto complejo de Pd soluble por la reacción de los átomos de Pd sobre la superficie del catalizador con vinil acetileno, si la hidrogenación se realiza en presencia de una fase líquida. Se han usado plata y oro para minimizar la pérdida de paladio y reducir la polimerización catalítica de compuestos acetilénicos. Los catalizadores basados en paladio se describen en las patentes de Estados Unidos 5.877.363 (1999), y EP 0 089 252 (1983). La patente de Estados Unidos 5.877.363 (1999) describe el proceso para la hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas y 1,2-butadieno en corrientes mixtas de olefina rica en C₄ usando catalizadores de Pt y Pd soportados.

15 El catalizador basado en cobre es muy selectivo, de manera que la recuperación de 1,3-butadieno de la corriente mixta es mayor que la de los catalizadores basados en paladio. Sin embargo, puesto que la actividad de los catalizadores de cobre es muy baja en comparación con los catalizadores basados en paladio, se requiere un gran volumen de catalizador y un gran reactor. El catalizador de cobre se coquizo rápidamente y es necesaria una frecuente regeneración del catalizador. Tales catalizadores se describen en las patentes de Estados Unidos 4.440.956 (1984) y 4.494.906 (1985).

20 En la presente investigación se encontró que la hidrogenación selectiva de compuestos acetilénicos C₃ y C₄ en una corriente de butadieno en bruto sobre un catalizador comercial soportado de Pd (0,2% en peso)-Ag (0,1% en peso) disminuye a medida que aumenta la temperatura de hidrogenación; H. Uygur et al. observaron también un efecto por la hidrogenación selectiva en fase líquida de metil acetileno/propadieno (MAPD) en una corriente de C₃ mixta (J. Chem. Eng. Japan, 31, pág. 178, 1998). Este comportamiento aparentemente extraño se atribuye a un efecto combinado de una energía de activación muy baja (<0,5 kcal.mol) de la hidrogenación selectiva en fase líquida, una mayor solubilidad de hidrógeno en la corriente de alimentación a menor temperatura, y la dependencia de la temperatura de adsorción de los compuestos acetilénicos sobre la superficie del paladio en un sistema de reacción en fase ternaria de catalizador gas, líquido y sólido. La concentración de hidrógeno en la fase líquida es más influyente sobre la velocidad de hidrogenación selectiva de compuestos acetilénicos que el efecto de la energía de activación.

25 De acuerdo con R. S. Mann et al. (Can. J. Chem. 46, pág. 623, 1968), los catalizadores de Ni y aleación Ni-Cu son eficaces para la hidrogenación de metil acetileno. La actividad catalítica aumenta rápidamente con la adición de cobre a níquel hasta un 25% en peso en el catalizador de aleación. La selectividad hacia propileno y la extensión de la polimerización aumentan con el aumento de cobre en la aleación.

30 De acuerdo con H. Gutmann y H. Lindlar (Organic Synthesis, Capítulo 6), son difíciles de hidrogenar selectivamente vinil acetileno y 2-metil-1-buten-3-ino hacia 1,3-butadieno e isopreno usando los catalizadores habituales de paladio, níquel o cobalto. Pero el catalizador de paladio soportado sobre carbonato de calcio tratado con acetato de mercurio es útil para la hidrogenación selectiva.

35 Se sabe en la técnica que los catalizadores basados en níquel son eficaces para la hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas en corrientes de olefinas mixtas. Está bien documentado que los catalizadores de níquel en cualquier forma son altamente activos para la hidrogenación de olefinas y benceno. Debido a la muy alta actividad de los catalizadores de Ni para la hidrogenación de olefinas, la hidrogenación selectiva de acetilenos en mezclas de dienos u olefinas se lleva a cabo preferencialmente sobre el catalizador de níquel presulfurado o en presencia de un agente moderador para los catalizadores de níquel, como se sabe en la técnica anterior.

40 No hay descripción de la hidrogenación selectiva de acetilenos C₄ en corrientes de butadieno en bruto en presencia de un catalizador metálico de níquel soportado en forma no sulfurada como igual a o superior a la del catalizador

basado en paladio. Los catalizadores de níquel se describen en las patentes de Estados Unidos 4.504.593 (1985) y 3.691.248 (1972).

La patente de Estados Unidos n.º 4.504.593 da a conocer el uso de un catalizador bimetálico soportado compuesto de al menos un metal del grupo VIII seleccionado del grupo de Pt, Pd, Ni y Co, y al menos un metal del grupo de Ge, Sn, y Pb para la hidrogenación selectiva de hidrocarburos acetilénicos y diolefinas en las mezclas olefínicas a monoolefinas. El catalizador contiene de 0,1 a 10% en peso de Ni, preferiblemente de 1 a 5% en peso, sobre un soporte tal como alúmina (70 m²/g y un volumen total de poros de 0,5 cc/g). Los catalizadores se preparan en dos etapas, introduciendo el segundo componente (Ge, Sn o Pb) del catalizador en el catalizador de Ni en la primera etapa. La hidrogenación selectiva se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un compuesto de azufre y nitrógeno para obtener una selectividad aceptable mejorada. Sin embargo, la patente no sugiere la hidrogenación selectiva de acetilenos C₄ en corrientes de butadieno mixtas en ausencia de azufre con el catalizador metálico de Ni activado.

La patente de Estados Unidos n.º 3,793,388 (1974) describe la hidrogenación selectiva de acetileno en mezclas de olefina en presencia de un catalizador de níquel soportado sobre alúmina. La alúmina se caracteriza por tener una parte sustancial de poros que tiene un diámetro de al menos 120 Å y un área superficial de al menos 2 m²/g. El contenido de níquel en el catalizador es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 mg por metro cuadrado de área superficial total de alúmina.

El documento Br 1.182.929 (1970) describe un catalizador útil para la hidrogenación selectiva de hidrocarburos acetilénicos en una mezcla de olefinas, tal como una corriente de butadieno en bruto. El catalizador es el catalizador de cobre promovido por níquel soportado sobre un soporte. El peso del componente de cobre en el catalizador supera el peso de Ni y el peso del soporte supera el peso de los componentes metálicos activos. El catalizador final en forma de óxido mixto se prepara calcinando una mezcla de óxidos a 850°C. El catalizador se activa reduciendo la temperatura de 180° a 600°C con un gas que contiene hidrógeno. Los componentes activos metálicos en el catalizador activado es al menos un 25% en peso de los componentes metálicos activos. El porcentaje restante está en forma de sus óxidos. La hidrogenación selectiva se realiza en fase gas a una temperatura de 100° a 250°C y aproximadamente 1 WHSV. El tiempo del ciclo es de aproximadamente 420 horas.

La patente de Estados Unidos n.º 4.748.290 (1988) describe un catalizador de boruro de níquel soportado sobre alúmina para hidrogenación de compuestos acetilénicos y diolefinicos a compuestos monoolefínicos. Hacer reaccionar arsenato de níquel soportado con un compuesto de borohidruro activa el catalizador.

La patente de Estados Unidos n.º 4.831.200 (1989) describe el proceso para una hidrogenación selectiva en dos etapas de impurezas acetilénicas en una corriente de butadieno en bruto. Las impurezas acetilénicas en corrientes de alimentación en bruto se hidrogenan parcialmente en el catalizador basado en paladio descrito en la patente de Estados Unidos n.º 4.533.779 y después las impurezas restantes se hidrogenan en el catalizador basado en cobre descrito en las patentes de Estados Unidos n.º 4.493.906 y 4.440.956 analizadas anteriormente.

El documento GB-A-1.361.940 describe la purificación de dienos eliminando impurezas acetilénicas por hidrogenación sobre un catalizador tal como níquel o kieselguhr, níquel Raney, Pd o Al₂O₃ y óxido de níquel y cobre sobre Al₂O₃, que puede activarse antes de un lavado haciendo pasar H₂ a través del mismo a 250-320°C. Los ejemplos describen la purificación de isopreno, butadieno y hexadieno-1,3 usando como catalizador los líquidos de lavado de isopentano, butano y ciclohexano, respectivamente.

El documento US-A-3.075.917 describe la hidrogenación selectiva de acetilenos y/o diolefinas en mezclas de hidrocarburo por tratamiento de hidrógeno a presión en presencia de un catalizador de hidrogenación de lecho fijo, tal como un catalizador de níquel, y la recuperación de la fracción de hidrocarburo sustancialmente libre de acetileno, metil acetileno y aleno. Los ejemplos describen la purificación de una corriente que contiene 1,3 butadieno.

El presente proceso tiene como ventaja una mayor selectividad para la eliminación de compuestos acetilénicos de corrientes de hidrocarburo con mayores rendimientos de los compuestos olefínicos deseados. En particular, el presente proceso proporciona un mayor rendimiento de 1,3-butadieno de mayor pureza a partir de corrientes de C₄ en bruto. Una característica particular de la presente invención es que emplea un catalizador barato y fácilmente disponible en los puntos clave del proceso que conduce a una ventaja adicional que pueden emplearse también otros catalizadores sensibles a azufre o metal pesado tales como los catalizadores basado en paladio y cobre corriente abajo para mejoras adicionales. Estas y otras ventajas y características de la presente invención resultarán evidentes a partir de las siguientes descripciones.

Sumario de la invención

Brevemente, la presente invención es un proceso como se define en la reivindicación 1. Además de níquel metálico no sulfurado el catalizador puede contener los metales de Mo, Re, y/o Bi. El níquel metálico no sulfurado comprende la mayor parte de los componentes metálicos en el soporte.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que compara los Ejemplos 1A y 1B (que no forma parte de la presente invención) para la eliminación de vinil acetileno.

5 La Figura 2 es un gráfico que compara los Ejemplos 1A y 1B (que no forma parte de la presente invención) para la eliminación de etil acetileno.

La Figura 3 es un gráfico que compara los Ejemplos 1A y 2 para la eliminación de vinil acetileno.

La Figura 4 es un gráfico que compara los Ejemplos 1A y 2 para la eliminación de etil acetileno.

La Figura 5 es un gráfico que compara los Ejemplos 3 (que no forma parte de la presente invención) y 4 para la eliminación de vinil acetileno.

10 La Figura 6 es un gráfico que compara los Ejemplos 3 (que no forma parte de la presente invención) y 4 para la eliminación de etil acetileno.

La Figura 7 es un gráfico que muestra la eliminación de vinil acetileno para el Ejemplo 5.

La Figura 8 es un gráfico que muestra la eliminación de etil acetileno para el Ejemplo 5.

15 La Figura 9 es un gráfico que muestra la eliminación de vinil acetileno para el Ejemplo 6 (que no forma parte de la presente invención).

La Figura 10 es un gráfico que muestra la eliminación de etil acetileno para el Ejemplo 6 (que no forma parte de la presente invención).

Descripción detallada

20 Durante el desarrollo de la presente invención se ha encontrado que los catalizadores de níquel no sulfurados sorprendentemente tienen una mayor selectividad que un catalizador de paladio para compuestos acetilénicos. Además, los catalizadores de níquel no sulfurados tienen otras propiedades altamente deseables para la hidrogenación selectiva de acetilenos C_4 en comparación con los catalizadores de paladio para la producción de 1,3-butadieno. Las impurezas acetilénicas en diversas corrientes mixtas que comprenden olefinas C_2 - C_{12} , diolefinas y estireno se eliminan por hidrogenación selectiva. La hidrogenación selectiva se realiza haciendo pasar la alimentación a través de múltiples zonas de reacción catalítica. Se descubrió que el catalizador basado en níquel en forma no sulfurada es sorprendentemente el más eficaz para la hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas tales como vinil acetileno, etil acetileno y similares, y da como resultado la menor sobre-hidrogenación de dienos tales como 1,3-butadieno que los catalizadores basados en paladio más favorecidos comercialmente. Es importante que el catalizador metálico activo basado en níquel no esté presulfurado o contenga arsénico antes de la hidrogenación selectiva para obtener un rendimiento superior en comparación con la técnica anterior. Si el catalizador basado en níquel está presulfurado o se usa en presencia de compuestos de azufre, la hidrogenación selectiva tiene que llevarse a cabo a una mayor temperatura, que da como resultado una menor recuperación del 1,3-butadieno y una desactivación más rápida del catalizador. Sin embargo, como se analiza más adelante, las impurezas de azufre encontradas normalmente en las corrientes de alimentación de hidrocarburo no son un problema grave para los presentes catalizadores de Ni no sulfurados en el presente proceso.

25

30

35

La carga metálica óptima en los catalizadores basados en Ni y basados en Pd es bastante diferente. Los catalizadores basados en paladio son más activos que los catalizadores basados en níquel, según el contenido de metal activo cargado en el catalizador, porque el contenido de níquel en un catalizador basado en Ni normalmente es de aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que el contenido de paladio en un catalizador basado en Pd. Sin embargo, el catalizador basado en níquel no sulfurado tiene una actividad superior sobre el catalizador basado en paladio basado en un peso dado del catalizador o un volumen dado del catalizador en una condición de hidrogenación similar.

40

Los efectos de envenenamiento de los compuestos orgánicos de azufre, tales como mercaptanos y metales pesados tales como compuestos organo-mercúricos para los catalizadores, tales como catalizadores que contienen paladio, cobre y cobre-zinc-plata-paladio se eliminan en la primera zona de reacción catalítica de Ni no sulfurado. Asimismo, la conversión parcial de compuestos acetilénicos, especialmente vinil acetileno, es otro objetivo de la primera zona de reacción catalítica para reducir la pérdida y migración de paladio metal y la tasa de acumulación de materiales carbonosos venenosos sobre los catalizadores en la segunda y tercera zonas de reacción catalítica. En el caso del uso de un catalizador basado en cobre en la segunda zona catalítica, el servicio de la primera zona de reacción catalítica basada en Ni no sulfurado prolonga el tiempo de ciclo de los catalizadores basados en cobre. Para conseguir todos estos objetivos, una parte del catalizador de Ni no sulfurado en la primera zona de reacción catalítica se sacrifica como un lecho de seguridad. El catalizador de Ni no sulfurado está presente sobre el soporte en cantidades por encima de las necesarias para la hidrogenación selectiva, permitiendo por tanto que algo del níquel se contamine con el azufre u otras impurezas. El Ni no sulfurado se usa preferiblemente en una cantidad de al

45

50

5 menos un 5%, preferiblemente al menos un 10%, mayor que la requerida para la hidrogenación selectiva en cuestión. Las ventajas de esta invención sobre los actuales procesos convencionales con catalizador basado en paladio o cobre son múltiples: una velocidad de reacción para hidrogenación selectiva más rápida, una mayor recuperación de los materiales útiles tales como mono-olefinas, diolefinas o ambas, ahorro de hidrógeno, y un mayor tiempo de ciclo del catalizador o tiempo de servicio o ambos.

En el presente proceso las impurezas acetilénicas C₄ en una corriente de butadieno mixta en bruto se eliminan completamente o a menos de 30 ppm de acetilenos C₄ combinados (por ejemplo, menos de 20 ppm de VA y 10 ppm de EA) por hidrogenación selectiva con alta recuperación de 1,3-butadieno en esta invención, que hace que la separación de 1,3-butadieno de la corriente mixta sea más sencilla y barata.

10 Los catalizadores se colocan en más zonas de reacción catalítica, que son parte de cualquier dispositivo físico. Los ejemplos de tales dispositivos, en los que ocurren las reacciones químicas relacionadas con esta invención, son uno o cualquier combinación de un reactor de lecho fijo, un reactor de columna de destilación, un reactor de columna de destilación de extracción con disolvente, un reactor de punto de ebullición, un reactor de lecho percolador, un reactor de lecho móvil, un reactor de lecho ebulliente, un reactor fluidizado, un reactor de tanque agitado y similares.

15 La activación del catalizador basado en Ni no sulfurado se realiza a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 121°C (250°F) a aproximadamente 538°C (1000°F) de presión ambiente de hidrógeno a aproximadamente 4137 kPa (600 psi) de presión de hidrógeno durante 1 hora a 40 horas.

20 En las múltiples zonas de reacción catalítica usadas, se usa una combinación de catalizador basado en níquel no sulfurado, un catalizador de Cu-Zn-Ag promovido por Pd y, opcionalmente, un catalizador basado en cobre. La alimentación se hace pasar en primer lugar a través de la zona de reacción catalítica basada en níquel no sulfurado antes de entrar en la segunda zona de reacción catalítica compuesta de cualquier catalizador de baja actividad basado en níquel, o uno o ambos del catalizador de Cu-Zn-Ag promovido por Pd y un catalizador basado en cobre. El hidrógeno se premezcla con una alimentación de hidrocarburo antes de entrar en las zonas de reacción catalítica o se añade a las zonas de reacción catalítica en las múltiples posiciones a lo largo de las zonas de reacción catalítica.

25 La hidrogenación selectiva de compuestos acetilénicos genera calor en las zonas de reacción catalítica que da como resultado puntos calientes o un perfil de temperatura indeseablemente irregular en las zonas de reacción catalítica. La alimentación se hace pasar a través de la(s) zona(s) de reacción catalítica(s) en fase gas, fase líquida o una fase mixta de gas y líquido. La temperatura de la reacción de hidrogenación selectiva en las zonas de reacción catalítica es una de las variables de proceso más importantes. La distinción principal es que el presente proceso que usa el Ni no sulfurado son las menores temperaturas usadas para cualquier reacción en comparación con los procesos que usan otros catalizadores. En general, la temperatura en la zona de reacción catalítica está en un intervalo de aproximadamente 10°C (50°F) a aproximadamente 216°C (420°F), preferiblemente de aproximadamente 13°C (55°F) a aproximadamente 193°C (380°F). Pero la temperatura se determina por los compuestos acetilénicos específicos que se van a hidrogenar, los dienos y/o olefinas que se van a recuperar, el catalizador que se va a usar y la fase física pretendida de los hidrocarburos en una zona de reacción catalítica específica. Para el acetileno C₂ o C₃ en hidrocarburos olefínicos C₂ o C₃ mixtos, que no son parte de la presente invención, la temperatura para la hidrogenación selectiva está en un intervalo de aproximadamente 13°C (55°F) a aproximadamente 193°C (380°F). para los compuestos acetilénicos C₄ en una corriente de butadieno mixta, la temperatura está en un intervalo de aproximadamente 13°C (55°F) a 82°C (180°F). Para los compuestos acetilénicos C₅ en una corriente mixta de hidrocarburos diolefínicos C₅, que no es parte de la presente invención, la temperatura está en un intervalo de aproximadamente 16°C (60°F) a aproximadamente 177°C (350°F). Para hidrocarburos acetilénicos más pesados que los acetilenos C₅ en hidrocarburos más pesados que C₅, que no son parte de la presente invención, la temperatura está en un intervalo de aproximadamente 18°C (65°F) a aproximadamente 204°C (400°F).

35 40 45 La hidrogenación selectiva sobre los catalizadores de Ni no sulfurados descrita en esta invención se lleva a cabo preferiblemente a una baja temperatura de hidrogenación en un intervalo de 10° (50°) a aproximadamente 82°C (180°F), más preferiblemente de aproximadamente 21° a 77°C (de 70° a 170°F) para compuestos acetilénicos C₄ en una corriente de butadieno en bruto. Para obtener una temperatura relativamente uniforme sobre la zona de reacción catalítica, la hidrogenación selectiva se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de destilación catalítica o un reactor de lecho fijo con un sistema de enfriamiento interno tal como un intercambiador de calor o una combinación de estos dos sistemas de reactor.

50 55 60 La concentración de hidrógeno en las zonas de reacción catalítica es otra importante variable del proceso. La concentración de hidrógeno en las zonas de reacción catalítica depende de un número de factores que incluyen la concentración de compuestos acetilénicos en la corriente de alimentación entrante en una zona de reacción específica, el(los) compuesto(s) de acetileno específico(s), la conversión pretendida de acetilenos a través de una zona de reacción catalítica específica, la temperatura de una zona de reacción catalítica específica, la presión de la zona de reacción catalítica, el catalizador en una zona de reacción específica, y el dispositivo físico específico de la zona de reacción catalítica. En general, para los catalizadores que contienen metales del Grupo VIII, la cantidad mínima de hidrógeno no es menor del 25% en moles, preferiblemente 40% en moles, de la concentración de los acetilenos totales en la corriente entrante en una zona de reacción catalítica específica. Pero para los catalizadores

que no contienen metales del Grupo VIII, la cantidad mínima de la concentración de hidrógeno no es menor que 40% en moles, preferiblemente 60% en moles de la concentración de los acetilenos totales en la corriente que entra en una zona de reacción catalítica específica.

5 La presión de las zonas de reacción catalítica está en el intervalo de aproximadamente 69 kPa (10 psig) a aproximadamente 3447 kPa (500 psig), preferiblemente de aproximadamente 207 kPa (30 psig) a 2413 kPa (350 psig). La presión de una zona de reacción catalítica se determina mediante las siguientes especificaciones: el dispositivo físico específico de una zona de reacción catalítica, se use o no un disolvente, la temperatura pretendida de una reacción de hidrogenación selectiva en una zona de reacción catalítica específica, catalizador, y la fase pretendida (gas, líquido o una fase mixta de gas y líquido) de hidrocarburos en la zona de reacción catalítica.

10 El caudal de los hidrocarburos en una zona de reacción específica se determina mediante lo siguiente: la cantidad de catalizador, el dispositivo físico específico de una zona de reacción catalítica, la conversión pretendida de los compuestos acetilénicos a través de la zona de reacción específica, y la concentración de hidrógeno, temperatura y presión en una zona de reacción catalítica específica.

15 Las corrientes de hidrocarburo craqueadas con vapor para la producción de olefinas y dienos que contienen impurezas acetilénicas tales como acetileno, metil acetileno, etil acetileno, vinil acetileno, 2-metil-1-buten-3-ino o fenil acetileno se hacen pasar a través de una serie de dos o tres zonas de reacción catalítica para eliminar las impurezas acetilénicas. Puesto que los objetivos, la concentración de acetilenos, y las composiciones de los catalizadores en cada zona de reacción catalítica son diferentes, la concentración óptima de hidrógeno en cada zona de reacción es diferente. Por lo tanto, la concentración de hidrógeno en cada zona de reacción, por consiguiente, se ajusta añadiendo hidrógeno o retirando hidrógeno hacia/desde la corriente de alimentación entrante a cada zona de
20 reacción catalítica. Asimismo, las variables del proceso (temperatura, presión y caudal de hidrocarburo) pueden ajustarse independientemente para cada zona de reacción catalítica para el mejor rendimiento del catalizador en cada zona de reacción. Un ejemplo de una corriente de alimentación para el presente proceso es una corriente de butadieno C₄ en bruto desde un craqueador de vapor. Opcionalmente, puede usarse una combinación de un
25 catalizador basado en níquel y un catalizador basado en paladio, un catalizador basado en níquel y un catalizador basado en cobre, o un catalizador basado en níquel y un catalizador basado en cobre promovido por paladio en un dispositivo físico dado, donde ocurre la hidrogenación, con o sin ajuste del hidrógeno en cada zona de reacción catalítica. La zona de reacción catalítica única puede estar compuesta de uno, dos o tres catalizadores diferentes. Es importante que la alimentación en bruto pase siempre en primer lugar a través de un lecho de catalizador basado en
30 níquel no sulfurado antes de entrar en otros lechos catalíticos.

Se hace pasar una mezcla de una corriente de butadieno C₄ en bruto de un craqueador de vapor e hidrógeno a través de una única zona de reacción catalítica o una serie de dos o tres zonas de reacción catalítica para eliminar impurezas acetilénicas. Las corrientes de butadieno C₄ en bruto normalmente contienen metil acetileno, etil acetileno, vinil acetileno, propadieno y 1,2-butadieno como impurezas.

35 El catalizador en la primera zona de reacción catalítica está compuesto de Ni no sulfurado u opcionalmente Ni no sulfurado y uno o más de los elementos entre Mo, Re, y Bi soportados sobre un soporte poroso tal como alúmina, sílice y similares. El contenido de Ni preferido en los catalizadores de Ni es de 3 a aproximadamente 75% en peso de catalizador total, preferiblemente de 4 a 60% en peso Ni. El contenido preferido en un catalizador de Ni-Mo es de 5 a 60% en peso para Ni, preferiblemente de 5 a 45% en peso de Ni, y de 1 a 40% en peso para Mo.
40 Alternativamente, el catalizador en la primera zona de reacción catalítica puede estar compuesto de dos catalizadores diferentes de un catalizador de Ni y un catalizador de Ni multi-componente analizado anteriormente. Los dos catalizadores diferentes pueden mezclarse entre sí antes de cargarlos en la primera zona de reacción catalítica o, alternativamente, el catalizador solo de Ni antes que el otro catalizador o viceversa. El efecto de envenenamiento de los compuestos de azufre en la corriente de alimentación sobre los catalizadores en la segunda
45 y tercera zonas de reacción catalítica se neutraliza en esta primera zona de reacción catalítica tanto por conversión a tioéteres orgánicos como por reacción con los catalizadores de Ni. Otros importantes objetivos de la primera zona de reacción catalítica son la conversión parcial de compuestos acetilénicos, especialmente vinil acetileno, en la corriente de alimentación para minimizar la pérdida/migración de Pd (si se usa Pd en un catalizador posterior) y reducir la tasa de acumulación de los materiales carbonosos sobre el(los) catalizador(es) en la(s) siguiente(s)
50 zona(s) de reacción catalítica(s). La recuperación de 1,3-butadieno de la primera zona de reacción catalítica se mantiene preferiblemente por encima del 97% en peso, preferiblemente de aproximadamente 98% en peso. La recuperación de 1,3-butadieno, vinil acetileno o etil acetileno se determina de la siguiente manera:

$$\text{Recuperación de X (\%)} = 100 - (N_F - N_P) * 100/N_F$$

55 N_F = % en peso de X en la corriente de alimentación, N_P = % en peso de X en la corriente de producto; donde X es 1,3-butadieno, vinil acetileno o etil acetileno.

Puesto que el vinil acetileno puede convertirse en 1,3-BD por hidrogenación, la recuperación de 1,3-BD matemáticamente es posible que sea mayor del 100%, lo que significa que la recuperación será mayor del 100%, si no hay hidrogenación de 1,3-BD. La concentración de impurezas acetilénicas combinadas en la corriente de producto desde la primera zona de reacción catalítica basadas en Ni no sulfurado está en un intervalo de

aproximadamente 20 ppm en peso a aproximadamente 5000 ppm en peso, dependiendo de la concentración de impurezas acetilénicas en la corriente de alimentación. Es posible convertir completamente todas las impurezas acetilénicas en la corriente de alimentación haciéndola pasar a través de una única zona de reacción catalítica en presencia de un catalizador basado en níquel únicamente, que no es parte de la presente invención. Pero la pérdida de diversas olefinas tales como 1,3-butadienos, butenos, propileno y etileno debido a la sobre-hidrogenación puede ser demasiado alta para su justificación económica en una operación comercial. Asimismo, la primera zona de reacción catalítica sirve para maximizar la isomerización de propadieno a metil acetileno y de 1,2-butadieno a 1,3-butadieno.

La corriente de producto desde la primera zona de reacción catalítica se hace pasar a través de una segunda zona de reacción catalítica con o sin un ajuste para la concentración óptima de hidrógeno en una condición de proceso óptima. En la corriente de producto desde la segunda zona de reacción catalítica, la concentración de las impurezas acetilénicas C₄ combinadas está en un intervalo de 0 ppm en peso a aproximadamente 350 ppm en peso, dependiendo de las concentraciones de impurezas acetilénicas en la corriente de alimentación original a la primera zona de reacción catalítica y la condición de proceso de la segunda zona de reacción catalítica. La recuperación de 1,3-butadieno a través de la segunda zona de reacción catalítica es mejor que aproximadamente el 98% en peso. El catalizador en la segunda zona de reacción catalítica es uno cualquiera de los catalizadores convencionales basados en paladio o, preferiblemente, un catalizador de cobre mejorado que contiene al menos un componente de metal del Grupo VIII, un componente Ag, Au o mezclas de los mismos sobre un soporte de alúmina que comprende al menos una de las propiedades de diámetro medio de poro mayor que 200 Å o densidad volumétrica aparente de menos de aproximadamente 0,70 g/cm³, tal como un catalizador compuesto de Cu, Zn, y opcionalmente Ag soportado sobre un soporte poroso, tal como alúmina o Cu-Zn-Ag promovido por Pd descrito en el documento U.S. n.º serie 09/827.411, presentado el 04/06/01. Opcionalmente, un catalizador multi-componente de paladio mejorado que comprende Pd, o Pd y otros metales del Grupo 8 y al menos dos metales seleccionados de Ag, Zn o Bi, descritos en el documento U.S. n.º serie 09/977. 666, presentado el 10/15/01, puede usarse en la segunda zona de reacción catalítica. Los contenidos de paladio y níquel en los catalizadores promovidos de cobre son de aproximadamente 20 ppm en peso a 0,3% en peso para Pd y de 0 a 15% en peso para Ni. El contenido de cobre es de aproximadamente 0,4 a 30% en peso. El contenido de plata u oro es 0 a aproximadamente 5% en peso. El contenido de zinc es de 0 a 25% en peso. El uso de cualquier catalizador basado en paladio convencional o catalizador basado en cobre convencional en la segunda o posteriores zonas de reacción catalítica está dentro del alcance de esta invención.

Una tercera zona de reacción catalítica es opcional. La corriente de producto desde la segunda zona de reacción catalítica se hace pasar a través de la tercera zona de reacción catalítica con o sin un ajuste para la concentración óptima de hidrógeno en una condición de proceso óptima. En esta zona de reacción catalítica, las impurezas acetilénicas C₄ restantes se eliminan completamente. Por lo tanto, la corriente de producto desde la tercera zona de reacción catalítica no contiene impurezas acetilénicas C₄ detectables. La recuperación de 1,3-butadieno a través de la tercera zona de reacción catalítica es mayor que aproximadamente el 99% en peso. El catalizador en la tercera zona de reacción catalítica es el catalizador de Cu-Zn-Ag mejorado o el catalizador de Cu-Zn-Ag promovido con Pd como se ha descrito anteriormente u opcionalmente Ni no sulfurado o ambos o un catalizador de cobre convencional como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 4.440.956 y 4.494.906. El contenido de paladio o níquel en el catalizador de cobre promovido en esta tercera zona de reacción catalítica es de 10 ppm en peso a 0,3% en peso de Pd y de 0,1 a aproximadamente 10% en peso de Ni. El contenido de cobre es de aproximadamente 0,3 a 10% en peso. El contenido de plata y oro es de 0% en peso a aproximadamente 1% en peso. El contenido de zinc es de 0 a 10% en peso.

Puede cargarse cualquier combinación de los dos o tres catalizadores en un único reactor en cualquier forma o modo operativo. Pero la alimentación se hace pasar en primer lugar a través de la zona de reacción catalítica basada en Ni no sulfurado. Opcionalmente, las dos primeras zonas de reacción pueden combinarse en un único reactor cargando los dos primeros catalizadores juntos en serie, y opcionalmente un segundo reactor separado puede servir como la tercera zona de reacción catalítica. Otra opción es combinar las dos últimas zonas de reacción en un único reactor cargando los dos últimos catalizadores juntos en serie. Otra opción más es que tres reactores diferentes sirvan como las tres zonas de reacción. La hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas puede realizarse en diversas configuraciones para la zona de reacción. La realización de la reacción en cualquier combinación de modos, tales como reactor de lecho fijo, reactor de destilación catalítica, reactor de destilación catalítica de extracción con disolvente, reactor de punto de ebullición, reactor de lecho móvil, reactor fluidizado, y similares, es una parte de esta invención. Los ejemplos de tales combinaciones son un único lecho fijo, un único reactor de columna de destilación catalítica, un único reactor de destilación extractiva catalítico, tres lechos fijos, dos lechos fijos, un reactor de destilación catalítica para la primera zona de reacción catalítica con uno o dos reactores de lecho fijo para la segunda y tercera zonas de reacción catalítica, uno o dos reactores de lecho fijo con un reactor de columna de destilación catalítica para la última zona de reacción catalítica, un reactor de lecho fijo para la primera zona de reacción con un reactor de columna de destilación catalítica de extracción con disolvente para la segunda zona de reacción.

El rendimiento de cualquier catalizador se deteriora con el tiempo que pasa en la corriente debido a diversas razones. Una de las razones es la lenta acumulación de materiales carbonosos venenosos sobre la superficie del catalizador. Para prolongar el ciclo del catalizador o tiempo de servicio, puede usarse un disolvente para lavar los

polímeros pesados para ralentizar la tasa de acumulación de los materiales carbonosos venenosos sobre el catalizador. Por lo tanto, los polímeros pesados deberían ser solubles, al menos en algún grado, en el disolvente en la condición de hidrogenación selectiva. Los ejemplos de tal disolvente son hidrocarburos parafínicos C₄-C₁₀, ciclohexano, metil ciclohexano, benceno, tolueno, alquil nitrilos, furfural, dimetil acetamida, dimetil formamida, metilpirrolidona, formilmorfolina, y éteres tales como tetrahidrofurano. Opcionalmente, el disolvente puede acumularse en el sistema de destilación catalítica, durante la puesta en marcha de la unidad, reciclando componentes pesados, que normalmente son una pequeña parte de la alimentación y se producen también por oligomerización y polimerización durante la hidrogenación selectiva en los reactores. Se puede hidro-tratar el componente pesado antes de reciclarlo a la parte superior de la columna de destilación catalítica para una eliminación más eficaz de los polímeros pesados en el catalizador. Puede implementarse una operación similar para el sistema de lecho fijo usando un separador para separar los componentes pesados en el efluente del reactor o en la alimentación. El disolvente se alimenta junto con la alimentación a la zona de reacción catalítica para la operación del lecho fijo. Para la operación de destilación catalítica o destilación catalítica extractiva, el disolvente se introduce en una posición apropiada de la mitad superior de la columna. Otro procedimiento operacional alternativo es el lavado ocasional de los catalizadores con disolvente a una temperatura apropiada en un intervalo de 10°C a 399°C (de 50°F a 750°F) a una presión de 0 a 3447 kPa (de 0 a 500 psi), preferiblemente en presencia de hidrógeno.

Los catalizadores útiles en esta invención pueden prepararse depositando los componentes catalíticos sobre soportes tales como alúmina, sílice, carbonos, carbón vegetal, materiales cerámicos, polímeros, y diversos materiales estructurados tales como materiales de relleno para reactores de lecho fijo o columnas de destilación. Preferiblemente, el soporte tiene un área superficial mayor que 40 m²/g para los catalizadores de Ni no sulfurado. Pueden usarse diversas técnicas de deposición tales como impregnación, pulverización, secado por pulverización de una suspensión, deposición en fase vapor y similares. Todas estas técnicas las conocen bien los expertos en la materia. Opcionalmente, los catalizadores pueden ser un material de relleno estructurado fabricado de Ni, Cu, aleación Pd-Cu-Ag, aleación Ni-Pd, aleación Ni-Cu y similares, que pueden colocarse en la zona de reacción de hidrogenación selectiva en cualquier dispositivo físico.

Para depositar los componentes de los catalizadores sobre los soportes conformados, el uso de una o más de las diversas técnicas de deposición impregna los compuestos metálicos, orgánicos o inorgánicos, sobre los soportes conformados tales como esferas, extruidos, comprimidos y similares. Normalmente, las sales inorgánicas depositadas sobre soportes tales como alúmina se descomponen a óxidos metálicos calcinando los productos de impregnación a temperatura elevada en aire. Los óxidos metálicos en el soporte se reducen a metales para activar los catalizadores usando agentes reductores tales como hidrógeno, monóxido de carbono, amoniaco, metanol y similares a una temperatura adecuada. Si los catalizadores necesitan activación a baja temperatura, se usan agentes reductores de baja temperatura tales como hidrazina, alquilos de aluminio, formaldehído y similares. Por ejemplo, el catalizador de Cu-Zn-Ag mejorado descrito en el documento 09/827.411, indicado anteriormente, se prepara por impregnación de una disolución acuosa mixta de sales de nitrato de cobre, zinc y plata sobre una gamma-alúmina adecuadamente conformada en un impregnador rotatorio seguido de secado y calcinación a temperatura elevada. El catalizador promovido por paladio de Cu-Zn-Ag se prepara depositando cobre, zinc, plata y paladio sobre un soporte adecuadamente conformado, tal como alúmina de transición porosa calcinada a alta temperatura.

Otra técnica usada frecuentemente es que los componentes metálicos catalíticos se precipitan desde soluciones mixtas en presencia o ausencia de un material de soporte y los precipitados se lavan con agua limpia, seguido de secado para obtener polvos que se usan para adaptarse a diversas formas usando diversas técnicas tales como extrusión, presión en comprimidos del tamaño apropiado y moldeo. Los materiales conformados normalmente se calcinan a las temperaturas adecuadas. Si se necesitan los catalizadores en forma de pequeñas microesferas para la operación en el reactor fluidizado, se preparan suspensiones a partir de los precipitados. Las suspensiones se secan por pulverización al tamaño de partícula apropiado seguido de calcinación a temperaturas elevadas. Los materiales secados por pulverización pueden conformarse también para producir catalizadores en forma de extruidos o comprimidos. Alternativamente, los catalizadores puede prepararse mediante la técnica de preparación de catalizador descrita en el a patente de Estados Unidos 6.337.300. El catalizador de aleación se prepara eliminando un componente metálico extraíble de un catalizador de aleación conformado.

En los siguientes ejemplos los catalizadores de níquel son de metal no sulfurado en su totalidad.

Ejemplo 1A (Proceso comparativo)

Se usó un catalizador de Pd-Ag de tipo cáscara de huevo comercial (0,2% en peso de Pd y 0,1% en peso de Ag) soportado sobre α -alúmina (G68I obtenida de UCI) para eliminar las impurezas acetilénicas C₄ en una corriente de butadieno craqueado en bruto por hidrogenación selectiva. Se mezclaron 50 gramos del catalizador con 100 ml de bolas de vidrio de 3 mm diámetro y se cargaron en un reactor de lecho fijo inoxidable, de flujo ascendente, montado verticalmente, de 2,5 cm (1 pulgada) de diámetro x 50,8 cm (20 pulgadas) de longitud. El tamaño medio del catalizador es un extruido de 2,5 mm diámetro x 6 mm de longitud. Se instalan dos termopares en cada extremo de la zona catalítica para controlar la temperatura del reactor. El catalizador se activa a 113°C (235°F) haciendo pasar 300 cc por min de gas hidrógeno al 33% en volumen en nitrógeno durante 2,5 horas y después 300 cc por min de hidrógeno a 204°C (400°F) durante 2 horas a una presión de 103 kPa (15 psig). El reactor se enfrió a temperatura

ambiente. La hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas se realizó a 6 ml/min de alimentación de hidrocarburo y a un caudal de 165 sccm/min de hidrógeno al comienzo de la reacción hasta 100 sccm/min hacia el final del ensayo a una presión total en el reactor de 745 kPa (108 psig). La alimentación estaba comprendida por 0,95% en peso de vinil acetileno, 0,14% en peso de etil acetileno y 0,20% en peso de metil acetileno, 72,11% en peso de 1,3-BD, 0,12% en peso de 1,2-BD, 14,61% en peso de butenos y el resto principalmente sustancias inertes. Debido al calor exotérmico de hidrogenación, la temperatura al final del lecho catalítico era mayor que al comienzo del lecho catalítico. Las temperaturas de la hidrogenación eran de 49° a 53°C (de 120° a 128°F) al final del lecho catalítico y de 32°C (90°F) al comienzo del lecho catalítico. El producto de mejor calidad a partir de este experimento contenía 114 ppm de VA y 230 ppm de EA a un recuperación de 1,3-butadieno del 87,3%. El resultado se ilustra en las Figuras 1 y 2.

Ejemplo 1B (que no forma parte de la presente invención)

Se mezclaron cincuenta gramos de HTC-400 (16% en peso de Ni sobre alúmina) obtenido de Sinothix, mezclado con 100 ml de bolas de vidrio de 3 mm de diámetro y se cargaron en un reactor de lecho fijo inoxidable, de flujo ascendente, montado verticalmente (2,5 cm (1 pulgada) de diámetro x 50,8 cm (20 pulgadas) de longitud). El catalizador se obtuvo en forma activada y después se mitigó. El catalizador son extruidos de 1,2 mm de diámetro. Se instalan dos termopares en cada extremo de la zona catalítica para controlar la temperatura del reactor. El catalizador se activó a 113°C (235°F) haciendo pasar 300 cc por min de gas hidrógeno al 33% en volumen en nitrógeno durante 3 horas y después 300 cc por min de hidrógeno a 302°C (575°F) durante 3 horas a 103 kPa (15 psig) de presión. El reactor se enfrió a temperatura ambiente. La hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas en la misma alimentación que la usada en el Ejemplo 1A se realizó a 6 ml/min de alimentación de hidrocarburo y a 100 sccm/min de caudal de hidrógeno al comienzo de la reacción hasta 38 sccm/min hacia el final del ensayo a una presión total en el reactor de 745 kPa (108 psig). La alimentación era la misma alimentación que la usada en el Ejemplo 1A. Debido al calor exotérmico de hidrogenación, la temperatura al final del lecho catalítico era mayor que al comienzo del lecho catalítico. Las temperaturas de la hidrogenación eran de 49°C a 51°C (de 120°F a 124°F) al final del lecho catalítico y de 25°C a 29°C (de 77°F a 84°F) al comienzo del lecho catalítico. El producto de mejor calidad a partir de este experimento contenía 0 ppm para ambos de VA y EA a una recuperación de 1,3-butadieno del 94,9%. El resultado se ilustra en las Figuras 1 y 2.

La comparación de los resultados como se muestra en las Figuras 1 y 2 de los dos experimentos anteriores indica un rendimiento superior del catalizador de Ni no sulfurado con respecto al catalizador basado en paladio.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se demuestra la hidrogenación selectiva de acetilenos C₄ con un sistema de doble reactor en serie. Se cargaron cincuenta gramos de HTC-400 (16% en peso de Ni sobre alúmina) en el primer reactor de lecho fijo y se activaron de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 1B. Se cargan cuarenta gramos del catalizador comercial de Pd-Ag de tipo cáscara de huevo (G681) usado en el Ejemplo 1A en el segundo reactor de lecho fijo (2,5 cm (1 pulgada) de diámetro x 50,8 cm (20 pulgadas) de longitud) después de mezclar con 100 ml de bolas de vidrio de 3 mm de diámetro y se activó de la misma manera que en el Ejemplo 1A. La alimentación fue la misma alimentación usada en el Ejemplo 1A. La hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas en la alimentación se realizó a 6 ml/min de alimentación de hidrocarburo al primer reactor y a un caudal de hidrógeno constante de 42 sccm/min hasta el final de este experimento a una presión total en el reactor de 745 kPa (108 psig). El efluente del reactor desde este primer reactor se alimentó directamente al segundo reactor. Pero el efluente del reactor se mezcló con hidrógeno gas a diversas velocidades desde 100 hasta 50 sccm/min antes de entrar en la zona de reacción catalítica del segundo reactor. La temperatura del primer reactor de hidrogenación era de aproximadamente 49°C (120°F) al final del lecho catalítico y de aproximadamente 29°C (84°F) al comienzo del lecho catalítico. La temperatura del segundo hidrogenación reactor era de aproximadamente 49°C a 52°C (de 120° a 125°F) al final del lecho catalítico y de aproximadamente 29°C (85°F) al comienzo del lecho catalítico. Los productos de reacción del segundo reactor se analizaron para evaluar el rendimiento del sistema de doble reactor. Los resultados se ilustran en las Figuras 3 y 4 y demuestran un rendimiento superior de los sistemas de doble catalizador compuesto por catalizador de Ni y catalizador basado en paladio, respecto al catalizador basado en paladio en solitario en el Ejemplo 1A.

Ejemplo 3 (que no forma parte de la presente invención)

Se cargaron cincuenta gramos de un catalizador de Ni (28% en peso de Ni; KL6564) obtenido de CRI en un reactor de lecho fijo de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 1B. El catalizador se activó a 121°C (250°F) durante 2 horas haciendo pasar una mezcla de 200 sccm/min N₂ y 100 sccm/min N₂ y después a 354°C (670°F) durante 4 horas con 300 sccm/min H₂. El catalizador era un extruido trilobulado de 1,2 mm de diámetro. El área superficial BET del catalizador era de aproximadamente 120 m²/g. La alimentación estaba comprendida de 0,98% en peso de vinil acetileno, 0,12% en peso de etil acetileno y 0,08% en peso de metil acetileno, 72,52% en peso de 1,3-BD, 0,12% en peso de 1,2-BD, 14,04% en peso de butenos y el resto principalmente sustancias inertes. La hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas en la alimentación se realizó a 6 ml/min de alimentación de hidrocarburo y a diversos caudales de hidrógeno desde 100 hasta 40 sccm/min y a una presión total en el reactor de 745 kPa (108 psig). La temperatura del reactor de hidrogenación era de aproximadamente 48°C a 53°C (de 119°F a 127°F) al final del lecho

catalítico y de aproximadamente 32°C a 40°C (de 90°F a 104°F) al comienzo del lecho catalítico. La recuperación de 1,3-butadieno del producto que contenía 5 ppm de VA y 0 ppm de EA fue del 96,0%. Los resultados se ilustran en la Figura 6. El rendimiento de este catalizador es superior al del catalizador basado en Pd en el Ejemplo 1A.

Ejemplo 4

- 5 En este ejemplo, se demuestra la hidrogenación selectiva de acetilenos C₄ con un sistema de doble reactor. Se cargó un catalizador de Ni en el primer reactor de lecho fijo y se cargó un catalizador de Cu-Zn-Ag promovido con Pd en el segundo reactor de lecho fijo.

10 El catalizador de Cu-Zn-Ag promovido con Pd se preparó de acuerdo con la descripción de la invención en el documento con n.º de serie 09/827.411, indicado anteriormente, usando alúmina (con forma esférica de 0,16 cm (1/16") de diámetro) preparado por la técnica de gelificación por goteo de aceite. Las propiedades físicas de la alúmina se resumen en la Tabla 1. La alúmina se calcinó a 1100°C durante 3 horas en aire. Esta alúmina calcinada tenía las siguientes propiedades físicas: un área superficial BET de 67,4 m²/g, un diámetro medio de poro de 36,2 nm (362 Å) y un volumen de poro de 0,701 cc/g de N₂ total. Las densidades volumétricas aparentes de las alúminas antes de la calcinación y después de la calcinación eran de aproximadamente 0,48 g/cc y 0,62 g/cc, respectivamente. Más de aproximadamente un 90% de los poros eran mayores de 10,0 nm (100 Å) de diámetro. La XRD de la alúmina calcinada mostró principalmente theta-alúmina con algo de delta. Esta alúmina calcinada se usa para preparar el catalizador. El catalizador de Cu-Zn-Ag promovido con paladio se preparó usando una técnica de impregnación en dos etapas. La disolución mixta se preparó disolviendo 28,8 g de Cu(NO₃)₂·2,5H₂O, 10 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O y 0,5 g de AgNO₃ en 285 ml de agua. Para la primera impregnación, la disolución mixta de sal se vertió sobre 300 g de alúmina calcinada en un impregnador rotatorio y después se secó a aproximadamente 200°C por soplado de aire caliente. El producto secado se calcinó a 450°C durante 2 horas. La composición metálica calculada sobre el soporte de alúmina basada en los compuestos usados era del 2,5% en peso de Cu, 0,7% en peso de Zn y 0,1% en peso de Ag. Se preparó otra disolución mixta disolviendo 2,275 g de Cu(NO₃)₂·2,5H₂O, 1,895 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O, 0,25 g de AgNO₃ y 6,95 g de disolución de nitrato de paladio (nitrato de paladio al 10% en peso en disolución de ácido nítrico al 10% en peso, adquirida en Aldrich) en 70 ml de agua. Esta disolución mixta se pulverizó sobre el primer producto de impregnación en el impregnador rotatorio usando un atomizador durante un periodo de aproximadamente 15 minutos y después se secó a 200°C durante aproximadamente 1 hora por soplado de aire caliente. El producto se calcinó a 350°C durante 2 horas en aire. La mayor parte de los componentes metálicos de la segunda etapa de impregnación por pulverización se depositaron en una capa fina de aproximadamente 0,04 mm a 0,06 mm. La composición metálica calculada en el producto final basado en los compuestos usados era de 2,72% en peso de Cu, 0,84% en peso de Zn, 0,15% en peso de Ag y 0,10% en peso de Pd.

35 Se cargaron cincuenta gramos del mismo catalizador de Ni (KL6564) del Ejemplo 3 en el primer reactor de lecho fijo como se describe en el Ejemplo 1B y se activó de la misma manera que en el Ejemplo 3, se cargaron cincuenta gramos del catalizador de Cu-Zn-Ag promovido con Pd preparado como se ha descrito anteriormente en el segundo reactor de lecho fijo después de mezclar 100 ml de bolas de vidrio de 3 mm de diámetro y se activó a 121°C (250°F) durante 2 horas haciendo pasar una mezcla de 200 sccm/min N₂ y 100 sccm/min N₂ y después a 354°C (670°C) durante 4 horas con 300 sccm/min H₂. La alimentación estaba comprendida de 1,07% en peso de vinil acetileno, 0,12% en peso de etil acetileno y 0,14% en peso de metil acetileno, 71,89% en peso de 1,3-BD, 0,08% en peso de 1,2-BD, 14,42% en peso de butenos y siendo el resto principalmente sustancias inertes. La hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas en la alimentación se realizó a 6 ml/min de alimentación de hidrocarburo al primer reactor y a un caudal de hidrógeno constante de 40 sccm/min hasta el final de este experimento a una presión total en el reactor de 745 kPa (108 psig). El efluente del reactor desde este primer reactor se alimentó directamente al segundo reactor. Pero el efluente del reactor se mezcló con hidrógeno gas a diversos caudales desde 25 hasta 5 sccm/min antes de entrar en la segunda zona de reacción catalítica. La temperatura del primer reactor de hidrogenación era de aproximadamente 43°C (120°F) al final del lecho catalítico y de aproximadamente 37°C a 48°C (de 99°F a 119°F) al comienzo del lecho catalítico. La temperatura del segundo reactor de hidrogenación era de aproximadamente 46°C a 51°C (de 115°F a 123°F) al final del lecho catalítico y de aproximadamente 27°C a 29°C (de 80°F a 85°F) al comienzo del lecho catalítico. La productos de reacción del segundo reactor se analizaron para evaluar el rendimiento del sistema de doble reactor. La recuperación de 1,3-butadieno del producto que contenía 0 ppm de VA y 16 ppm de EA fue del 97,8%. El resultado se ilustra en la Figura 5 y la Figura 6 para demostrar un resultado de rendimiento superior del sistema de doble catalizador compuesto por el catalizador de Ni y el catalizador de Cu-Zn-Ag promovido por Pd a cualquiera del catalizador basado en paladio en el Ejemplo 1A o el catalizador de Ni en solitario en el Ejemplo 3,

55 Tabla 1

ABD, g/cc	0,48
BET de un solo punto, m ² /g	157,5
BET de múltiples puntos, m ² /g	170,2
Área de mesoporos, m ² /g	170,2

Área de microporos, m ² /g	0
Área superficial de adsorción acumulada, m ² /g	172,6
Volumen de poros total (cc/g) para poros con radio menor que 49,3 nm (493 Å) a P/P ₀ = 0,9801	0,912
Volumen de poros de adsorción acumulada para poros con un radio de 2,0-30,0 nm (20-300 Å)	0,852
Volumen de poros de adsorción acumulada para poros con un radio de 1,75-30,0 nm (17,5-300 Å)	0,930
Diámetro medio de poro, nm (Å)	21,44 (214,4)

Ejemplo 5

5 Se demuestra la hidrogenación selectiva de acetilenos C₄ con un sistema de doble reactor en una serie. Se cargó un catalizador de Ni en el primer reactor de lecho fijo y se cargó un catalizador de Cu-Zn-Ag promovido con paladio en el segundo reactor de lecho fijo.

10 El catalizador de Cu-Zn-Ag promovido con Pd se preparó de acuerdo con el documento de Estados Unidos con n.º de serie 09/827.411 indicado anteriormente. Se usó la misma alúmina calcinada que la usada en el Ejemplo 4 para preparar el catalizador de Cu-Zn-Ag promovido con Pd. El catalizador de Cu-Zn-Ag-Pd se preparó usando una técnica de impregnación en dos etapas. La disolución mixta de sal se preparó disolviendo 28,8 g de Cu(NO₃)₂·2,5H₂O, 10 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O y 0,5 g de AgNO₃ en 285 ml de agua desionizada. La disolución mixta se vertió sobre 300 g de alúmina calcinada en un impregnador rotatorio y después se secó a aproximadamente 200°C por soplado de aire caliente. El producto secado se calcinó a 450°C durante 2 horas. La composición metálica calculada sobre el soporte de alúmina basado en los compuestos usados era de 2,53% en peso de Cu, 0,71% en peso de Zn y 0,10% de Ag. Se preparó una disolución mixta de sal disolviendo 4,55 g de Cu(NO₃)₂·2,5H₂O, 3,79 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O, y 1,47 g de AgNO₃ en 40 g de agua. Se preparó una disolución de nitrato de paladio disolviendo 1,47 g de nitrato de paladio (42,8% de Pd) en 40 g de una disolución acuosa de ácido nítrico al 1% en peso. La disolución mixta y la disolución de nitrato de paladio se mezclaron entre sí. La disolución mixta combinada se pulverizó sobre el primer producto de impregnación en el impregnador rotatorio usando un atomizador durante un periodo de aproximadamente 15 minutos y después se secó a 200°C durante aproximadamente 1 hora por soplado de aire caliente. El producto secado se calcinó a 350°C durante 2 horas en aire. La mayor parte de los componentes metálicos de la segunda etapa de impregnación por pulverización se depositaron en una capa fina de aproximadamente 0,12 mm a 0,16 mm. La composición metálica calculada en el producto final, basándose en los compuestos usados, fue de 2,91% en peso de Cu, 0,97% en peso de Zn, 0,20% de Ag y 0,20% en peso de Pd.

25 Se cargaron cincuenta gramos del mismo catalizador de Ni (KL6564) del Ejemplo 3 en el primer reactor y se activaron de la misma manera que en el Ejemplo 4. Se cargaron cincuenta gramos del catalizador de Cu-Zn-Ag promovido con Pd como se ha descrito anteriormente en el segundo reactor y se activaron a 121°C (250°F) durante 3 horas haciendo pasar una mezcla de 200 sccm/min N₂ y 100 sccm/min N₂ y después a 302°C (575°C) durante 3 horas con 300 sccm/min H₂. La alimentación fue la misma alimentación usada en el Ejemplo 3. La hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas en la alimentación se realizó a 6 ml/min de alimentación de hidrocarburo al primer reactor y a un caudal de hidrógeno constante de 40 sccm/min hasta el final de este experimento a una presión total en el reactor de 745 kPa (108 psig). El efluente del reactor desde este primer reactor se alimentó directamente al segundo reactor. Pero el efluente del reactor se mezcló con hidrógeno gas a diversos caudales desde 24 hasta 6 sccm/min antes de entrar en la zona de reacción catalítica del segundo reactor. La temperatura del primer reactor de hidrogenación era de aproximadamente 49°C (120°F) al final del lecho catalítico y de aproximadamente 24°C a 48°C (de 76°F a 118°F) al comienzo del lecho catalítico. La temperatura del segundo reactor de hidrogenación era de aproximadamente 48°C a 51°C (de 118°F a 124°F) al final del lecho catalítico y de aproximadamente 32°C a 48°C (de 90°F a 118°F) al comienzo del lecho catalítico. La productos de reacción del segundo reactor se analizaron para evaluar el rendimiento del sistema de doble reactor. La recuperación de 1,3-butadieno del producto que contenía 0 ppm de VA y 14 ppm de EA fue del 97,5%. El resultado se ilustra en las Figuras 7 y 8 y demuestra un rendimiento superior del sistema de doble catalizador compuesto de catalizador de Ni y catalizador de Cu-Zn-Ag promovido por Pd en comparación con cualquiera del catalizador basado en paladio en el Ejemplo 1A o el catalizador de Ni en solitario en el Ejemplo 3.

Ejemplo 6 (que no forma parte de la presente invención)

45 Se cargaron cincuenta gramos de un catalizador de Ni (70% en peso de Ni; KL65271) obtenido de CRI en un reactor de lecho fijo de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 1B. El catalizador se activó a 121°C (250°F) durante 3 horas haciendo pasar una mezcla de 200 sccm/min N₂ y 100 sccm/min N₂ y después a 354°C (670°F) durante 5 horas con 300 sccm/min H₂. El catalizador era un extruido trilobulado de 1,2 mm de diámetro. La alimentación fue la misma alimentación usada en el Ejemplo 3. La hidrogenación selectiva de impurezas acetilénicas en la alimentación

5 se realizó a 6 ml/min de alimentación de hidrocarburo y a diversos caudales de hidrógeno desde 105 hasta 80 sccm/min y 745 kPa (108 psig) de presión total en el reactor. La temperatura del reactor de hidrogenación era de aproximadamente 49°C a 51°C (de 120°F a 124°F) al final del lecho catalítico y de aproximadamente 27°C (80°F) al comienzo del lecho catalítico. La recuperación del producto de 1,3-butadieno que contenía 0 ppm de VA y 14 ppm de EA fue del 93,4%. El resultado se ilustra en las Figuras 9 y 10. El rendimiento de este catalizador es superior al del catalizador basado en Pd en el Ejemplo 1A.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la eliminación de compuestos acetilénicos de corrientes de hidrocarburo que comprende:
- 5 poner en contacto una alimentación de butadieno en bruto que contiene una primera concentración de compuestos acetilénicos C_4 y olefinas con un primer catalizador que comprende níquel metálico no sulfurado soportado en presencia de hidrógeno en una primera zona de reacción en condiciones de temperatura y presión y concentración de hidrógeno que favorecen la hidrogenación de los compuestos acetilénicos C_4 para producir una primera fracción de hidrocarburo que tiene una segunda concentración de compuestos acetilénicos C_4 menor que dicha primera concentración;
- 10 poner en contacto la primera fracción de hidrocarburo con un segundo catalizador en presencia de hidrógeno en una segunda zona de reacción para producir una segunda fracción de hidrocarburo que tiene una tercera concentración de compuestos acetilénicos C_4 menor que dicha segunda concentración; y recuperar la segunda fracción de hidrocarburo;
- en el que el segundo catalizador comprende un catalizador basado en níquel de menor actividad o al menos uno de un catalizador basado en Pd y un catalizador basado en Cu.
- 15 2. El proceso según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de níquel metálico no sulfurado está modificado con metales de Mo, Re, Bi o mezclas de los mismos.
3. El proceso según la reivindicación 1, en el que dicho segundo catalizador comprende Ni metálico no sulfurado soportado.
- 20 4. El proceso según la reivindicación 3, en el que dicho segundo catalizador comprende un catalizador de níquel metálico no sulfurado modificado con metales de Mo, Re, Bi o mezclas de los mismos.
5. El proceso según la reivindicación 1, en el que dicho segundo catalizador comprende un catalizador basado en Pd.
6. El proceso según la reivindicación 1, en el que dicho segundo catalizador comprende un catalizador basado en Cu.
- 25 7. El proceso según la reivindicación 5, en el que dicho segundo catalizador comprende un componente de plata.
8. El proceso según la reivindicación 5, en el que dicho segundo catalizador comprende Pd o Pd y otros metales del Grupo VIII y al menos dos metales seleccionado de Ag, Zn o Bi.
9. El proceso según la reivindicación 6, en el que dicho segundo catalizador comprende un catalizador de cobre que contiene al menos un componente de metal del Grupo VIII, un componente de Ag, Au o mezclas de los mismos sobre un soporte de alúmina que comprende al menos una de las propiedades de diámetro medio de poro mayor que 20 nm (200 Å) o densidad volumétrica aparente menor que aproximadamente $0,70 \text{ g/cm}^3$.
- 30 10. El proceso según la reivindicación 9, en el que dicho segundo catalizador comprende cobre, zinc, plata promovido con Pd.
11. El proceso según la reivindicación 5, en el que dicho segundo catalizador comprende un componente de plata.
- 35 12. El proceso según la reivindicación 5, en el que dicho segundo catalizador comprende un componente de oro.
13. El proceso según la reivindicación 1, en el que hidrógeno se premezcla con la alimentación de butadieno en bruto antes de entrar en las zonas de reacción catalítica.
14. El proceso según la reivindicación 1, en el que hidrógeno se añade a las zonas de reacción catalítica en múltiples posiciones a lo largo de las zonas de reacción catalítica.
- 40 15. El proceso según la reivindicación 1, en el que las condiciones de temperatura y presión y la concentración de hidrógeno que favorece la hidrogenación de compuestos acetilénicos C_4 se ajustan por separado para cada zona de reacción.
16. El proceso según la reivindicación 1, en el que la temperatura en la zona de reacción está en el intervalo de 21 a 77°C (de 70 a 170°F).
- 45 17. El proceso según la reivindicación 1, en el que el catalizador de Ni no sulfurado está presente sobre el soporte en cantidades por encima de las necesarias para la hidrogenación selectiva.
18. El proceso según la reivindicación 9, en el que el área superficial de dicho soporte es mayor que $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

19. El proceso según la reivindicación 1, en el que la primera y segunda zonas catalíticas están en un único reactor.
20. El proceso según la reivindicación 1, en el que la primera y segunda zonas catalíticas están en reactores diferentes.
- 5 21. El proceso según la reivindicación 1, que comprende además poner en contacto la segunda fracción de hidrocarburo con un tercer catalizador en presencia de hidrógeno en una tercera zona de reacción para producir una tercera fracción de hidrocarburo que no tiene compuestos acetilénicos C₄ detectables.



















