

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 100**

51 Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2010 PCT/US2010/025038**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.09.2010 WO10101736**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2010 E 10705743 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2403642**

54 Título: **Métodos para usar un catalizador de hidrogenación selectivo**

30 Prioridad:

04.03.2009 US 157491 P

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

04.12.2017

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)**

**10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**CHEUNG, TIN-TACK PETER y
HONG, ZONGXUAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 645 100 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

Métodos para usar un catalizador de hidrogenación selectivo

Antecedentes**Campo técnico**

- 5 La presente descripción se refiere a la producción de hidrocarburos insaturados y más en particular a un catalizador de hidrogenación selectivo y métodos para fabricar y usar el mismo.

Antecedentes

10 Los hidrocarburos insaturados tales como etileno y propileno se emplean con frecuencia como materias primas en la preparación de productos químicos y polímeros de valor añadido. Los hidrocarburos insaturados pueden producirse por pirólisis o craqueo al vapor de hidrocarburos incluyendo hidrocarburos derivados de carbón, hidrocarburos derivados de crudo sintético, naftas, gases de refinería, etano, propano, butano y similares. Los hidrocarburos insaturados producidos de estas maneras normalmente contienen pequeñas proporciones de hidrocarburos altamente insaturados tales como acetilenos y diolefinas que afectan de manera adversa a la producción de posteriores productos químicos y polímeros. Así, para formar un hidrocarburo insaturado producto tal como una monoolefina de grado polímero, la cantidad de acetilenos y diolefinas en la corriente de monoolefina se reduce típicamente. Por ejemplo, en etileno grado polímero, el contenido en acetileno típicamente es menor que aproximadamente 2 ppm.

15 Una técnica comúnmente usada para reducir la cantidad de acetilenos y diolefinas en una corriente de hidrocarburo insaturado, principalmente comprendiendo monoolefinas, implica de manera selectiva hidrogenar los acetilenos y diolefinas a monoolefinas. Este procedimiento es selectivo por que la hidrogenación de la monoolefina y los hidrocarburos altamente insaturados a hidrocarburos saturados se minimiza. Por ejemplo, la hidrogenación de etileno o acetileno a etano se minimiza.

20 Una propuesta al procedimiento de hidrogenación selectiva es el potencial para reacciones fuera de control que conducen a la reducción incontrolable de etileno a etano. Una metodología para minimizar las reacciones fuera de control es aumentar la cantidad de potenciadores de la selectividad en el catalizador de hidrogenación. Así, las preparaciones de catalizador pueden comprender uno o más potenciadores de la selectividad. Los potenciadores de la selectividad son materiales tales como haluros de metal alcalino que aumentan la selectividad del catalizador para la hidrogenación de olefinas altamente insaturadas a olefinas insaturadas. El uso de cantidades adicionales de potenciadores de la selectividad, también denominados cargas aumentadas, puede conducir a selectividad mejorada del catalizador; sin embargo, las cargas aumentadas pueden presentar desventajas tales como actividad disminuida del catalizador. Por lo tanto, existe la necesidad de un catalizador de hidrogenación que presente una selectividad y actividad deseadas.

Sumario

25 También se describe en la presente memoria un método para fabricar un catalizador de hidrogenación selectivo que comprende poner en contacto un soporte con un compuesto que contiene paladio para formar una composición soportada de paladio, poner en contacto la composición soportada de paladio con un compuesto de organofósforo para formar un precursor catalítico y reducir el precursor catalítico para formar el catalizador. La reivindicación 1 proporciona a continuación un método para hidrogenar de manera selectiva hidrocarburos altamente insaturados a una composición enriquecida en hidrocarburo insaturado poniendo en contacto un catalizador soportado que comprende paladio y un compuesto de organofósforo con una alimentación que comprende hidrocarburo altamente insaturado en condiciones adecuadas para hidrogenar al menos una porción de la alimentación de hidrocarburo altamente insaturado para formar la composición enriquecida en hidrocarburo insaturado, en la que el compuesto de organofósforo se representa por la fórmula general $(R)_x(OR')_yP=O$, en la que x e y son números enteros que oscilan de 0 a 3 y x más y es igual a 3, en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos y en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo, con la condición de que cuando x sea 3 e y sea 0, se niega la opción de que sean todos los grupos 3 R hidrógeno.

También se describe en la presente memoria una composición que comprende un catalizador de hidrogenación soportado que comprende paladio y un compuesto de organofósforo, siendo capaz el catalizador de hidrogenación soportado de hidrogenar de manera selectiva hidrocarburos altamente insaturados a hidrocarburos insaturados.

30 Además se describe en la presente memoria un método para hidrogenar de manera selectiva hidrocarburos altamente insaturados a una composición enriquecida en hidrocarburo insaturado que comprende poner en contacto un catalizador soportado que comprende paladio y un compuesto de organofósforo con una alimentación que comprende hidrocarburo altamente insaturado en condiciones adecuadas para hidrogenar al menos una porción de la alimentación de hidrocarburo altamente insaturado para formar la composición enriquecida en hidrocarburo insaturado.

Breve descripción de los dibujos

Para un entendimiento más completo de la presente descripción y las ventajas de la misma, se hace referencia ahora a la siguiente breve descripción, teniendo en cuenta los dibujos adjuntos y la descripción detallada, en la que números de referencia iguales representan partes iguales.

- 5 La Figura 1 representa un diagrama de flujo del procedimiento de una realización de un procedimiento de hidrogenación selectiva.

La Figura 2 es una representación gráfica del porcentaje en peso de etileno en efluente del reactor como una función de la temperatura para la muestra del Ejemplo 1.

Descripción detallada

- 10 Se debería entender al principio que, aunque se proporciona a continuación una implantación ilustrativa de una o más realizaciones, los sistemas y/o métodos descritos pueden implementarse usando cualquier número de técnicas, sea conocida o existente en la actualidad. La descripción no debería estar limitada de ningún modo a las implantaciones ilustrativas, dibujos y técnicas ilustrados a continuación, incluyendo los diseños ejemplares y las implantaciones ilustradas y descritas en la presente memoria, sino que puede modificarse dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas junto con su alcance completo de equivalentes.

En una realización, un método para fabricar un catalizador de hidrogenación selectivo comprende poner en contacto un soporte de catalizador inorgánico con un compuesto que contiene paladio para formar una composición soportada de paladio y poner en contacto la composición soportada de paladio con un compuesto de organofósforo. En la presente memoria, la descripción se centrará en el uso de óxidos de fosfina, fosfatos, fosfinatos y fosfonatos como el compuesto de organofósforo, aunque fosfinas, fosfitos, fosfinitos y fosfonitos también se consideran precursores de compuestos de organofósforo y se describirán con más detalle a continuación en la presente memoria. Según el método de la reivindicación 1 a continuación, el compuesto de organofósforo se representa por la fórmula general $(R)_x(OR')_yP=O$, en la que x e y son números enteros que oscilan de 0 a 3 y x más y es igual a 3, en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos y en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo, con la condición de que cuando x sea 3 e y sea 0, se niega la opción de que sean todos los grupos 3 R hidrógeno. En una realización, el compuesto de organofósforo actúa aumentando la selectividad del catalizador de hidrogenación para la conversión de un hidrocarburo altamente insaturado en un hidrocarburo insaturado. En la presente memoria, dichos catalizadores se denominan catalizadores soportados de organofósforo, de paladio (PPSC, por sus siglas en inglés).

- 30 El PPSC puede usarse para hidrogenar de manera selectiva hidrocarburos altamente insaturados a hidrocarburos insaturados. Como se usa en la presente memoria, se define un hidrocarburo altamente insaturado como un hidrocarburo que contiene un enlace triple, dos dobles enlaces carbono-carbono conjugados o dos dobles enlaces carbono-carbono acumulados. Como se usa en la presente memoria, se define un hidrocarburo insaturado como un hidrocarburo que contiene un doble enlace carbono-carbono aislado. Ejemplos de hidrocarburos altamente insaturados incluyen sin limitación acetileno, metilacetileno y propadieno. Ejemplos de hidrocarburos insaturados incluyen etileno y propileno. También se entiende que el término "catalizador" se refiere al soporte junto con los materiales impregnados en, o sobre, el soporte.

En una realización, el PPSC puede comprender un soporte inorgánico tal como por ejemplo y sin limitación alúminas, sílices, titanias, zirconias, aluminosilicatos (por ejemplo, arcillas, productos cerámicos y/o zeolitas), espinelas (por ejemplo, aluminato de cinc, titanato de cinc y/o aluminato de magnesio) o combinaciones de los mismos. En una realización, el PPSC comprende un soporte de alúmina. En algunas realizaciones, el soporte de alúmina comprende un soporte de alfa (α)-alúmina.

El soporte inorgánico puede presentar una superficie específica de desde aproximadamente 2 a aproximadamente 100 metros cuadrados por gramo (m^2/g), alternativamente de desde aproximadamente 2 m^2/g a aproximadamente 75 m^2/g , alternativamente de desde aproximadamente 3 m^2/g a aproximadamente 50 m^2/g , alternativamente de desde aproximadamente 4 m^2/g a aproximadamente 25 m^2/g , alternativamente de desde aproximadamente 5 m^2/g a aproximadamente 10 m^2/g . La superficie específica del soporte puede determinarse usando cualquier método adecuado. Un ejemplo de un método adecuado incluye el método de Brunauer, Emmett and Teller ("BET"), que mide la cantidad de nitrógeno adsorbido sobre el soporte. Alternativamente, la superficie específica del soporte puede medirse por un método de intrusión de mercurio tal como se describe en ASTM UOP 578-02, titulado "Automated Pore Volume and Pore Size Distribution of Porous Substances by MERCURY Porosimetry," que se incorpora en la presente memoria como referencia en su totalidad.

Las partículas del soporte inorgánico en general tienen un diámetro medio de desde aproximadamente 1 mm a aproximadamente 10 mm, alternativamente de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 6 mm, alternativamente de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 4 mm, alternativamente de aproximadamente 4 mm a aproximadamente 6 mm y pueden presentar cualquier forma adecuada. En una realización, la forma del soporte inorgánico puede ser cilíndrica. En una realización alternativa, la forma del soporte inorgánico puede ser esférica.

En una realización, el soporte inorgánico puede estar presente en una cantidad tal que comprenda el equilibrio del PPSC cuando todos los demás componentes estén representados.

En una realización, el PPSC comprende paladio. El paladio puede añadirse al PPSC poniendo en contacto el soporte inorgánico con un compuesto que contenga paladio para formar una composición soportada de paladio como se describirá con más detalle más adelante en la presente memoria. Ejemplos de compuestos que contienen paladio adecuados incluyen, sin limitación, cloruro de paladio, nitrato de paladio, hexacloropaladato de amonio, tetraclopaladato de amonio, acetato de paladio, bromuro de paladio, yoduro de paladio, nitrato de tetraaminopaladio o combinaciones de los mismos. En una realización, el compuesto que contiene paladio es un componente de una disolución acuosa. Un ejemplo de disolución que contiene paladio adecuada para uso en esta descripción incluye, sin limitación, una disolución que comprende metal paladio.

En una realización, el PPSC puede prepararse usando un compuesto que contiene paladio en una cantidad de desde aproximadamente 0,005 % en peso a aproximadamente 5 % en peso basado en el peso total del PPSC, alternativamente de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 3 % en peso, alternativamente de aproximadamente 0,02 % en peso a aproximadamente 1 % en peso, alternativamente de aproximadamente 0,02 % en peso a aproximadamente 0,04 % en peso, alternativamente de aproximadamente 0,03 % en peso a aproximadamente 0,05 % en peso. La cantidad de paladio incorporada al PPSC puede estar en el intervalo descrito en la presente memoria para la cantidad de compuesto que contiene paladio usado para preparar el PPSC.

En una realización, el PPSC comprende un compuesto de organofósforo. En una realización, el compuesto de organofósforo puede ser representado por la fórmula general de $(R)_x(OR')_yP=O$; en la que x e y son números enteros que oscilan de 0 a 3 y x más y es igual a 3; en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos y en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo. Según el método de la reivindicación 1 a continuación, el compuesto de organofósforo está representado por la fórmula general $(R)_x(OR')_yP=O$, en la que x e y son números enteros que oscilan de 0 a 3 y x más y es igual a 3, en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos y en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo, con la condición de que cuando x sea 3 e y sea 0, se niega la opción de que sean todos los grupos 3 R hidrógeno. En algunas realizaciones, el compuesto de organofósforo puede incluir compuestos tales como óxidos de fosfina, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos o combinaciones de cualquiera de lo anterior. Para los fines de esta solicitud, el término "hidrocarbilo o hidrocarbilos" o "grupo o grupos hidrocarbilo" se usa en la presente memoria de acuerdo con la definición especificada por la IUPAC: como un grupo univalente o grupos derivados por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono de un "hidrocarburo". Un grupo hidrocarbilo puede ser alifático, inclusive grupos acíclicos y cíclicos. Un grupo hidrocarbilo puede incluir anillos, sistemas de anillo, anillos aromáticos y sistemas de anillo aromático. Los grupos hidrocarbilo pueden incluir, como ejemplo, arilo, alquilo, cicloalquilo y combinaciones de estos grupos, entre otros. Los grupos hidrocarbilo pueden ser lineales o ramificados a menos que se especifique de otro modo. Para los fines de esta solicitud, los términos "alquilo" o "cicloalquilo" se refieren a un grupo univalente derivado por eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono de un alcano. Para los fines de esta solicitud, los términos "arilo" o "arileno" se refieren a un grupo univalente derivado por eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono de un anillo arílico.

En una realización, el grupo hidrocarbilo puede tener de 1 a 30 átomos de carbono, alternativamente de 2 a 20 átomos de carbono, alternativamente de 3 a 15 átomos de carbono. En otras realizaciones, el grupo hidrocarbilo puede tener de aproximadamente 6 a aproximadamente 30 átomos de carbono, alternativamente de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, alternativamente de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono.

En general, el grupo alquilo para cualquier característica que requiera un grupo alquilo descrito en la presente memoria puede ser un grupo metilo, etilo, n-propilo (1-propilo), isopropilo (2-propilo), n-butilo (1-butilo), sec-butilo (2-butilo), isobutilo (2-metil-1-propilo), terc-butilo (2-metil-2-propilo), n-pentilo (1-pentilo), 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, terc-pentilo (2-metil-2-butilo), 3-metil-1-butilo, 3-metil-2-butilo, neopentilo (2,2-dimetil-1-propilo), n-hexilo (1-hexilo). Los expertos ordinarios en la materia con la ayuda de esta descripción reconocerán fácilmente qué grupo alquilo representa grupos alquilo primarios, secundarios o terciarios.

No se considera que los compuestos de organofósforo descritos en la presente memoria incluyan fósforo elemental o compuestos de fósforo inorgánico, excepto el que pueda producirse durante la preparación del PPSC descrito en la presente memoria. Los compuestos de fósforo inorgánico incluyen fosfatos monobásicos, dibásicos y tribásicos tales como fosfato tribásico de potasio (K_3PO_4), fosfato tribásico de sodio (Na_3PO_4), fosfato dibásico de potasio (K_2HPO_4), fosfato dibásico de sodio (Na_2HPO_4), fosfato monobásico de potasio (KH_2PO_4), fosfato monobásico de sodio (NaH_2PO_4). Los compuestos de fósforo inorgánico también incluyen el correspondiente ácido fosforoso de sales ya mencionadas. Los compuestos de fósforo inorgánicos también incluyen compuestos de fósforo inorgánico aniónicos que contienen fósforo pentavalente y halógenos. Ejemplos de compuestos de fósforo inorgánico aniónicos incluyen hexafluorofosfato de sodio y potasio.

Un compuesto de organofósforo adecuado para uso en esta descripción puede caracterizarse además por un bajo punto de ebullición, en el que un bajo punto de ebullición se refiere a un punto de ebullición de aproximadamente 100°C. Alternativamente, un compuesto de organofósforo adecuado para uso en esta descripción puede

caracterizarse además por un alto punto de ebullición, en el que un alto punto de ebullición se refiere a un punto de ebullición igual a, o mayor que, aproximadamente 300°C.

5 En una realización, el compuesto de organofósforo comprende un óxido de fosfina que se puede representar por la fórmula general de $(R)_3P=O$; en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos. Según el método de la reivindicación 1 a continuación, se niega la opción de que sean todos los grupos 3 R hidrógeno. Ejemplos de óxidos de fosfina adecuados para uso en esta descripción incluyen, sin limitación, óxido de butildietilfosfina, óxido de butildimetilfosfina, óxido de butildifenilfosfina, óxido de butildipropilfosfina, óxido de decildietilfosfina, óxido de decildimetilfosfina, óxido de decildifenilfosfina, óxido de dibutil(2-metilfenil)fosfina, óxido de dietil(3-metilfenil)fosfina, óxido de etildiocilfosfina, óxido de etildibutilfosfina, óxido de etildimetilfosfina, óxido de etildifenilfosfina, óxido de etildipropilfosfina, óxido de heptildibutilfosfina, óxido de heptildietilfosfina, óxido de heptildimetilfosfina, óxido de heptildipentilfosfina, óxido de heptildifenilfosfina, óxido de hexildibutilfosfina, óxido de hexildietilfosfina, óxido de hexildimetilfosfina, óxido de hexildipentilfosfina, óxido de hexildifenilfosfina, óxido de metilbis(4-metilfenil)fosfina, óxido de metildibutilfosfina, óxido de metildidecilosfina, óxido de metildietilfosfina, óxido de metildifenilfosfina, óxido de metildipropilfosfina, óxido de octildimetilfosfina, óxido de octildifenilfosfina, óxido de pentildibutilfosfina, óxido de pentildietilfosfina, óxido de pentildimetilfosfina, óxido de pentildifenilfosfina, óxido de fenildibutilfosfina, óxido de fenildietilfosfina, óxido de fenildimetilfosfina, óxido de fenildipropilfosfina, óxido de propildibutilfosfina, óxido de propildimetilfosfina, óxido de propildifenilfosfina, óxido de tris(2,6-dimetilfenil)fosfina, óxido de tris(2-metilfenil)fosfina, óxido de tris(4-metilfenil)fosfina, óxido de tris[4-(1,1-dimetiletil)fenil]fosfina, óxido de (1-metiletil)difenilfosfina, óxido de 4-(difenilmetil)fenil]difenilfosfina, óxido de bis(2-metilfenil)(2-metilpropil)fosfina o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los óxidos de fosfina adecuados para uso en esta descripción incluyen, sin limitación, óxido de tributilfosfina, óxido de trietilfosfina, óxido de triheptilfosfina, óxido de trimetilfosfina, óxido de trioctilfosfina, óxido de tripentilfosfina, óxido de tripropilfosfina, óxido de trifenilfosfina o combinaciones de los mismos.

25 En una realización, el compuesto de organofósforo comprende un fosfato orgánico que se puede representar por la fórmula general de $(OR')_3P=O$; en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo. Ejemplos de fosfatos adecuados para uso en esta descripción incluyen, sin limitación, fosfato de (1-metiletil)difenilo, fosfato de 2-etilfenildifenilo, fosfato de 4-(difenilmetil)fenil]difenilo, fosfato de bis(2-metilfenil)(2-metilpropilo), fosfato de butildietilo, fosfato de butildimetilo, fosfato de butildifenilo, fosfato de butildipropilo, fosfato de crecildifenilo, fosfato de decildietilo, fosfato de decildimetilo, fosfato de decildifenilo, fosfato de dibutil(2-metilfenilo), fosfato de dietil(3-metilfenilo), fosfato de etildibutilo, fosfato de etildimetilo, fosfato de etildiocilo, fosfato de etildifenilo, fosfato de etildipropilo, fosfato de heptildibutilo, fosfato de heptildietilo, fosfato de heptildimetilo, fosfato de heptildipentilo, fosfato de heptildifenilo, fosfato de hexildibutilo, fosfato de hexildietilo, fosfato de hexildimetilo, fosfato de hexildipentilo, fosfato de hexildifenilo, fosfato de metilbis(4-metilfenilo), fosfato de metildibutilo, fosfato de metildidecilo, fosfato de metildietilo, fosfato de metildifenilo, fosfato de metildipropilo, fosfato de octildimetilo, fosfato de octildifenilo, fosfato de pentildibutilo, fosfato de pentildietilo, fosfato de pentildimetilo, fosfato de pentildifenilo, fosfato de fenildibutilo, fosfato de fenildietilo, fosfato de fenildimetilo, fosfato de fenildipropilo, fosfato de propildibutilo, fosfato de propildimetilo, fosfato de propildifenilo, fosfato de tri(2,3-dicloropropilo), fosfato de tri(2,6-dimetilfenilo), fosfato de tri(2-cloroetilo), fosfato de tri(nonilfenilo), fosfato de tris(2,6-dimetilfenilo), fosfato de tris(2-metilfenilo), fosfato de tris(4-metilfenilo), fosfato de tris[4-(1,1-dimetiletil)fenilo] o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los fosfatos adecuados para uso en esta descripción incluyen, sin limitación, fosfato de tributilo, fosfato de tricresilo, fosfato de triciclohexilo, fosfato de tridecilo, fosfato de trietilo, fosfato de triheptilo, fosfato de triisopropilo, fosfato de trimetilo, fosfato de trioctadecilo, fosfato de trioctilo, fosfato de tripentilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tripropilo, fosfato de trixililo o combinaciones de los mismos.

45 En una realización, el compuesto de organofósforo comprende un fosfinato, que se puede representar por la fórmula general de $(R)_2(OR')P=O$; en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos y en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo. Ejemplos de fosfinatos adecuados para uso en esta descripción incluyen, sin limitación, butilfosfinato de butilo, dibutilfosfinato de butilo, dietilfosfinato de butilo, difenilfosfinato de butilo, dipropilfosfinato de butilo, etilfosfinato de butilo, heptilfosfinato de butilo, hexilfosfinato de butilo, pentilfosfinato de butilo, fenilfosfinato de butilo, propilfosfinato de butilo, pentilfosfinato de decilo, butilpentilfosfinato de butilo, butilfosfinato de etilo, decilfosfinato de etilo, dibutilfosfinato de etilo, dietilfosfinato de etilo, dimetilfosfinato de etilo, difenilfosfinato de etilo, dipropilfosfinato de etilo, etilfosfinato de etilo, heptilfosfinato de etilo, hexilfosfinato de etilo, octilfosfinato de etilo, pentilfosfinato de etilo, fenilfosfinato de etilo, propilfosfinato de etilo, dibutilfosfinatos de heptilo, pentilfosfinato de heptilo, fosfinato de heptilo, dibutilfosfinato de hexilo, pentilfosfinato de hexilo, difenilfosfinato de isopropilo, butilfosfinato de metilo, decilfosfinato de metilo, dibutilfosfinato de metilo, dietilfosfinato de metilo, dimetilfosfinato de metilo, difenilfosfinatos de metilo, dipropilfosfinato de metilo, etilfosfinato de metilo, heptilfosfinato de metilo, hexilfosfinato de metilo, octilfosfinato de metilo, pentilfosfinato de metilo, fenilfosfinato de metilo, propilfosfinato de metilo, pentilfosfinato de octilo, fosfinato de octilo, dibutilfosfinato de pentilo, fosfinato de pentilo, butilfosfinato de fenilo, decilfosfinato de fenilo, dibutilfosfinato de fenilo, dietilfosfinato de fenilo, dietilfosfinato de fenilo, dimetilfosfinato de fenilo, difenilfosfinato de fenilo, difenilfosfinato de fenilo, difenilfosfinato de fenilo, dipropilfosfinato de fenilo, etilfosfinato de fenilo, heptilfosfinato de fenilo, hexilfosfinato de fenilo, octilfosfinato de fenilo, pentilfosfinato de fenilo, pentilfosfinato de fenilo, fenilfosfinato de fenilo, propilfosfinato de fenilo, fosfinato de fenilo, difenilfosfinato de propilo o combinaciones de los mismos.

En una realización, el compuesto de organofósforo comprende un fosfonato, que se puede representar por la fórmula general de $(R)(OR')_2P=O$; en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos y en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo. Ejemplos de fosfonatos adecuados para uso en esta descripción incluyen, sin limitación, fosfonato de (1-metiletil)difenilo, fosfonato de 2-etilfenildifenilo, fosfonato de 4-(difenilmetil)fenil]difenilo, fosfonato de bis(2-metilfenil)(2-metilpropilo), fosfonato de butildietilo, fosfonato de butildimetilo, fosfonato de butildifenilo, fosfonato de butildipropilo, fosfonato de crecildifenilo, fosfonato de decildietilo, fosfonato de decildimetilo, fosfonato de decildifenilo, fosfonato de dibutil(2-metilfenilo), fosfonato de dietil(3-metilfenilo), fosfonato de etildibutilo, fosfonato de etildimetilo, fosfonato de etildiocilo, fosfonato de etildifenilo, fosfonato de etildipropilo, fosfonato de heptildibutilo, fosfonato de heptildietilo, fosfonato de heptildimetilo, fosfonato de heptildipentilo, fosfonato de heptildifenilo, fosfonato de hexildibutilo, fosfonato de hexildietilo, fosfonato de hexildimetilo, fosfonato de hexildipentilo, fosfonato de hexildifenilo, fosfonato de metilbis(4-metilfenilo), fosfonato de metildibutilo, fosfonato de metildidecilo, fosfonato de metildietilo, fosfonato de metildifenilo, fosfonato de metildipropilo, fosfonato de octildimetilo, fosfonato de octildifenilo, fosfonato de pentildibutilo, fosfonato de pentildietilo, fosfonato de fenildimetilo, fosfonato de fenildipropilo, fosfonato de propildibutilo, fosfonato de propildimetilo, fosfonato de propildifenilo, fosfonato de tri(2,3-dicloropropilo), fosfonato de tri(2,6-dimetilfenilo), fosfonato de tri(2-cloroetilo), fosfonato de tri(nonilfenilo), fosfonato de tris(2,6-dimetilfenilo), fosfonato de tris(2-metilfenilo), fosfonato de tris(4-metilfenilo), fosfonato de tris[4-(1,1-dimeteiletil)fenilo] o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los fosfonatos adecuados para uso en esta descripción incluyen, sin limitación, fosfonato de tributilo, fosfonato de tricresilo, fosfonato de triciclohexilo, fosfonato de tridecilo, fosfonato de trietilo, fosfonato de triheptilo, fosfonato de triisopropilo, fosfonato de trimetilo, fosfonato de trioctadecilo, fosfonato de triocilo, fosfonato de tripentilo, fosfonato de trifenilo, fosfonato de tripropilo, fosfonato de trixililo o combinaciones de los mismos.

En una realización, el PPSC comprende un precursor para el compuesto de organofósforo. El precursor de compuesto de organofósforo puede comprender cualquier material que pueda convertirse en el compuesto de organofósforo que active el PPSC en las condiciones en que se exponga el catalizador de hidrogenación y que sea compatible con los otros componentes del PPSC. En una realización, el precursor de compuesto de organofósforo puede ser representado por la fórmula general de $(R)_x(OR')_yP$; en la que x e y son números enteros que oscilan de 0 a 3 y x más y es igual a 3; en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos y en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo. El precursor de compuesto de organofósforo puede incluir, sin limitación, fosfinas, fosfitos, fosfinitas, fosfonitas o combinaciones de los mismos. En una realización, el precursor de compuesto de organofósforo comprende una fosfina que puede formar un óxido de fosfina cuando se expone a un agente oxidante y/o temperaturas mayores que aproximadamente 20°C. En una realización, el precursor de compuesto de organofósforo comprende un fosfito que puede formar un fosfato cuando se expone a un agente oxidante y/o temperaturas mayores que aproximadamente 20°C. En una realización, el precursor de compuesto de organofósforo comprende un fosfinito que puede formar un fosfinato cuando se expone a agente oxidante y/o temperaturas mayores que aproximadamente 20°C. En una realización, el precursor de compuesto de organofósforo comprende un fosfonito que puede formar un fosfonato cuando se expone a aire y/o temperaturas mayores que aproximadamente 20°C.

En una realización, el compuesto de organofósforo comprende fosfinas, que se pueden representar por la fórmula general de $(R)_3P$; en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos. Ejemplos de fosfinas adecuados para uso como precursores de óxido de fosfina en esta descripción incluyen, sin limitación, (1-metiletil)difenilfosfina, 2-etilfenildifenilfosfina, 4-(difenilmetil)fenil]difenilfosfina, bis(2-metilfenil)(2-metilpropil)fosfina, butildietilfosfina, butildimetilfosfina, butildifenilfosfina, butildipropilfosfina, crecildifenilfosfina, ciclohexildifenilfosfina, decildietilfosfina, decildimetilfosfina, decildifenilfosfina, dibutil(2-metilfenil)fosfina, dicitlohexilfenilfosfina, dietil(3-metilfenil)fosfina, etildibutilfosfina, etildimetilfosfina, etildiocilfosfina, etildifenilfosfina, etildipropilfosfina, heptildibutilfosfina, heptildietilfosfina, heptildimetilfosfina, heptildiocilfosfina, heptildifenilfosfina, hexildibutilfosfina, hexildietilfosfina, hexildimetilfosfina, hexildipentilfosfina, hexildifenilfosfina, metilbis(4-metilfenil)fosfina, metildibutilfosfina, metildidecilfosfina, metildietilfosfina, metildifenilfosfina, metildipropilfosfina, octildimetilfosfina, octildifenilfosfina, pentildibutilfosfina, pentildietilfosfina, pentildimetilfosfina, pentildifenilfosfina, fenildibutilfosfina, fenildietilfosfina, fenildimetilfosfina, fenildipropilfosfina, propildibutilfosfina, propildimetilfosfina, propildifenilfosfina, tri(2,3-dicloropropil)fosfina, tri(2,6-dimetilfenil)fosfina, tri(2-cloroetil)fosfina, tri(nonilfenil)fosfina, tris(2,6-dimetilfenil)fosfina, tris(2-metilfenil)fosfina, tris(4-metilfenil)fosfina, tris(metoxifenil)fosfina, tris[4-(1,1-dimeteiletil)fenil]fosfina o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, las fosfinas adecuadas para uso en esta descripción incluyen, sin limitación, tributilfosfina, tricresilfosfina, triciclohexilfosfina, tridecilfosfina, trietilfosfina, triheptilfosfina, triisopropilfosfina, trimetilfosfina, trioctadecilfosfina, triocilfosfina, tripentilfosfina, trifenilfosfina, tripropilfosfina, tri-t-butilfosfina, tritolilfosfina, trixililfosfina o combinaciones de los mismos.

En una realización, el compuesto de organofósforo comprende fosfitos, que se pueden representar por la fórmula general de $(OR')_3P$; en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo. Ejemplos de fosfitos adecuados para uso como precursores de fosfato en esta descripción incluyen, sin limitación, fosfito de (1-metiletil)difenilo, fosfito de 2-etilfenildifenilo, fosfito de 4-(difenilmetil)fenil]difenilo, fosfito de bis(2-metilfenil)(2-metilpropilo), fosfito de butildietilo, fosfito de butildimetilo, fosfito de butildifenilo, fosfito de butildipropilo, fosfito de crecildifenilo, fosfito de ciclohexildifenilo, fosfito de decildietilo, fosfito de decildimetilo, fosfito de decildifenilo, fosfito de dibutil(2-metilfenilo), fosfito de dicitlohexilfenilo, fosfito de dietil(3-metilfenilo), fosfito de etildibutilo, fosfito de etildimetilo, fosfito de

5 etildiocilo, fosfito de etildifenilo, fosfito de etildipropilo, fosfito de heptildibutilo, fosfito de heptildietilo, fosfito de heptildimetilo, fosfito de heptildipentilo, fosfito de heptildifenilo, fosfito de hexildibutilo, fosfito de hexildietilo, fosfito de hexildimetilo, fosfito de hexildipentilo, fosfito de hexildifenilo, fosfito de metilbis(4-metil-fenilo), fosfito de metildibutilo, fosfito de metildidecilo, fosfito de metildietilo, fosfito de metildifenilo, fosfito de metildipropilo, fosfito de octildimetilo, fosfito de octildifenilo, fosfito de pentildibutilo, fosfito de pentildietilo, fosfito de pentildimetilo, fosfito de pentildifenilo, fosfito de fenildibutilo, fosfito de fenildietilo, fosfito de fenildimetilo, fosfito de fenildipropilo, fosfito de propildibutilo, fosfito de propildimetilo, fosfito de propildifenilo, fosfito de tri(2-cloroetilo), fosfito de tri(nonilfenilo), fosfito de tris(2,3-dicloropropilo), fosfito de tris(2,6-dimetilfenilo), fosfito de tris(2-metilfenilo), fosfito de tris(4-metilfenilo), fosfito de tris(metoxifenilo), fosfito de tris[4-(1,1-dimeteil)fenilo], fosfito de tri-t-butilo o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los fosfitos adecuados para uso en esta descripción incluyen, sin limitación, fosfito de tributilo, fosfito de tricresilo, fosfito de triciclohexilo, fosfito de tridecilo, fosfito de trietilo, fosfito de triheptilo, fosfito de triisopropilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trioctadecilo, fosfito de triocilo, fosfito de tripentilo, fosfito de trifenilo, fosfito de tripropilo, fosfito de tritolilo, fosfito de trixililo o combinaciones de los mismos.

15 En una realización, el compuesto de organofósforo comprende fosfinitos, que se pueden representar por la fórmula general de $(R)_2(OR')_1P$; en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos y en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo. Ejemplos de fosfinitos adecuados para uso como precursores de fosfato en esta descripción incluyen, sin limitación, fosfinito de (1-meteil)difenoilo, fosfinito de 2-etilfenildifenoilo, fosfinito de 4-(difenoilmetil)fenil]difenoilo, fosfinito de bis(2-metilfenil)(2-metilpropilo), fosfinito de butildietilo, fosfinito de butildimetilo, fosfinito de butildifenoilo, fosfinito de butildipropilo, fosfinito de crecildifenoilo, fosfinito de ciclohexildifenoilo, fosfinito de decildietilo, fosfinito de decildimetilo, fosfinito de decildifenoilo, fosfinito de dibutil(2-metil-fenilo), fosfinito de diciclohexilfenilo, fosfinito de dietil(3-metilfenilo), fosfinito de etildibutilo, fosfinito de etildimetilo, fosfinito de etildiocilo, fosfinito de etildifenoilo, fosfinito de etildipropilo, fosfinito de heptildibutilo, fosfinito de heptildietilo, fosfinito de heptildimetilo, fosfinito de heptildipentilo, fosfinito de heptildifenoilo, fosfinito de hexildibutilo, fosfinito de hexildietilo, fosfinito de hexildimetilo, fosfinito de hexildipentilo, fosfinito de hexildifenoilo, fosfinito de metilbis(4-metilfenilo), fosfinito de metildibutilo, fosfinito de metildidecilo, fosfinito de metildietilo, fosfinito de metildifenoilo, fosfinito de metildipropilo, fosfinito de octildimetilo, fosfinito de octildifenoilo, fosfinito de pentildibutilo, fosfinito de pentildietilo, fosfinito de pentildimetilo, fosfinito de pentildifenoilo, fosfinito de fenildibutilo, fosfinito de fenildietilo, fosfinito de fenildimetilo, fosfinito de fenildipropilo, fosfinito de propildibutilo, fosfinito de propildimetilo, fosfinito de propildifenoilo, fosfinito de tri(2-cloroetilo), fosfinito de tri(nonilfenilo), fosfinito de tris(2,3-dicloropropilo), fosfinito de tris(2,6-dimetilfenilo), fosfinito de tris(2-metilfenilo), fosfinito de tris(4-metilfenilo), fosfinito de tris(metoxifenilo), fosfinito de tris[4-(1,1-dimeteil)fenilo], fosfinito de tri-t-butilo o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los fosfinitos adecuados para uso en esta descripción incluyen, sin limitación, fosfinito de tributilo, fosfinito de tricresilo, fosfinito de triciclohexilo, fosfinito de tridecilo, fosfinito de trietilo, fosfinito de triheptilo, fosfinito de triisopropilo, fosfinito de trimetilo, fosfinito de trioctadecilo, fosfinito de triocilo, fosfinito de tripentilo, fosfinito de trifenilo, fosfinito de tripropilo, fosfinito de tritolilo, fosfinito de trixililo o combinaciones de los mismos.

40 En una realización, el compuesto de organofósforo comprende fosfonitos, que se pueden representar por la fórmula general de $(R)_1(OR')_2P$; en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos y en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo. Ejemplos de fosfonitos adecuados para uso como precursores de fosfato en esta descripción incluyen, sin limitación, fosfonito de (1-meteil)difenoilo, fosfonito de 2-etilfenildifenoilo, fosfonito de 4-(difenoilmetil)fenil]difenoilo, fosfonito de bis(2-metilfenil)(2-metilpropilo), fosfonito de butildietilo, fosfonito de butildimetilo, fosfonito de butildifenoilo, fosfonito de butildipropilo, fosfonito de crecildifenoilo, fosfonito de ciclohexildifenoilo, fosfonito de decildietilo, fosfonito de decildimetilo, fosfonito de decildifenoilo, fosfonito de dibutil(2-metilfenilo), fosfonito de diciclohexilfenilo, fosfonito de dietil(3-metilfenilo), fosfonito de etildibutilo, fosfonito de etildimetilo, fosfonito de etildiocilo, fosfonito de etildifenoilo, fosfonito de etildipropilo, fosfonito de heptildibutilo, fosfonito de heptildietilo, fosfonito de heptildimetilo, fosfonito de heptildipentilo, fosfonito de heptildifenoilo, fosfonito de hexildibutilo, fosfonito de hexildietilo, fosfonito de hexildimetilo, fosfonito de hexildipentilo, fosfonito de hexildifenoilo, fosfonito de metilbis(4-metilfenilo), fosfonito de metildibutilo, fosfonito de metildidecilo, fosfonito de metildietilo, fosfonito de metildifenoilo, fosfonito de metildipropilo, fosfonito de octildimetilo, fosfonito de octildifenoilo, fosfonito de pentildibutilo, fosfonito de pentildietilo, fosfonito de pentildimetilo, fosfonito de pentildifenoilo, fosfonito de fenildibutilo, fosfonito de fenildietilo, fosfonito de fenildimetilo, fosfonito de fenildipropilo, fosfonito de propildibutilo, fosfonito de propildimetilo, fosfonito de propildifenoilo, fosfonito de tri(2-cloroetilo), fosfonito de tri(nonilfenilo), fosfonito de tris(2,3-dicloropropilo), fosfonito de tris(2,6-dimetilfenilo), fosfonito de tris(2-metilfenilo), fosfonito de tris(4-metilfenilo), fosfonito de tris(metoxifenilo), fosfonito de tris[4-(1,1-dimeteil)fenilo], fosfonito de tri-t-butilo o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los fosfonitos adecuados para uso en esta descripción incluyen, sin limitación, fosfonito de tributilo, fosfonito de tricresilo, fosfonito de triciclohexilo, fosfonito de tridecilo, fosfonito de trietilo, fosfonito de triheptilo, fosfonito de triisopropilo, fosfonito de trimetilo, fosfonito de trioctadecilo, fosfonito de triocilo, fosfonito de tripentilo, fosfonito de trifenilo, fosfonito de tripropilo, fosfonito de tritolilo, fosfonito de trixililo o combinaciones de los mismos. En una realización, el compuesto de organofósforo y/o precursor de compuesto de organofósforo puede estar presente en la mezcla para la preparación del PPSC en una cantidad de desde aproximadamente 0,005 % en peso a aproximadamente 5 % en peso basado en el peso de fósforo para el peso total del PPSC, alternativamente de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 1 % en peso, alternativamente de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 0,5 % en peso. La cantidad de compuesto de organofósforo y/o fósforo incorporada al PPSC puede estar en el intervalo descrito en la presente memoria para la cantidad de compuesto de organofósforo y/o precursor usado para preparar el PPSC.

En una realización, el PPSC puede comprender además uno o más potenciadores de la selectividad. Los potenciadores de la selectividad adecuados incluyen, pero no se limitan a, metales del Grupo 1B, compuestos de metales del Grupo 1B, compuestos de plata, flúor, compuestos de flúor, azufre, compuestos de azufre, metales alcalinos, compuestos de metales alcalinos, yodo, compuestos de yodo o combinaciones de los mismos. En una realización, el PPSC comprende uno o más potenciadores de la selectividad que pueden estar presentes en total en la mezcla para la preparación del PPSC en una cantidad de desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 % en peso basado en el peso total del PPSC, alternativamente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 % en peso, alternativamente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2 % en peso. La cantidad de potenciador de la selectividad incorporada al PPSC puede estar en el intervalo descrito en la presente memoria para la cantidad de potenciador de la selectividad usada para preparar el PPSC.

En una realización, el potenciador de la selectividad comprende plata (Ag), compuestos de plata o combinaciones de los mismos. Ejemplos de compuestos de plata adecuados incluyen, sin limitación, nitrato de plata, acetato de plata, bromuro de plata, cloruro de plata, yoduro de plata, fluoruro de plata o combinaciones de los mismos. En una realización, el potenciador de la selectividad comprende nitrato de plata. El PPSC puede prepararse usando nitrato de plata en una cantidad de desde aproximadamente 0,005 % en peso a aproximadamente 5 % en peso de plata basado en el peso total del PPSC, alternativamente de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 1 % en peso de plata, alternativamente de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 0,5 % en peso. La cantidad de plata incorporada al PPSC puede estar en el intervalo descrito en la presente memoria para la cantidad de nitrato de plata usado para preparar el PPSC.

En una realización, el potenciador de la selectividad comprende metales alcalinos, compuestos de metal alcalino o combinaciones de los mismos. Ejemplos de compuestos de metal alcalino adecuados incluyen, sin limitación, metal alcalino elemental, haluros de metal alcalino (por ejemplo, fluoruro de metal alcalino, cloruro de metal alcalino, bromuro de metal alcalino, yoduro de metal alcalino), óxidos de metal alcalino, carbonato de metal alcalino, sulfato de metal alcalino, fosfato de metal alcalino, borato de metal alcalino o combinaciones de los mismos. En una realización, el potenciador de la selectividad comprende fluoruro de potasio (KF). En otra realización, el PPSC se prepara usando un compuesto de metal alcalino en una cantidad de desde aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 5 % en peso basado en el peso total del PPSC, alternativamente de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 2 % en peso, alternativamente de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 1 % en peso. La cantidad de metal alcalino incorporada al PPSC puede estar en el intervalo descrito en la presente memoria para la cantidad de compuesto de metal alcalino usado para preparar el PPSC.

En una realización, un método para preparar un PPSC puede iniciarse con la puesta en contacto de un soporte inorgánico con un compuesto que contiene paladio para formar una composición soportada de paladio. La puesta en contacto puede ser llevada a cabo usando cualquier técnica adecuada. Por ejemplo, el soporte inorgánico puede ponerse en contacto con el compuesto que contiene paladio por impregnación de humedad incipiente del soporte con una disolución que contiene paladio. En dichas realizaciones, la composición soportada de paladio resultante puede presentar más de aproximadamente 90 % en peso, alternativamente de aproximadamente 92 % en peso a aproximadamente 98 % en peso, alternativamente de aproximadamente 94 % en peso a aproximadamente 96 % del paladio concentrado cerca de la periferia de la composición soportada de paladio, en cuanto a formar una envoltura de paladio.

La envoltura de paladio puede ser cualquier espesor siempre que dicho espesor pueda fomentar los procedimientos de hidrogenación descritos en la presente memoria. En general, el espesor de la envoltura de paladio puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 3.000 micrómetros, alternativamente de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 2.000 micrómetros, alternativamente de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 1.000 micrómetros, alternativamente de aproximadamente 50 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros. Ejemplos de tales métodos se describen además con más detalle en las Patentes de EE. UU. N° 4.404.124 y 4.484.015, cada una de los cuales se incorpora como referencia en la presente memoria en su totalidad.

Cualquier método adecuado puede usarse para determinar la concentración del paladio en la envoltura de la composición soportada de paladio y/o el espesor de la envoltura. Por ejemplo, un método implica liberar una muestra representativa de las partículas de la composición soportada de paladio y tratar las partículas de composición soportada de paladio con una disolución alcohólica diluida de N,N-dimetil-para-nitrosoanilina. La disolución de tratamiento reacciona con el paladio para proporcionar un color rojo que puede usarse para evaluar la distribución del paladio. Otra técnica más para medir la concentración del paladio en la envoltura de la composición soportada de paladio implica liberar una muestra representativa de las partículas de catalizador, seguido por tratar las partículas como un agente reductor tal como hidrógeno para cambiar el color de la envoltura y evaluar de ese modo la distribución del paladio. Alternativamente, el espesor de la envoltura de paladio puede determinarse usando el método de microsonda electrónica.

La composición soportada de paladio formada poniendo en contacto el soporte inorgánico con la disolución que contiene paladio opcionalmente puede secarse a una temperatura de desde aproximadamente 15°C a aproximadamente 150°C, alternativamente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C, alternativamente de aproximadamente 60°C a aproximadamente 100°C y durante un periodo de desde aproximadamente 0,1 hora a

aproximadamente 100 horas, alternativamente de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 20 horas, alternativamente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas. Alternativamente, la composición soportada de paladio puede ser calcinada. Esta etapa de calcinación puede llevarse a cabo a temperaturas hasta aproximadamente 850°C, alternativamente de desde aproximadamente 150°C a aproximadamente 700°C, alternativamente de aproximadamente 150°C a aproximadamente 600°C, alternativamente de aproximadamente 150°C a aproximadamente 500°C y durante un periodo de desde aproximadamente 0,2 horas a aproximadamente 20 horas, alternativamente de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 20 horas, alternativamente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas.

En una realización, un método para preparar un PPSC comprende además poner en contacto la composición soportada de paladio con un compuesto de organofósforo del tipo descrito en la presente memoria (por ejemplo, óxido de fosfina, fosfato, un precursor de compuesto de organofósforo tal como un fosfato o una fosfina). La puesta en contacto puede ser llevada a cabo de cualquier manera adecuada que proporcione un catalizador de hidrogenación selectivo que satisfaga los parámetros descritos en la presente memoria tales como, por ejemplo, por impregnación de humedad incipiente. Brevemente, el compuesto de organofósforo puede comprender óxido de fosfina que se disuelve en un disolvente, tal como por ejemplo, agua, acetona, isopropanol, etc., para formar una disolución que contenga óxido de fosfina. La composición soportada de paladio puede añadirse a la disolución que contiene óxido de fosfina para formar una composición soportada de paladio/óxido de fosfina (en la presente memoria esta realización particular del PPSC se refiere como una composición de Pd/OF).

En algunas realizaciones, puede añadirse uno o más potenciadores de la selectividad del tipo descrito previamente en la presente memoria, a la composición soportada de paladio previamente a, o después de, la puesta en contacto de la misma con un compuesto de organofósforo. En una realización, esta adición puede ocurrir remojando la composición de paladio soportada (con o sin el compuesto de organofósforo) en un líquido que comprende uno o más potenciadores de la selectividad adecuados. En otra realización, esta adición puede tener lugar por impregnación de humedad incipiente de la composición soportada de paladio (con o sin un compuesto de organofósforo) con líquido que comprende uno o más potenciadores de la selectividad adecuados para formar una composición soportada de paladio mejorada.

En una realización, puede añadirse plata a la composición soportada de paladio (sin un compuesto de organofósforo). Por ejemplo, la composición soportada de paladio puede ponerse en una disolución acuosa de nitrato de plata de una cantidad mayor que la necesaria para llenar el volumen de los poros de la composición. El material resultante es una composición soportada de paladio/plata (en la presente memoria esta realización particular del PPSC se refiere como una composición de Pd/Ag). En una realización, la composición de Pd/Ag se pone en contacto además con un compuesto de organofósforo. La puesta en contacto puede llevarse a cabo como se describió anteriormente para formar una composición de paladio/plata/óxido de fosfina. En otra realización, la composición de Pd/Ag se pone en contacto además con un compuesto de óxido de fosfina (en la presente memoria esta realización particular del PPSC se refiere como una composición de Pd/Ag/OF).

En una realización, puede añadirse uno o más metales alcalinos a la composición de Pd/Ag (previamente a, o después de, la puesta en contacto con un compuesto de organofósforo) usando cualquier técnica adecuada tal como las descritas previamente en la presente memoria. En una realización, el potenciador de la selectividad comprende fluoruro de potasio y el material resultante es una composición soportada de paladio/plata /fluoruro de metal alcalino (en la presente memoria esta realización particular del PPSC se refiere como una composición de Pd/Ag/KF).

En una realización, la composición soportada de paladio se pone en contacto con tanto un haluro de metal alcalino como un compuesto de plata (previamente a, o después de, la puesta en contacto con un compuesto de organofósforo). La puesta en contacto de la composición soportada de paladio con tanto un haluro de metal alcalino como un compuesto de plata puede llevarse a cabo de manera simultánea; alternativamente la puesta en contacto puede llevarse a cabo de manera secuencial en cualquier orden deseado por el usuario.

En una realización, se pone en contacto uno o más potenciadores de la selectividad con la composición soportada de paladio previamente a la puesta en contacto de la composición con un compuesto de organofósforo. En dichas realizaciones, la composición resultante que comprende Pd/Ag, Pd/KF o Pd/Ag/KF puede calcinarse en las condiciones descritas previamente en la presente memoria y puesta en contacto con posterioridad con un compuesto de organofósforo. Por ejemplo, puede añadirse óxido de fosfina (OF) a las composiciones de Pd/Ag, Pd/KF y/o Pd/Ag/KF para proporcionar composiciones de Pd/Ag/OF, Pd/KF/OF y/o Pd/Ag/KF/OF. En una realización alternativa, se pone en contacto uno o más potenciadores de la selectividad con la composición soportada de paladio después de la puesta en contacto de la composición con un compuesto de organofósforo. Por ejemplo, puede añadirse Ag y/o KF a la composición de Pd/OF para proporcionar composiciones de Pd/Ag/OF, Pd/KF/OF y/o Pd/Ag/KF/OF. En otra realización alternativa más, se puede poner en contacto uno o más potenciadores de la selectividad con la composición soportada de paladio y un compuesto de organofósforo de manera simultánea.

En una realización, un PPSC formado según los métodos descritos en la presente memoria comprende un soporte de α -alúmina, paladio y un compuesto de organofósforo. En una realización alternativa, un PPSC formado según los métodos descritos en la presente memoria comprende un soporte de α -alúmina, paladio y un compuesto de organofósforo (por ejemplo, óxido de fosfina) y uno o más potenciadores de la selectividad, (por ejemplo, plata y/o

fluoruro de potasio). El PPSC (Pd/OF, Pd/Ag/OF, Pd/KF/OF y/o las composiciones de Pd/Ag/KF/OF) pueden secarse para formar un PPSC seco. En algunas realizaciones, esta etapa de secado puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 0°C a aproximadamente 150°C, alternativamente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C, alternativamente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 80°C y durante un periodo de desde aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 100 horas, alternativamente de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 20 horas, alternativamente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas. En una realización, el compuesto de organofósforo comprende un precursor de compuesto de organofósforo que en su exposición a aire y/o los intervalos de temperatura usados durante el secado de la composición ya mencionada se convierte en un compuesto de organofósforo del tipo descrito en la presente memoria.

El PPSC seco puede reducirse usando gas hidrógeno o una alimentación que contiene gas hidrógeno, por ejemplo, la corriente de alimentación del procedimiento de hidrogenación selectivo, proporcionando de ese modo operación óptima del procedimiento de hidrogenación selectiva. Dicha reducción de hidrógeno gaseoso puede ser llevada a cabo a una temperatura en el intervalo de desde, por ejemplo, aproximadamente 0°C a aproximadamente 150°C, alternativamente 30°C a aproximadamente 100°C, alternativamente aproximadamente 50°C a aproximadamente 80°C.

En una realización, un método para preparar un PPSC comprende poner en contacto un soporte inorgánico con un compuesto que contiene paladio (por ejemplo, cloruro de paladio, nitrato de paladio) para formar una composición soportada de paladio; secar y calcinar la composición soportada de paladio para formar una composición soportada de paladio seca y calcinada. La composición soportada de paladio seca y calcinada puede ponerse en contacto después con un compuesto que contiene plata (por ejemplo, nitrito de plata, fluoruro de plata) para formar una composición de Pd/Ag que puede secarse y/o calcinarse después para formar una composición seca y/o calcinada de Pd/Ag. La composición seca y/o calcinada de Pd/Ag puede ponerse en contacto con un fluoruro de metal alcalino (por ejemplo, fluoruro de potasio) para formar una composición de Pd/Ag/KF que se seca y se calina después. La composición seca y calcinada de Pd/Ag/KF puede ponerse en contacto después con un compuesto de organofósforo (por ejemplo, óxido de fosfina o precursor) para formar un PPSC. En una realización alternativa, la composición de Pd/Ag/KF puede añadirse a un hidrocarburo insaturado y el compuesto de organofósforo puede añadirse por separado al hidrocarburo insaturado de manera que la composición de Pd/Ag/KF ponga en contacto el compuesto de organofósforo para formar el PPSC mientras está en contacto con el hidrocarburo insaturado. El PPSC puede ser tratado además por secado del PPSC para formar un PPSC seco. La puesta en contacto, secado y calcinado pueden llevarse a cabo usando cualquier técnica adecuada y condiciones tales como las descritas previamente en la presente memoria.

En una realización, el PPSC cataliza un procedimiento de hidrogenación selectiva. En tales procedimientos, el PPSC puede ponerse en contacto con una corriente de hidrocarburo insaturado que contiene principalmente hidrocarburos insaturados, por ejemplo, etileno, pero conteniendo también un hidrocarburo altamente insaturado, por ejemplo, acetileno. La puesta en contacto puede realizarse en presencia de hidrógeno en condiciones eficaces para hidrogenar de manera selectiva el hidrocarburo altamente insaturado a un hidrocarburo insaturado. En una realización, los PPSC del tipo descrito en la presente memoria se usan en la hidrogenación de hidrocarburos altamente insaturados tales como, por ejemplo, y sin limitación, acetileno, metilacetileno, propadieno, butadieno o combinaciones de los mismos.

La Figura 1 ilustra una realización de un procedimiento de hidrogenación que utiliza un PPSC del tipo descrito en la presente memoria. El procedimiento de hidrogenación incluye alimentar una corriente 10 de hidrocarburo insaturado y una corriente 20 de hidrógeno (H₂) a un reactor 30 de hidrogenación en el que se dispone el PPSC. La corriente 10 de hidrocarburo insaturado comprende principalmente uno o más hidrocarburos insaturados, pero también puede contener uno o más hidrocarburos altamente insaturados tales como, por ejemplo, y sin limitación, acetileno, metilacetileno, propadieno y butadieno. Alternativamente, puede combinarse corriente 10 de hidrocarburo insaturado y corriente 20 de hidrógeno en una sola corriente que se alimenta al reactor 30 de hidrogenación.

En una realización, el reactor 30 es un reactor de hidrogenación selectiva que puede pertenecer a una unidad de eliminación de acetileno de una planta de producción de hidrocarburos insaturados en una configuración de extremo posterior. Como se usa en la presente memoria, "extremo posterior" se refiere a la posición de la unidad de eliminación de acetileno en una unidad de producción de hidrocarburos insaturados que recibe la fracción de ebullición más baja de una torre de fraccionamiento desmetanizadora que recibe la fracción de ebullición más alta de una torre de fraccionamiento desmetanizadora que recibe una alimentación de un procedimiento de producción de hidrocarburos insaturados.

En una realización, el reactor 30 es un reactor de hidrogenación selectiva que puede pertenecer a una unidad de eliminación de acetileno de una planta de producción de hidrocarburos insaturados en una configuración desmetanizadora del extremo frontal. Como se usa en la presente memoria, "desmetanizador del extremo frontal" se refiere a la posición de la unidad de eliminación de acetileno en una unidad de producción de hidrocarburos insaturados que recibe la fracción de ebullición más baja de una torre de fraccionamiento desmetanizadora que recibe una alimentación de un procedimiento de producción de hidrocarburos insaturados.

5 En una realización, el reactor 30 es un reactor de hidrogenación selectiva que puede pertenecer a una unidad de eliminación de acetileno de una planta de producción de hidrocarburos insaturados en una configuración despropanizadora del extremo frontal. Como se usa en la presente memoria, "despropanizador del extremo frontal" se refiere a la posición de la unidad de eliminación de acetileno en una unidad de producción de hidrocarburos insaturados que recibe la fracción de ebullición más baja de una torre de fraccionamiento despropanizadora que recibe una alimentación de un procedimiento de producción de hidrocarburos insaturados.

10 En una realización, el reactor 30 es un reactor de hidrogenación selectiva que puede pertenecer a una unidad de eliminación de acetileno de una planta de producción de hidrocarburos insaturados en una configuración de gas bruto. Como se usa en la presente memoria, "gas bruto" se refiere a la posición de la unidad de eliminación de acetileno en una unidad de producción de hidrocarburos insaturados que recibe una alimentación de un procedimiento de producción de hidrocarburos insaturados sin ningún fraccionamiento de hidrocarburos interviniente.

15 Se entiende que el reactor 30 de hidrogenación y asimismo los catalizadores de hidrogenación selectivos descritos en la presente memoria, no se limitan a usar en unidades de eliminación de acetileno de extremo posterior, unidades desetanizadoras del extremo frontal, unidades despropanizadoras del extremo frontal o de gas bruto y pueden usarse en cualquier procedimiento en el que se hidrogenen de manera selectiva hidrocarburos altamente insaturados contenidos en una corriente de hidrocarburos insaturados a un hidrocarburo insaturado.

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

25 En las realizaciones en las que la unidad de eliminación de acetileno está en una configuración de desetanizador de extremo frontal, despropanizador de extremo frontal o gas bruto, el hidrocarburo altamente insaturado que se está alimentando al reactor 30 de hidrogenación comprende acetileno. En dicha realización, la relación molar del hidrógeno al acetileno que se está alimentando al reactor 30 de hidrogenación puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 3.000, alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 2.000, alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.500.

30 En las realizaciones en las que la unidad de eliminación de acetileno está en una configuración de despropanizador de extremo frontal o gas bruto, el hidrocarburo altamente insaturado que se está alimentando al reactor 30 de hidrogenación comprende metilacetileno. En dicha realización, la relación molar del hidrógeno al metilacetileno que se está alimentando al reactor 30 de hidrogenación puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 3 a aproximadamente 3.000, alternativamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 2.000, alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.500.

35 En las realizaciones en las que la unidad de eliminación de acetileno está en una configuración de despropanizador de extremo frontal o gas bruto, el hidrocarburo altamente insaturado que se está alimentando al reactor 30 de hidrogenación comprende propadieno. En dicha realización, la relación molar del hidrógeno al propadieno que se está alimentando al reactor 30 de hidrogenación puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 3 a aproximadamente 3.000, alternativamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 2.000, alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.500.

40 En otra realización, el reactor 30 puede representar una pluralidad de reactores. La pluralidad de reactores puede separarse opcionalmente por un medio para eliminar calor producido por la reacción. La pluralidad de reactores puede separarse opcionalmente por un medio para controlar la entrada y los flujos de efluente de los reactores o medios de eliminación de calor que permiten que los grupos de reactores individuales o alternativamente en la pluralidad de reactores se regeneren. El catalizador de hidrogenación selectiva puede disponerse en cualquier configuración adecuada en el reactor 30 de hidrogenación, tal como un lecho de catalizador fijo.

45 También puede alimentarse monóxido de carbono al reactor 30 por una corriente separada (no mostrada) o puede combinarse con corriente 20 de hidrógeno. En una realización, la cantidad de monóxido de carbono que se está alimentando al reactor 30 durante el procedimiento de hidrogenación es menor que aproximadamente 0,15 % en moles basado en los moles totales de fluido que se está alimentando al reactor 30.

50 El reactor 30 de hidrogenación puede hacerse funcionar en condiciones eficaces para hidrogenar de manera selectiva hidrocarburos altamente insaturados a uno o más hidrocarburos insaturados poniendo en contacto el catalizador de hidrogenación selectivo en presencia de hidrógeno. Las condiciones son deseablemente eficaces para maximizar la hidrogenación de hidrocarburos altamente insaturados a hidrocarburos insaturados y minimizar la hidrogenación de hidrocarburos altamente insaturados a hidrocarburos saturados. En algunas realizaciones, puede hidrogenarse acetileno selectivamente a etileno. Alternativamente, puede hidrogenarse de manera selectiva metilacetileno a propileno; alternativamente puede hidrogenarse de manera selectiva propadieno a propileno. Alternativamente, puede hidrogenarse de manera selectiva butadieno a butenos. En algunas realizaciones, la

temperatura en la zona de hidrogenación puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 5°C a aproximadamente 300°C, alternativamente de aproximadamente 10°C a aproximadamente 250°C, alternativamente de aproximadamente 15°C a aproximadamente 200°C. En algunas realizaciones, la presión en la zona de hidrogenación puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 15 (204 kPa) a aproximadamente 2.000 (13.890 kPa) libras por pulgada cuadrada manométricas (psig), alternativamente de aproximadamente 50 psig (446 kPa) a aproximadamente 1.500 psig (10.443 kPa), alternativamente de aproximadamente 100 psig (790 kPa) a aproximadamente 1.000 psig (6.996 kPa).

Haciendo referencia de nuevo a la Figura 1, una corriente 40 de efluente que comprende hidrocarburos insaturados, incluyendo una o más monoolefinas producidas en el reactor 30 de hidrogenación y cualquier agente reaccionante no convertido sale del reactor 30 de hidrogenación. En una realización, la corriente 40 de efluente comprende principalmente etileno comprende menos de aproximadamente 5 ppm, alternativamente menos de aproximadamente 1 ppm de hidrocarburos altamente insaturados.

En una realización, un PPSC del tipo descrito en la presente memoria puede presentar una actividad catalítica comparable cuando se compara con un catalizador similar de otro modo que carece de compuesto de organofósforo. La actividad catalítica comparable puede traducirse a una temperatura de limpieza comparable. En la presente memoria, la temperatura de limpieza se refiere como T1 y se refiere a la temperatura a la que la concentración de acetileno cae por debajo de 20 ppm en una corriente de alimentación que comprende hidrocarburo insaturado e hidrocarburos altamente insaturados tales como acetilenos y diolefinas. En una realización, un PPSC del tipo descrito en la presente memoria puede presentar una T1 de desde aproximadamente 27 °C (80°F) a aproximadamente 71 °C (160°F), alternativamente de aproximadamente 29 °C (85°F) a aproximadamente 60 °C (140°F), alternativamente de aproximadamente 32 °C (90°F) a aproximadamente 49 °C (120°F).

En una realización, un PPSC puede presentar una selectividad mejorada cuando se compara con un catalizador similar de otro modo que carece de compuesto de organofósforo del tipo descrito en la presente memoria. En la presente memoria, selectividad se refiere a una comparación entre la velocidad a la que el catalizador convierte un hidrocarburo altamente insaturado en un hidrocarburo insaturado, en la presente memoria denominado Conversión 1 y la velocidad a la que el catalizador convierte un hidrocarburo insaturado en un hidrocarburo saturado, en la presente memoria denominado Conversión 2. Un PPSC puede presentar una velocidad de Conversión 1 aumentada y una velocidad de Conversión 2 disminuida cuando se compara con un catalizador similar de otro modo preparado en ausencia de un compuesto de organofósforo del tipo descrito en la presente memoria. La Conversión 2 es muy exotérmica y puede conducir a reacciones incontroladas o la conversión incontrolable de hidrocarburos insaturados en hidrocarburos saturados. La mayor selectividad del PPSC puede dar como resultado una reducción en la incidencia de reacciones incontroladas y aumento de la ventana de operación del procedimiento de hidrogenación.

Una ventana de operación (ΔT) se define como la diferencia entre una temperatura (T2) fuera de control a la que el 3 % en peso del etileno se hidrogena a partir de una materia prima que comprende hidrocarburos altamente insaturados e insaturados y la temperatura (T1) de limpieza. ΔT es la medición conveniente de la selectividad del catalizador y la estabilidad de operación en la hidrogenación de hidrocarburos altamente insaturados (por ejemplo, acetileno) a hidrocarburos insaturados (por ejemplo, etileno). Cuando más selectivo es un catalizador, mayor la temperatura más allá de T1 requerida para hidrogenar un hidrocarburo insaturado determinado (por ejemplo, etileno). La T2 coincide con la temperatura a la que podría existir una alta probabilidad de reacción de hidrogenación de etileno incontrolada en un reactor adiabático. Por lo tanto, un ΔT mayor se traduce en un catalizador más selectivo y una ventana de operación más amplia para la completa hidrogenación de acetileno.

En una realización, un PPSC del tipo descrito en la presente memoria puede presentar una ventana de operación de desde aproximadamente 2 °C (35°F) a aproximadamente 49 °C (120°F), alternativamente de aproximadamente 4 °C (40°F) a aproximadamente 27 °C (80°F), alternativamente de aproximadamente 7 °C (45°F) a aproximadamente 15 °C (60°F). La ventana de operación de un PPSC del tipo descrito en la presente memoria puede aumentarse por más de aproximadamente 10%, alternativamente más de aproximadamente 15%, alternativamente más de aproximadamente 20% cuando se compara con un catalizador similar de otro modo preparado en ausencia de un compuesto de organofósforo.

En una realización, un PPSC del tipo descrito en la presente memoria cuando se usa como catalizador de hidrogenación produce una cantidad reducida de hidrocarburos pesados. Como se usa en la presente memoria, hidrocarburos pesados se refiere a moléculas que tienen cuatro o más átomos de carbono por molécula. Los catalizadores de hidrogenación selectivos pueden producir hidrocarburos pesados por oligomerización de los hidrocarburos altamente insaturados (por ejemplo, acetilenos y diolefinas) que estén presentes en la corriente de alimentación. La presencia de hidrocarburos pesados es una de una serie de contribuciones al ensuciamiento de los catalizadores de hidrogenación selectiva que dan como resultado la desactivación del catalizador. La desactivación del catalizador de hidrogenación selectiva da como resultado que el catalizador tenga una menor actividad y selectividad para hidrocarburos insaturados. En una realización, un PPSC del tipo descrito en la presente memoria presenta una reducción en el porcentaje en peso de % en peso de C4+ producido a T1 de desde aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, alternativamente de aproximadamente 1,5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, alternativamente de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 15 % en peso.

En una realización, un PPSC comprende un compuesto de organofósforo que presenta un punto de ebullición baja como se describió previamente en la presente memoria. En la presente memoria, el compuesto de organofósforo que presenta un punto de ebullición baja se refiere como un compuesto de organofósforo de LBP. En dichas realizaciones, el PPSC puede mostrar actividad comparable a, o mayor que, un catalizador similar de otro modo preparado en ausencia de un compuesto de organofósforo. En una realización, un catalizador de hidrogenación que comprende una composición de catalizador soportado de paladio con un compuesto de organofósforo de LBP del tipo descrito en la presente memoria puede dar como resultado que el catalizador muestre una selectividad y actividad comparables a las de un catalizador de hidrogenación que comprende uno o más potenciadores de la selectividad (por ejemplo, Pd/Ag, Pd/KF o Pd/Ag/KF). En otra realización, el tratamiento de un catalizador de hidrogenación que comprende un único potenciador de la selectividad (por ejemplo, Pd/Ag o Pd/KF) con un compuesto de organofósforo de LBP del tipo descrito en la presente memoria puede dar como resultado que el catalizador muestre una selectividad y actividad comparables a las de un catalizador de hidrogenación que comprende al menos dos potenciadores de la selectividad (por ejemplo, Pd/Ag/KF).

Un método para la hidrogenación selectiva de una alimentación de hidrocarburos que comprende hidrocarburos altamente insaturados e insaturados puede comprender la preparación de un catalizador de PPSC que comprende un compuesto de organofósforo de LBP y poner en contacto el PPSC con la alimentación de hidrocarburos en un reactor con una temperatura inicial (T₀). El compuesto de organofósforo de LBP puede quedar asociado al PPSC en el comienzo de la reacción a T₀, sin embargo, con el tiempo y a medida que aumenta la temperatura por encima del punto de ebullición del compuesto de organofósforo de LBP, el compuesto de organofósforo de LBP puede ser evaporado (es decir, eliminado por ebullición) del PPSC. El PPSC que comprende el compuesto de organofósforo de LBP puede mostrar una actividad mejorada durante algún periodo de tiempo y selectividad inicial mejorada en la que el compuesto de organofósforo de LBP se asocia al PPSC. Esto puede ser ventajoso para reacciones que emplean un catalizador fresco ya que el compuesto de organofósforo de LBP puede permitir una operación más estable y una reducción en el potencial para una reacción fuera de control debido al aumento en la selectividad del catalizador y actividad catalítica predecible a medida que se estabiliza la composición. A continuación de la pérdida del compuesto de organofósforo de LBP, la composición resultante puede mostrar una actividad y selectividad comparables a las de un catalizador similar de otro modo preparado en ausencia de un compuesto de organofósforo.

En una realización alternativa, un método para la hidrogenación selectiva de una alimentación de hidrocarburos que comprende hidrocarburos altamente insaturados e insaturados comprende la preparación de un PPSC que comprende un compuesto de organofósforo de punto de ebullición alto del tipo descrito previamente en la presente memoria y poner en contacto el PPSC con la alimentación de hidrocarburos. El compuesto de organofósforo de punto de ebullición alto puede quedar asociado al PPSC durante toda la vida del catalizador siempre que la temperatura de la reacción permanezca por debajo del punto de ebullición del compuesto de organofósforo de alto punto de ebullición. El PPSC que comprende el compuesto de organofósforo de alto punto de ebullición puede mostrar mejoras en las características tales como actividad y selectividad catalíticas cuando se compara con una composición de catalizador similar de otro modo preparada en ausencia de un compuesto de organofósforo.

Ejemplos

Habiéndose descrito en general la descripción, se proporcionan los siguientes ejemplos como realizaciones particulares de la descripción y para demostrar la práctica y las ventajas de las mismas. Se entiende que los ejemplos se proporcionan como ilustración y no se destinan a limitar la memoria descriptiva de las reivindicaciones que siguen de ningún modo.

En los siguientes ejemplos, se comparó la realización de varios PPSC a catalizadores similares que carecen de un compuesto de organofósforo. Cada catalizador contenía paladio (Pd) y un soporte de alúmina. Se encuentran detalles del catalizador adicionales en cada ejemplo. Se evaluó el catalizador poniendo 20 ml de muestra de catalizador en el interior de un reactor de acero inoxidable con 1,65 cm (0,65 pulgadas) de diámetro interior. Se insertó un termopozo de 0,48 cm (3/16 pulgadas) de diámetro por el lecho catalítico. Se reguló la temperatura del reactor haciendo circular un medio de calentamiento, que contenía una mezcla de etilenglicol y agua, por la superficie exterior del reactor. El catalizador se redujo primero a aproximadamente 38 °C (100°F) a 93 °C (200°F) durante aproximadamente 1 a 2 horas en gas hidrógeno fluyendo a 200 ml/min a 1,4 MPa (200 libras por pulgada cuadrada) manométricos (psig). Allí, se introdujo de manera continua un fluido que contiene hidrocarburo, típicamente una alimentación de la parte de arriba de una torre de fraccionamiento desetanizadora o despropanizadora en una planta de etileno, que contiene hidrógeno, metano, etano, etileno, acetileno y monóxido de carbono al reactor a un caudal de 900 ml por minuto a 1,4 MPa (200 psig). Se aumentó la temperatura del reactor hasta que la reacción de hidrogenación estuvo fuera de control, es decir, se permitió que tuviera lugar la hidrogenación incontrolable de etileno. Durante la operación incontrolada, se acumuló el calor de hidrogenación de manera que la temperatura del reactor excedió de aproximadamente 121 °C (250°F). Se permitió después que el reactor se enfriara a temperatura ambiente antes de que se iniciara la recogida de los datos.

Se hizo pasar la alimentación (900 ml/min a 1,4 MPa (200 psig)) por el catalizador de manera continua mientras se mantenía constante la temperatura antes de muestrear la corriente de salida por cromatografía de gases. La temperatura del catalizador se determinó insertando un termopar en el termopozo y variando su posición hasta que

se observó la temperatura más alta. Se elevó después la temperatura del medio de calentamiento unos grados y se repitió el ciclo de ensayo hasta que se hidrogenó el 3 % en peso de etileno. Se determinó la temperatura de limpieza, T1, y la ventana de operación, ΔT , como se describió previamente. Todas las temperaturas están en grados Fahrenheit. Además, se calculó la selectividad a hidrocarburos pesados sobre una base en peso usando la siguiente ecuación, donde "hidrocarburos pesados" se refiere a hidrocarburos que tienen cuatro o más átomos de carbono:

$$\text{selectividad a hidrocarburos pesados} = \left(\frac{\text{peso de hidrocarburos pesados fabricados}}{\text{peso de acetileno consumido}} \right) * 100$$

10 Ejemplo 1

Se investigó la capacidad de varias composiciones de catalizador para hidrogenar una corriente de alimentación desetanizadora. Se preparó una primera muestra de catalizador de control, Catalizador A1, sobre gránulos de α - Al_2O_3 suministrados por Süd Chemie de Louisville, Kentucky, EE.UU., en la forma de comprimidos de 4 mm x 4 mm como se describe en la patente de EE.UU. N° 4.484.015 que se incorpora como referencia en la presente memoria en su totalidad. Los gránulos de α - Al_2O_3 presentaron una superficie específica de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 m^2/g (determinado por el método BET empleando N_2). El catalizador A1 contenía 230 ppm en peso (ppmp) de paladio y 920 ppmp de plata. Se evaluó en el catalizador A1 la hidrogenación selectiva de acetileno usando una alimentación cuyas composiciones se presentan en la Tabla 1. Se determinó que el catalizador A1 tenía una T1 de 36 °C (97°F), ΔT de 26 °C (49°F) y C4+ fabricado a T1 de 19,5 %.

Tabla 1

Componente de alimentación del reactor	% en moles
Hidrógeno	26,63
Metano	25,81
Acetileno	0,1613
Etileno	47,36
Monóxido de carbono	0,0338

Se preparó una segunda muestra de control, Catalizador A2 como sigue: se disolvieron 0,220 g KF en agua (H_2O) para formar una disolución de 16,22 g que se usó para impregnar 50,06 g del Catalizador A1. El catalizador A2 se secó después a 90°C durante 1 hora, a 200°C durante 1 hora, a 300°C durante 1 hora y a 400°C durante 3 horas dando como resultado un catalizador que comprendía 0,3 % en peso de KF. La realización del Catalizador A2 se ensayó después en un procedimiento de hidrogenación selectiva usando una alimentación descrita en la Tabla 1. Se determinaron T1, T2 e ΔT y se tabularon los resultados en la Tabla 2. Adicionalmente, se encontró que el Catalizador A2 presentaba un C4+ preparado a T1 de 15,2%.

Tabla 2

T1 [°F (°C)]	110 (43)
T2 [°F (°C)]	174 (79)
ΔT [°F (°C)]	64 (18)

Se preparó el catalizador A3 como sigue: se disolvieron 0,190 g de óxido de trifenilfosfina (OTFF) en acetona para formar una disolución de 15,08 g que se usó para impregnar 50,53 g del Catalizador A1. El Catalizador A3 se secó al aire después y se purgó durante la noche a vacío y contenía 0,044 % en peso de fósforo. El Catalizador A3 se usó después para hidrogenar de manera selectiva una alimentación de hidrocarburos cuyos componentes se presentan en la Tabla 1. T1, T2 e ΔT se determinaron y se tabularon los resultados en la Tabla 3. Adicionalmente, el Catalizador A3 presenta un C4+ preparado a T1 de 12,8%. El Catalizador A3 preparado usando un óxido de fosfina (es decir, OTFF) presenta una ventana de operación ligeramente más amplia que cualquiera de las muestras de control (Catalizadores A1 o A2), el Catalizador A3 adicional produjo una cantidad reducida de hidrocarburos pesados a T1 que cualquier muestra de control.

Tabla 3

T1 [°F (°C)]	102 (39)
T2 [°F (°C)]	167 (75)
ΔT [°F (°C)]	65 (18)

El catalizador A4 se preparó como sigue: se disolvieron 0,099 g de OTFF en isopropanol para formar una disolución de 7,5 g que se usó para impregnar 25,35 g del Catalizador A2. El Catalizador A4 se secó al aire después y se puso en una estufa a 100°C durante 3 horas. El Catalizador A4 contenía 0,044 % en peso de fósforo. La realización del Catalizador A4 se ensayó en un procedimiento de hidrogenación selectiva con una alimentación determinada en la Tabla 1. T1, T2 e ΔT se determinaron y se tabularon los resultados en la Tabla 4. Adicionalmente, el Catalizador A4 presenta un C4+ preparado a T1 de 12,4%, que muestra cómo se producen muchos agentes de ensuciamiento a T1. El Catalizador A4 mostró una ventana de operación más amplia que cualquiera de las muestras de catalizador de control preparadas en ausencia de un compuesto de organofósforo y una producción reducida de hidrocarburos pesados.

Tabla 4

T1 [°F (°C)]	113 (45)
T2 [°F (°C)]	193 (89)
ΔT [°F (°C)]	80 (27)

El catalizador A5 se preparó como sigue: Se disolvieron 0,383 g de OTFF en isopropanol para formar una disolución de 16,86 g que se usó para impregnar 50,40 g del Catalizador A1. El Catalizador A5 se secó al aire y se secó después durante 4 horas en una estufa a 100°C. El catalizador A5 contenía 0,088 % en peso de fósforo. La realización del Catalizador A5 se ensayó en un procedimiento de hidrogenación selectiva. Los componentes de alimentación del reactor se muestran en la Tabla 1. T1, T2 e ΔT se determinaron y se tabularon los resultados en la Tabla 5. Adicionalmente, el Catalizador A5 presenta un C4+ preparado a T1 de 7,4%. El Catalizador A5 mostró una ventana de operación más amplia que cualquiera de las muestras de catalizador de control preparadas en ausencia de un compuesto de organofósforo y una producción reducida de hidrocarburos pesados.

Tabla 5

T1 [°F (°C)]	108 (42)
T2 [°F (°C)]	183 (84)
ΔT [°F (°C)]	75 (24)

El catalizador A6 se preparó como sigue: se disolvieron 0,052 g de óxido de trietilfosfina (OTEF) en acetona para formar una disolución de 18,5 g que se usó para impregnar 50,47 g del Catalizador A2. El catalizador A6 se secó al aire después y se purgó durante la noche a vacío. El contenido en OTEF en el Catalizador A6 se determinó por plasma acoplado de iones (PAI) para que fuera 253 ppmp (es decir, 0,025 % en peso) de fósforo. La realización del Catalizador A6 se ensayó en un procedimiento de hidrogenación selectiva. Los componentes de alimentación del reactor se tabulan en la Tabla 1. Se determinaron T1, T2 e ΔT para etileno y etano y se tabularon los resultados en la Tabla 6. Adicionalmente, el Catalizador A6 presenta un C4+ preparado a T1 de 25%. El Catalizador A6 mostró una ventana de operación más amplia que cualquiera de las muestras de catalizador de control preparadas en ausencia de un compuesto de organofósforo (es decir, OTEF) pero mostró una producción mayor de hidrocarburos pesados que puede ser atribuible a una variedad de factores incluyendo, por ejemplo, el error analítico.

Tabla 6

T1 [°F (°C)]	109 (43)
T2 [°F (°C)]	188 (87)
ΔT [°F (°C)]	79 (26)

ES 2 645 100 T3

- 5 El catalizador A7 se preparó como sigue: Se disolvieron 0,081 g de OTEF en acetona para formar una disolución de 15,33 g que se usó para impregnar 50,63 g de Catalizador A1. El Catalizador A7 se secó al aire después y se purgó durante la noche a vacío. El catalizador A7 contenía 0,044 % en peso de fósforo. La realización del Catalizador A7 se ensayó en un procedimiento de hidrogenación selectiva. Los componentes de alimentación del reactor se muestran en la Tabla 1. Se determinaron T1 e ΔT y se tabularon los resultados en la Tabla 7. Adicionalmente, el Catalizador A7 presenta un C4+ preparado a T1 de 17% y se determinó el Catalizador A7 gastado para que contuviera 356 ppmp de fósforo por PAI. El catalizador A7 mostró una ventana de operación más amplia que cualquiera de las muestras de catalizador de control preparadas en ausencia de un compuesto de organofósforo.

Tabla 7

T1 [°F (°C)]	99 (37)
T2 [°F (°C)]	161 (72)
ΔT [°F (°C)]	62 (17)

- 10 Se muestra una comparación de los componentes catalíticos y la realización en una alimentación de C2 desetanizadora, en la Tabla 8. Haciendo referencia a la Tabla 8, de manera colectiva, los resultados demostraron que la adición de compuesto de organofósforo (por ejemplo, óxido de fosfina) a un catalizador de hidrogenación de Pd/Ag o Pd/Ag/KF aumentó la ventana de operación del catalizador como se mostró por comparación del Catalizador A1 frente a A3 y A5, así como el Catalizador A2 frente a A4 y A6.

Tabla 8

Catalizador	Paladio (ppmp)	Plata (ppmp)	Potasio (% en peso)	Fósforo (% en peso)	Compuesto de Organofósforo	Tlimpieza [°F (°C)]	Ventana operación [°F (°C)]	C4+ preparado a Tlimpieza (%)
A1	230	920	0	0	0	97 (36)	49 (9)	19,5
A2	230	920	0,3	0	0	110 (43)	64 (18)	15,2
A3	230	920	0	0,044	OTFF	102 (39)	65 (18)	12,8
A4	230	920	0,3	0,044	OTFF	113 (45)	80 (27)	12,4
A5	230	920	0	0,088	OTFF	108 (42)	75 (24)	7,4
A6	230	920	0,3	0,025	OTEF	109 (43)	79 (26)	25

- 15 Ejemplo 2
- El catalizador A8 se preparó del mismo soporte que el Catalizador A1 del Ejemplo 1. El Catalizador A8 contenía 230 ppmp de paladio y no tenía plata. La realización de Catalizador A8 se ensayó en un procedimiento de hidrogenación selectiva. Los componentes de alimentación del reactor se muestran en la Tabla 1. Se determinaron T1, T2 e ΔT y se tabularon los resultados en la Tabla 9. Adicionalmente, el Catalizador A8 presenta un C4+ preparado a T1 de 31,6%.

Tabla 9

T1 [°F (°C)]	98 (37)
T2 [°F (°C)]	131 (55)
ΔT [°F (°C)]	33 (0,3)

- 25 El catalizador A9 se preparó como sigue: se disolvieron 0,381 g de OTFF en isopropanol para formar una disolución de 16,31 g que se usó para impregnar 50,56 g de Catalizador A8. El catalizador A9 se secó al aire, se secó después en una estufa a 100°C durante 3 horas y se encontró que contenía 0,088 % en peso de fósforo. La realización del Catalizador A9 se ensayó en un procedimiento de hidrogenación selectiva. Los componentes de alimentación del reactor se muestran en la Tabla 1. Se determinaron T1, T2 e ΔT y se tabularon los resultados en la Tabla 10. Adicionalmente, el Catalizador A9 presenta un C4+ preparado a T1 de 23,7%. Los resultados demuestran la presencia de un compuesto de organofósforo (es decir, OTFF) ensanchada la ventana del catalizador cuando se compara con el Catalizador A8.
- 30

Tabla 10

T1 [°F (°C)]	96 (36)
T2 [°F (°C)]	136 (58)
ΔT [°F (°C)]	40 (4)

5 El catalizador A10 se preparó como sigue: se diluyeron 0,164 g de ácido fosfórico concentrado al 85% con agua desionizada (H₂O DI) para formar una disolución de 15 g que se usó para impregnar 50,36 g del Catalizador A1. El catalizador A10 se secó al aire y se secó después en una estufa a 150°C durante 3 horas. El catalizador A10 contenía 0,08 % en peso de fósforo. La realización del catalizador A10 se ensayó en un procedimiento de hidrogenación selectiva. Los componentes de alimentación del reactor se muestran en la Tabla 1. Se determinaron T1, T2 e ΔT y se tabularon los resultados en la Tabla 11. Adicionalmente, el Catalizador A10 presenta un C4+ preparado a T1 de 21,3%. Los resultados demuestran que la presencia de ácido fosfórico fue ineficaz cuando se compara con un óxido de fosfina orgánico (por ejemplo, OTFF).

Tabla 11

T1 [°F (°C)]	91 (33)
T2 [°F (°C)]	131 (55)
ΔT [°F (°C)]	40 (4)

10 Una comparación para los componentes y la realización de los Catalizadores A7-A10 se muestra en la Tabla 12. Haciendo referencia a la Tabla 12, de manera colectiva, los resultados demostraron que la adición de un óxido de fosfina orgánico a un catalizador aumentó la ventana de operación de dicho catalizador como se muestra por comparación de Catalizador A8 frente a A9, A7 frente a A10.

Tabla 12

Catalizador	Paladio (ppmp)	Plata (ppmp)	Potasio (% en peso)	Fósforo (% en peso)	Compuesto de Organofósforo	Tlimpieza [°F (°C)]	Ventana operación [°F (°C)]	C4+ preparado a Tlimpieza (%)
A7	230	920	0	0,044	OTEF	99 (37)	62 (17)	17,0%
A8	230	0	0	0	0	98 (37)	33 (0,6)	31,6
A9	230	0	0	0,044	OTFF	96 (36)	40 (4)	23,7
A10	230	920	0	0,08	Ácido fosfórico	91 (33)	40 (4)	21,3

15 Ejemplo 3

Se ensayó la realización de varios catalizadores en una alimentación de un despropanizador. El catalizador B1 (control) fue preparado sobre gránulos de α-Al₂O₃ suministrados por Süd Chemie of Louisville, Kentucky, EE.UU., en la forma de comprimidos de 4 mm x 4 mm como se describe en la patente de EE. UU. N° 4.484.015. Los gránulos de α-Al₂O₃ presentaron una superficie específica de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 m²/g (determinado por el método BET empleando N₂). El catalizador B1 contenía 400 ppmp de paladio y 400 ppmp de plata. La realización del Catalizador B1 se ensayó en un procedimiento de hidrogenación selectiva. Los componentes de alimentación del reactor se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13

Alimentación del reactor	
Componente	% en moles
Hidrógeno	21,98
Metano	45,13
Acetileno	0,2340

ES 2 645 100 T3

Etileno	26,09
Metilacetileno	0,0702
Propadieno	0,0780
Propileno	6,40
Monóxido de carbono	0,0233

Se determinaron T1, T2 e ΔT y se tabularon los resultados en la Tabla 14. Adicionalmente, el Catalizador B1 presenta un C4+ preparado a T1 de 31,4%.

Tabla 14

T1 [°F (°C)]	98 (37)
T2 [°F (°C)]	140 (60)
ΔT [°F (°C)]	42 (6)

- 5 El catalizador B2 se preparó a partir del Catalizador B1 por adición de 0,1 % en peso de potasio usando fluoruro de potasio. La realización del Catalizador B2 se ensayó en un procedimiento de hidrogenación selectiva. Los componentes de alimentación del reactor se muestran en la Tabla 13. Se determinaron T1, T2 e ΔT y se tabularon los resultados en la Tabla 15. Adicionalmente, el Catalizador B2 presenta un C4+ preparado a T1 de 20,2%. El catalizador B2 mostró una ventana de operación más amplia que el Catalizador B1.

Tabla 15

T1 [°F (°C)]	102 (39)
T2 [°F (°C)]	153 (67)
ΔT [°F (°C)]	51 (11)

- 10 El catalizador B3 se preparó como sigue: se disolvieron 1,534 g de OTFF con 60,1 g de isopropanol para formar una disolución que se usó para impregnar 200,3 g de Catalizador B1. El catalizador B3 contenía 0,088 % en peso de fósforo. La realización del Catalizador B3 se ensayó en un procedimiento de hidrogenación selectiva usando una alimentación mostrada en la Tabla 13. Se determinaron T1, T2 e ΔT y se tabularon los resultados en la Tabla 16.
- 15 Adicionalmente, el Catalizador B3 presenta un C4+ preparado a T1 de 6,0%. El catalizador B3 mostró una ventana de operación más amplia y una formación reducida de hidrocarburos pesados que cualquiera de las muestras de catalizador de control preparadas en ausencia de un compuesto de organofósforo (es decir, OTFF).

Tabla 16

T1 [°F (°C)]	102 (39)
T2 [°F (°C)]	171 (77)
ΔT [°F (°C)]	69 (21)

- 20 El catalizador B4 se preparó como sigue: se disolvieron 1,541 g de OTFF en isopropanol para formar una disolución que se usó para impregnar 200,3 g del Catalizador B2. El catalizador B4 se secó al aire después y se puso durante la noche en una estufa a 80°C. El catalizador B4 contenía 0,088 % en peso de fósforo. La realización del Catalizador B4 se ensayó en un procedimiento de hidrogenación selectiva usando la alimentación mostrada en la Tabla 13. Se determinaron T1, T2 e ΔT y se tabularon los resultados en la Tabla 17. Adicionalmente, el Catalizador B4 presenta un C4+ preparado a T1 de 14,9%. El catalizador B3 mostró una ventana de operación más amplia y una formación reducida de hidrocarburos pesados que cualquiera de las muestras de catalizador de control preparadas en
- 25 ausencia de un compuesto de organofósforo (es decir, OTFF). El catalizador B4 también mostró una ventana de

tratamiento más amplia que el Catalizador B3. Sin desear estar limitados por la teoría, la ventana de operación más amplia mostrada por el Catalizador B4 puede ser atribuible al efecto sinérgico entre las cantidades de paladio, plata, fósforo y el compuesto de organofósforo con el metal alcalino.

Tabla 17

T1 [°F (°C)]	104 (40)
T2 [°F (°C)]	218 (103)
ΔT [°F (°C)]	114 (46)

5

Una comparación de los componentes y la realización de los Catalizadores B1-B4 en un despropanizador para alimentación de C3 se muestra en la Tabla 18. Los resultados demostraron que la adición de compuesto de organofósforo a un catalizador aumentó la ventana de operación de dicho catalizador como se muestra por comparación del Catalizador B1 frente a B3 y Catalizador B2 frente a B4.

Tabla 18

Catalizador	Paladio (ppmp)	Plata (ppmp)	Potasio (% en peso)	Fósforo (% en peso)	Compuesto de Organofósforo	Tlimpieza [°F (°C)]	Ventana operación [°F (°C)]	C4+ preparado a Tlimpieza (%)
B1	400	400				98 (37)	42 (6)	31,4
B2	400	400	0,1			102 (39)	51 (11)	20,2
B3	400	400		0,088	OTFF	102 (39)	69 (21)	6,0
B4	400	400	0,1	0,088	OTFF	104 (40)	114 (46)	14,9

10

Aunque se han mostrado y descrito realizaciones de la invención, se pueden realizar modificaciones de las mismas por un experto en la materia sin apartarse del espíritu y las explicaciones de la invención. Las realizaciones descritas en la presente memoria son ejemplares sólo y no están destinadas a ser limitantes. Muchas variaciones y modificaciones de la invención descritas en la presente memoria son posibles y están dentro del alcance de la invención. En el caso de que se indiquen de manera expresa intervalos numéricos o limitaciones, se debería entender que tales intervalos de expresión o limitaciones incluyen intervalos iterativos o limitaciones de magnitud similar que se encuentran dentro de los intervalos o limitaciones indicados expresamente (por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye, 2, 3, 4, etc.; mayor que 0,10 incluye 0,11; 0,12; 0,13, etc.). El uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación está destinado a significar que se requiere el elemento objeto o alternativamente, no se requiere. Las dos alternativas están destinadas a estar dentro del alcance de la reivindicación. El uso de términos más amplios tales como comprende, incluye, que tiene, etc., se debería entender que proporcionan soporte para términos más estrechos tales como que consiste en, que consiste esencialmente en, constituido sustancialmente por, etc.

15

20

25

30

De acuerdo con esto, el alcance de protección no está limitado por la descripción expuesta anteriormente, sino que sólo está limitada por las reivindicaciones que siguen, incluyendo ese alcance todos los equivalentes de la materia de las reivindicaciones. Cada reivindicación y todas las reivindicaciones se incorporan en la memoria descriptiva como una realización de la presente invención. Así, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a las realizaciones de la presente invención. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente y publicaciones citadas en la presente memoria se incorporan de ese modo como referencia, en la medida en que proporcionan detalles ejemplares, de procedimiento u otros detalles suplementarios a los expuestos en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un método para hidrogenar de manera selectiva hidrocarburos altamente insaturados a una composición enriquecida en hidrocarburos insaturados que comprende:
- 5 poner en contacto un catalizador soportado que comprende paladio y un compuesto de organofósforo con una alimentación que comprende hidrocarburo altamente insaturado en condiciones adecuadas para hidrogenar al menos una porción de la alimentación de hidrocarburos altamente insaturados para formar la composición enriquecida en hidrocarburos insaturados,
- 10 en la que el compuesto de organofósforo está representado por la fórmula general $(R)_x(OR')_yP=O$, en la que x e y son números enteros que oscilan de 0 a 3 y x más y es igual a 3, en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos y en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo, con la condición de que cuando x sea 3 e y sea 0, se niega la opción de que sean todos los grupos 3 R hidrógeno..
2. El método según la reivindicación 1, en el que los hidrocarburos altamente insaturados comprenden acetileno, metilacetileno, propadieno, butadieno o combinaciones de los mismos
- 15 3. El método según la reivindicación 1, en el que las condiciones adecuadas para hidrogenación incluyen conducir la etapa de puesta en contacto a una temperatura menor que aproximadamente el punto de ebullición del compuesto de organofósforo.
4. El método según la reivindicación 3, que comprende además aumentar la temperatura a una temperatura igual a o mayor que aproximadamente el punto de ebullición del compuesto de organofósforo.
- 20 5. El método según la reivindicación 1, en el que la composición enriquecida en hidrocarburos insaturados comprende de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 25 % en peso menos material de C4+ que una composición similar de otro modo preparada con un catalizador que carece del compuesto de organofósforo.
6. El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de organofósforo comprende un óxido de fosfina, fosfinato, fosfonato, fosfato o combinaciones de los mismos.
- 25 7. El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de organofósforo es un producto de un precursor de compuesto de organofósforo representado por la fórmula general de $(R)_x(OR')_yP$, en la que x e y son números enteros que oscilan de 0 a 3 y x más y es igual a 3, en la que cada R puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o combinaciones de los mismos y en la que cada R' puede ser un grupo hidrocarbilo, con la condición de que cuando x sea 3 e y sea 0, se niega la opción de que sean todos los grupos 3 R hidrógeno..
- 30 8. El método según la reivindicación 7, en el que el precursor de compuesto de organofósforo comprende un fosfito, un fosfonito, un fosfinito, una fosfina, una fosfina orgánica o combinaciones de los mismos.
9. El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de organofósforo presenta un punto de ebullición mayor que aproximadamente 300°C.
- 35 10. El método según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende además un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: metales del Grupo 1B, compuestos de metales del Grupo 1B, compuestos de plata, flúor, compuestos de flúor, azufre, compuestos de azufre, metal alcalino, compuestos de metal alcalino, metales alcalinos, compuestos de metales alcalinos, yodo, compuestos de yodo y combinaciones de los mismos dispuestos sobre el soporte inorgánico.
- 40 11. El método según la reivindicación 1, en el que el paladio está presente en una cantidad de desde aproximadamente 0,005 % en peso a aproximadamente 5 % en peso basado en el peso total del catalizador.
12. El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de organofósforo está presente en una cantidad de desde aproximadamente 0,005 % en peso a aproximadamente 5 % en peso basado en el peso total del catalizador.
13. El método según la reivindicación 6, en el que el compuesto de organofósforo es un óxido de fosfina orgánico.
- 45 14. El método según la reivindicación 6, en el que el compuesto de organofósforo es óxido de trifenilfosfina (OTFF) u óxido de trietilfosfina (OTEF).
- 50 15. El método según la reivindicación 6, en el que el compuesto de organofósforo se selecciona del grupo que consiste en: óxido de butildietilfosfina, óxido de butildimetilfosfina, óxido de butildifenilfosfina, óxido de butildipropilfosfina, óxido de decildietilfosfina, óxido de decildimetilfosfina, óxido de decildifenilfosfina, óxido de dibutil(2-metilfenil)fosfina, óxido de dietil(3-metilfenil)fosfina, óxido de etildiocetilfosfina, óxido de etildibutilfosfina, óxido de etildimetilfosfina, óxido de etildifenilfosfina, óxido de etildipropilfosfina, óxido de heptildibutilfosfina, óxido de heptildietilfosfina, óxido de heptildimetilfosfina, óxido de heptildipentilfosfina, óxido de heptildifenilfosfina, óxido de hexildibutilfosfina, óxido de hexildietilfosfina, óxido de hexildimetilfosfina, óxido de hexildipentilfosfina, óxido de

5 hexildifenilfosfina, óxido de metilbis(4-metilfenil)fosfina, óxido de metildibutilfosfina, óxido de metildidecilsfosfina, óxido de metildietilfosfina, óxido de metildifenilfosfina, óxido de metildipropilfosfina, óxido de octildimetilfosfina, óxido de octildifenilfosfina, óxido de pentildibutilfosfina, óxido de pentidietilfosfina, óxido de pentildimetilfosfina, óxido de pentildifenilfosfina, óxido de fenildibutilfosfina, óxido de fenidietilfosfina, óxido de fenildimetilfosfina, óxido de fenildipropilfosfina, óxido de propildibutilfosfina, óxido de propildimetilfosfina, óxido de propildifenilfosfina, óxido de tris(2,6-dimetilfenil)fosfina, óxido de tris(2-metilfenil)fosfina, óxido de tris(4-metilfenil)fosfina, óxido de tris[4-(1,1-dimetiletil)fenil]fosfina, óxido de (1-metiletil)difenilfosfina, óxido de 4-(difenilmetil)fenil]difenilfosfina, óxido de bis(2-metilfenil)(2-metilpropil)fosfina o combinaciones de los mismos.

FIG. 1

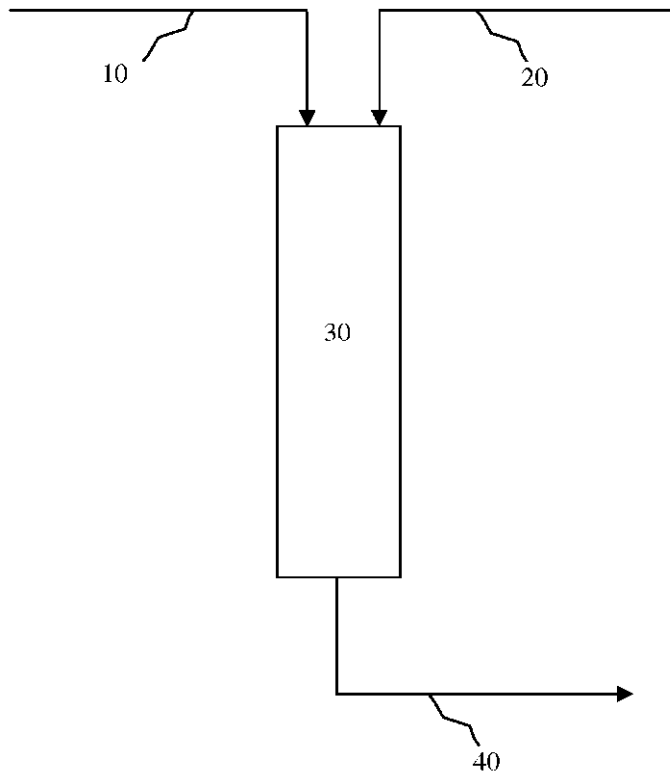


FIG. 2

