



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

Int. Cl.²: C10G

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: " PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA LA DESHIDROGENACION DE HIDROCARBUROS ".

— PRIORIDAD : País de origen : Estados Unidos de Norteamérica.
Seriales número: 140.966 - 140.967 - 140.968 y 140.970.
Fechas depósito: 6 de Mayo de 1.971.
Serial número : 232.532.
Fecha depósito : 7 de Marzo de 1972.

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

Nacionalidad: norteamericana.



La presente invención se refiere a composiciones de catalizador, a su preparación y a procedimientos catalíticos que emplean tales composiciones para la deshidrogenación de hidrocarburos.

5 Los procedimientos de deshidrogenación para la conversión de compuestos orgánicos en compuestos de un más alto grado de insaturación comprenden procedimientos térmicos no catalíticos y procedimientos catalíticos. Los procedimientos catalíticos se ejecutan en ausencia o en presencia de hidrógeno. Aun cuando varios de tales procedimientos han alcanzado algún éxito comercial, continúan las investigaciones para crear materiales catalíticos que posean una alta actividad, un elevado rendimiento en el producto deseado, una gran selectividad del producto deseado y una larga vida, que puedan ser regenerados fácilmente hasta una actividad próxima a la del catalizador reciente y que mantengan sobre un minimum las indeseables reacciones secundarias.

Entre los catalizadores de deshidrogenación oxidativa más recientes, se encuentran aquellos que comprenden halógenos o materiales que desprenden halógeno. Tales catalizadores han revelado tantos inconvenientes - relacionados con la corrosión de los equipos y el gasto adicional requerido por la continua alimentación, recuperación y reciclado de los materiales halógenos, relativamente caros - que ha resultado imposible un empleo económicamente práctico y en gran escala de tales materiales catalíticos. Los materiales catalíticos libres de halógeno siguen siendo los más deseables para el uso en procedimientos de deshidrogenación oxidativa.

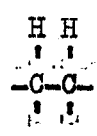
La presente invención proporciona un nuevo catalizador con procedimiento específico de aplicación para la trans-



formación de materiales hidrocarbonados de alimentación en hidrocarburos de más elevado grado de insaturación y que tienen un número de átomos de carbono igual (o inferior) al del hidrocarburo alimentado. Según la presente invención, los materiales hidrocarbonados alimentados pueden ser convertidos directamente, en ausencia de halógenos o de compuestos halogenados, en hidrocarburos de más alto grado de insaturación poniendo dicho material alimentado en contacto - en condiciones de deshidrogenación, en fase de vapor y en presencia de oxígeno molecular, y eventualmente juntamente con un diluyente, como por ejemplo vapor - con un material catalítico que comprende una combinación de cuando menos uno de los materiales siguientes : níquel, cobalto o hierro, asociado con estaño, fósforo y oxígeno. Si se prefiere, el catalizador puede contener también pequeñas cantidades de metal alcalino, arsénico, antimonio y/o bismuto. Así, los hidrocarburos parafínicos pueden ser convertidos con buenos rendimientos en diolefinas y/o monoolefinas y las monoolefinas pueden ser convertidas en diolefinas. La invención es particularmente aplicable a la producción de diolefinas partiendo de parafinas, obteniéndose resultados particularmente buenos mediante la deshidrogenación de butanos en butenos y butadieno, de isopentano en isoamilenos e isopreno, y de butenos en butadieno.

Los materiales hidrocarbonados de alimentación aplicables en los procedimientos de deshidrogenación oxidativa de la presente invención comprenden los hidrocarburos alifáticos deshidrogenables con unos 2 a 12 átomos de carbono por molécula y cuando menos una agrupación.

60





Tales hidrocarburos pueden ser ramificados o sin ramificar, digo, o sin ramificar y comprenden las parafinas y las monoolefinas. Son particularmente preferidas las parafinas acíclicas y monoolefinas con 4 a 12 átomos de carbono. La conversión de butano en butenos y butadieno, de isopentano en isoamilenos e isopreno, y butenos en butadieno es considerada la más ventajosa en la actualidad. Algunos ejemplos específicos de otras alimentaciones comprenden el isobutano, pentano, hexano, 2-metilhexano, octano, 2,4-dimetiloctano, 2-metilbuteno-1, hexeno-2, octeno-1, 3-metilnoneno-4 y dodeceno-1.

Los elementos contenidos en el catalizador según la presente invención no se encuentran necesariamente en el estado elemental, sino que pueden estar combinados con oxígeno suficiente para formar uno o más compuestos neutros, como el estannato de níquel, el fosfato de cobalto, el estannato de hierro, el óxido de níquel, el óxido de hierro, etc., según las proporciones de los elementos presentes. Se prefiere que un tipo de catalizador de la presente invención contenga cada uno de los elementos anteriormente mencionados en las cantidades indicadas en la Tabla siguiente :

	<u>Elemento</u>	<u>Porcentaje en peso</u>	
		<u>Amplio</u>	<u>Preferido</u>
	Metal ferroso	26-75	30-45
	Estaño	1-50	14-35
85	Fósforo	0,5-10	2-6

Los porcentajes anteriores se refieren al peso total del catalizador acabado y la diferencia entre los pesos totales de los elementos de la Tabla y el 100 por ciento está constituida por el contenido de oxígeno en cantidades suficientes para satisfacer las valencias de cada uno de los elementos del catalizador.



95 Dichos catalizadores pueden también estar aplicados sobre - o diluídos con - materiales catalíticos convenciona- les, como por ejemplo sílice, alúmina, boria, magnesia, tita- nia, circonia y combinaciones de los mismos, así como otros materiales convencionales similares, conocidos en la especia- lidad.

100 Los catalizadores de la presente invención pueden ser preparados por cualquier método adecuado. Pueden usarse métodos convencionales como los de coprecipitación, impregnación o mez- cla en seco. En general, puede usarse cualquier método que pro- porcione una composición que contenga los elementos descritos anteriormente en las proporciones indicadas y que tenga un área de superficie catalítica de cuando menos 1 metro cuadrado apro- ximadamente por gramo. Así, pueden combinarse de cualquier modo 105 conveniente un compuesto de metal ferroso, un compuesto de estaño y un compuesto de fósforo. Esencialmente cualquier metal ferroso, estaño y compuesto de fósforo puede ser empleado en la preparación, siempre que ninguno de los compuestos sea perjudi- cial para el catalizador final de deshidrogenación oxidativa y 110 siempre que los elementos distintos del oxígeno de los compues- tos sean eliminados esencialmente de la composición de cataliza- dor final, mediante un lavado previo o por volatilización. En algunos casos, sin embargo, pueden tolerarse en la composición catalítica final pequeñas cantidades de algunos de estos otros 115 elementos que intervienen en la preparación del catalizador. Por ejemplo, si se emplea en la preparación un sulfato como el sulfato de níquel o el sulfato de estaño, pueden tolerarse pe- queñas cantidades residuales de azufre. Generalmente, sin em- 120 bargo, los compuestos preferidos de metal ferroso, estaño y fós- foro son los óxidos de estos elementos o compuestos convertibles



125 en el óxido por calcinación. Son algunos ejemplos de éstos el nitrato de níquel, el acetato de cobalto, el óxido de hierro, el ácido fosfórico, el estannato de níquel y el fosfato de amonio.

130 En un método adecuado de preparación del catalizador se coprecipitan compuestos adecuados de metal ferroso con adecuados compuestos de estaño mezclando soluciones de estos compuestos. La coprecipitación puede ser favorecida por la adición de una base inorgánica, como un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, para mantener por encima de aproximadamente 7 el pH de la mezcla. Luego, se filtra el precipitado y se libera, por lavado, de iones extraños, y luego, antes o después de secado, se impregna con un adecuado compuesto que
135 contiene fósforo como, por ejemplo, ácido fosfórico. A continuación, se activa por calcinación este compuesto en un gas que contiene oxígeno, como por ejemplo aire, a una temperatura de 482°-982° C. durante 1-24 horas, o hasta que el catalizador tenga actividad para la deshidrogenación oxidativa. La composición sólida de catalizador puede ser conformada de manera convencional y utilizada en cualquier forma clásica, como por ejemplo en forma de tabletas, productos extruídos, gránulos, polvos, aglomerados y similares.
140

145 Según otra forma de realización de la invención, el catalizador descrito de metal ferroso/estaño/fósforo/oxígeno puede ser mejorada todavía más, particularmente en su capacidad de mantener una elevada selectividad a productos deseados durante un largo período de tiempo, sometiendo el catalizador a un tratamiento adicional en el cual se deposita por impregnación sobre el catalizador un 0,1-10 y preferiblemente un 1-5 por
150 ciento en peso de estaño adicional. Así, el estaño es introduci-



do en el catalizador en dos adiciones : el grueso del estaño es asociado primero a convenientes compuestos de metal ferroso y compuestos de fósforo hasta el momento en que recibe la forma física deseada y es calcinado; luego, el catalizador calcinado de metal ferroso/estaño/fósforo/oxígeno recibe una impregnación final con un adecuado compuesto de estaño, para obtener los beneficios de estabilización de actividad.

El catalizador descrito de metal ferroso/estaño/fósforo/oxígeno es impregnado con una cantidad adicional de estaño, estabilizadora de actividad, empleando cualquier método adecuado de impregnación conocido en la especialidad de los catalizadores. En general, se pone en contacto con el catalizador una solución que contiene un compuesto soluble de estaño, en condiciones tales que es absorbida por el catalizador la cantidad deseada de líquido que contiene estaño. Luego se seca el catalizador y se calcina como antes, en un gas que contiene oxígeno, como por ejemplo aire, o se somete meramente a las condiciones de elevada temperatura y de contenido de oxígeno de la zona de reacción de deshidrogenación oxidativa.

Para la impregnación, son adecuados los compuestos de estaño que son convertibles en óxido por calcinación, como por ejemplo el oxalato de estaño, el tartrato de estaño, y similares. Son también adecuados los otros compuestos de estaño que no dejan en el catalizador residuos indeseables. Como se dice anteriormente, pueden tolerarse en el catalizador pequeñas cantidades de residuo de azufre, por lo cual son satisfactorios los compuestos de estaño como, por ejemplo, el sulfato de estaño. Sin embargo, pueden también usarse para la impregnación soluciones no acuosas, menos económicas, que contengan compuestos organosolubles, por ejemplo el estaño tetrafenílico. Como



Los residuos de halógeno son generalmente considerados indeseables, los haluros de estaño no son compuestos preferidos de impregnación.

185 Después de la impregnación, el compuesto tratado con estaño puede ser secado a temperaturas comprendidas entre 38° y 204° C. y/o preferiblemente calcinado a temperaturas de 427° - 649° C., o superiores, por ejemplo de 982° - 1371° C.

190 Los catalizadores según la presente invención pueden ser modificados ulteriormente, de manera ventajosa, mediante la incorporación en pequeñas cantidades de metal alcalino en una fase de precipitación de la preparación del catalizador.

Según la forma de realización de la presente invención el catalizador tiene los siguientes límites de composición:

- 195	<u>Elemento</u>	<u>Porcentaje en peso</u>	
		<u>Amplio</u>	<u>Preferido</u>
	Metal ferroso	20-75	22-45
	Estaño	1-50	14-48
	Fósforo	0,5-10	2-6
200	Metal alcalino	1-6	2-4

Los catalizadores de la presente invención que contienen metal alcalino pueden ser preparados por cualquier método adecuado, siempre que se tenga en cuenta la necesidad de introducir en la composición el metal alcalino durante una fase de precipitación en la cual el componente de metal ferroso y el componente de estaño se encuentren en estado de gel húmedo. En una forma de realización preferida, el estaño y el metal ferroso son coprecipitados en solución, en presencia de un adecuado compuesto de metal alcalino. Alternativamente, pueden coprecipitarse el estaño y el metal ferroso, y el gel húmedo resultante puede ser impregnado con un adecuado compuesto de metal alcalino.



El componente de fósforo de la composición de catalizador puede ser introducido en cualquier momento. Así, el componente de fósforo puede ser introducido en la mezcla que
215 contiene el componente de estaño y el componente de metal ferroso antes, durante o después del momento de la introducción del componente de metal alcalino. El componente de fósforo no necesita ser introducido en la fase de gel húmedo, pero el gel
220 secado, e incluso calcinado, puede ser impregnado con un adecuado compuesto de fósforo. Dentro de estos límites, puede emplearse cualquier secuencia adecuada de operaciones tal que la composición catalítica resultante tenga un área de superficie catalítica de cuando menos un metro cuadrado por gramo.

Un procedimiento particularmente conveniente es el de introducir en la zona de coprecipitación el componente de
225 metal alcalino empleando un estannato de metal alcalino, como por ejemplo estannato de potasio o estannato de sodio como fuente del componente de estaño. Una vez que el estannato ha sido sometido a coprecipitación con un adecuado compuesto de metal
230 ferroso, el contenido de metal alcalino del gel húmedo resultante puede ser regulado sobre el nivel deseado mediante lavado con agua, si el contenido de metal alcalino es demasiado elevado, o por impregnación con un compuesto de metal alcalino, si el contenido de metal alcalino es demasiado bajo.

235 Según las proporciones de los compuestos de estaño, de metal ferroso y de fósforo en la fase de coprecipitación, puede requerirse durante la coprecipitación la adición de una base inorgánica para mantener un adecuado pH de aproximadamente 7, o más. Con este fin, puede ser conveniente un hidróxido de
240 metal alcalino, y el metal alcalino procedente de esta fuente, según el grado del eventual lavado siguiente, puede ser utili-



zado para obtener una parte del contenido deseado de metal alcalino del catalizador acabado.

245 Esencialmente cualquier compuesto de metal alcalino puede ser empleado en la preparación del catalizador, siempre que ninguno de los compuestos sea perjudicial para el catalizador final de deshidrogenación oxidativa y siempre que se eliminen esencialmente de la composición final de catalizador, mediante lavado, digo mediante lavado o por volatilización, los
250 otros elementos, que no sean oxígeno, de los compuestos usados.

Según otra forma de realización de la invención, el catalizador puede ser modificado ventajosamente mediante la incorporación al mismo de una pequeña cantidad de arsénico, antimonio o bismuto. En tal modificación, el catalizador tiene los
255 campos siguientes de composición :

	<u>Elemento</u>	<u>Porcentaje en peso</u>	
		<u>Amplio</u>	<u>Preferido</u>
	Metal ferroso	26-75	30-45
	Estaño	1-50	14-35
260	Fósforo	0,5-10	2-6
	Arsenico, antimonio o bismuto	1-10	1-5
	Metal alcalino	0-6	1-4

Según un método preferido de preparación, se someten a coprecipitación, mediante la adición de una solución de hidróxido potásico, una solución de un compuesto de metal ferroso, como por ejemplo nitrato de níquel, y una solución de un compuesto de estaño, tal como por ejemplo estannato de potasio. El precipitado resultante es convenientemente lavado, tratado
265 con un compuesto de fósforo, como por ejemplo ácido fosfórico, secado y calcinado. Por ejemplo, se incorpora luego arsénico
270 al catalizador por impregnación con un compuesto de arsénico como por ejemplo, ácido arsénico o arseniato de sodio.



275 Según un método alternativo de preparación, el com-
ponente de fósforo puede ser introducido en la composición du-
rante la fase inicial de coprecipitación. En general, se pre-
fiere que el metal alcalino (de añadirse) sea introducido en
el momento de la coprecipitación del metal ferroso y del esta-
ño, o antes. También se prefiere que el componente de arsénico
(o Sb o Bi) sea añadido una vez que se haya incorporado ya el
280 componente de fósforo. Es eficaz y conveniente una impregnación
final con arsénico, particularmente una vez que el catalizador
sólido haya recibido el tamaño y la forma deseados.

285 Los materiales de alimentación deshidrogenables son
convertidos, según los procedimientos y los catalizadores de la
presente invención, a temperaturas comprendidas entre 427° y
704° C., y preferiblemente entre 510° y 649° C., a cualquier
presión conveniente, como por ejemplo entre aproximadamente 0,5
y 17 atmósferas absolutas, y con una relación volumétrica entre
el hidrocarburo y el oxígeno de 1:1 a 1:4. La presencia de va-
por es frecuentemente beneficiosa y pueden usarse relaciones
290 volumétricas, entre el vapor y el hidrocarburo, de hasta 50:1.
La capa fija de catalizador es el modo de contacto preferido,
aun cuando pueden también usarse otros modos, como el de capa
fluidizada. Para recuperar los productos de hidrogenados pueden
usarse métodos convencionales.
295

300 Los catalizadores de la presente invención, cuando se
emplean en condiciones adecuadas, tienen una larga vida activa
y rara vez, si acaso, necesitan ser regenerados. Sin embargo,
si se inactivan debido a venenos del sistema o por otras razo-
nes, pueden ser regenerados interrumpiendo simplemente el flujo
de material de alimentación y continuando el flujo del gas que
contiene oxígeno y del vapor a temperaturas de trabajo y durante



un tiempo suficiente para restablecer una importante actividad del catalizador.

305 Generalmente, en estas reacciones se forman también cuando menos cantidades indiciales de productos oxigenados distintos de los óxidos de carbono y agua. Por ejemplo, pueden obtenerse compuestos como, por ejemplo, durano, acetaldehído, furfural y ácido acético, y similares. También pueden formarse
310 algunos óxidos de carbono y productos de craquización. En algunos casos, puede formarse butadieno como producto secundario de la deshidrogenación oxidativa de isopentano en isopreno.

La invención quedará aclarada con los ejemplos siguientes :

315

E J E M P L O I

Preparación del catalizador A

Se disolvió una cantidad de 120 g. de $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ en agua destilada para obtener una solución de 200 cm³. Análogamente, se hizo con 116,4 g. de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ una solución de
320 200 cm³. Cada una de estas soluciones fué añadida, simultáneamente y a gotas, a 200 cm³ de agua destilada, agitando a temperatura ambiente. Durante la adición, el pH era de 7-9. El precipitado resultante fué entonces filtrado, lavado tres veces con porciones de 750 cm³ de agua destilada, que dieron 311 g.
325 de gel húmedo. Una porción de 103 g. del gel húmedo fué mezclada entonces con 6,0 g. de H_3PO_4 (85%), secada luego a 105° C., calcinada a 593° C. durante 3 horas en aire, molida y tamizada a 20-40 mallas. El catalizador tenía un área de superficie de 81 m²/g. y contenía un 4,7% de P, 26% de Ni, 47% de Sn y aproximadamente un 0,2% de K en peso.
330

E J E M P L O II

Preparación del catalizador B



335 Se disolvió una cantidad de 60 g. de $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ y
 de 58 g. de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en una cantidad de agua suficiente
 para producir soluciones de 200 cm³ de cada uno. Cada una de
 estas soluciones fué añadida entonces simultáneamente y a go-
 340 tas a 200 cm³ de agua destilada, usando 2N KOH suficiente para
 mantener un pH de 7-8 durante la adición. Se filtró el precipi-
 tado resultante y se lavó con 750 cm³ de agua destilada. Se
 mezcló entonces el gel húmedo con 7,5 g. de H_3PO_4 (85%). Se
 secó la mezcla durante unas 16 horas a 105° C., luego se cali-
 cinó durante 3 horas a 593° C., se molió y se tamizó a un tama-
 ño de partículas de 20-40 mallas. Este catalizador tenía un
 área de superficie de 110 m²/g. y contenía el 4,2% en peso de P.

345

E J E M P L O III

Preparación del catalizador C

350 Se disolvió una cantidad de 120 g. de $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ y
 de 233 g. de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ cada una con agua destilada sufi-
 ciente para obtener una solución de 400 cm³ de cada una. Cada
 una de estas soluciones fué añadida luego simultáneamente y a
 355 gotas a una cantidad de 400 ml. de agua destilada, manteniendo
 un pH de 7-8 mediante la adición a gotas de 2N KOH. Se filtró
 el precipitado resultante, se lavó tres veces, obteniendo 420 g.
 de gel húmedo. Una parte de 70 g. del gel húmedo fué mezclada
 entonces con 2,0 g. de H_3PO_4 (85%). Se secó entonces el gel a
 105° C., luego se calcinó durante 3 horas a 593° C. Entonces,
 se molió el sólido y se tamizó a un tamaño de 20-40 mallas. El
 catalizador acabado contenía un 1,5% de P, 37% de Sn, 32% de Ni,
 y 0,09% de K en peso.

360

E J E M P L O IV

Preparación del catalizador D

Se preparó este catalizador de una manera muy similar



365 a la del catalizador C, excepto que se impregnó con 4,0 g. de H_3PO_4 (85%) otra parte de 70 g. del gel húmedo producido por el método del catalizador C. El catalizador contenía el 5,4% en peso de P.

E J E M P L O V

Preparación del catalizador E

370 Se preparó un catalizador de Ni/Sn/P/O de una relación atómica Ni:Sn:P de aproximadamente 3:1:1. Se mezcló con 50 ml de 1M $SnSO_4$ y 3,5 ml de H_3PO_4 (85%). Luego, se hirvió la mezcla hasta que se puso o adquirió consistencia de jalea. Se siguió calentando la mezcla en una estufa prevista para alcanzar 649° C. en 2 horas, después de lo cual fué mantenida a 375 649° C. durante otras 4 horas. Durante la calcinación, la composición se espumó, se dilató y luego se solidificó en una masa porosa de baja densidad. Entonces, se enfrió esta masa y se molió a un tamaño de partículas de 20-28 mallas.

E J E M P L O VI

380 Deshidrogenación oxidativa de varias alimentaciones

385 Se usó, para promover una reacción de deshidrogenación oxidativa, cada uno de los catalizadores A-E. En cada una de las tandas, se hizo pasar una alimentación deshidrogenable sobre el catalizador dentro de un reactor catalítico de capa fija a presión atmosférica y en otras condiciones determinadas. Después de llevar cierto tiempo en la corriente, se tomaron muestras del gas que salía de la zona de reacción y se analizaron por cromatografía de gas-líquido. Con estos resultados, se calcularon la conversión y los rendimientos en varios productos. 390 Los resultados de dichas tandas están indicados en la Tabla siguiente :



Deshidrogenación oxidativa

Tanda	1	2	3	4	5
Catalizador	A	B	C	D	E
395 Alimentación	Butano	Isocamilenos	Butano	Buteno-2	Isopentano
GHSV					
Alimentación	300	400	150	300	1000
Aire	1500	3300	1500	1320	5000
Vapor	1580	9700	3100	5500	10000
400 Corriente, horas	1	12	1	3	0.25
Temp. °C	566	566	566	538	593
Conversión, %	25	60.4	44	69.6	20.5
Rendimientos					
Dioléfina	11	38.4	15.2	54.3	4.7
405 Monoolefina	4	-	6.6	-	0
Craquizada	3	0.9	3.0	2.6	-
Oxidos de carbono	7.5	21.3	18.8	12.8	-
Modividad (1) a					
410 Mono- y Dienos	58	63.5	50.0	78	23

(1) La modividad es una selectividad modificada basada en el análisis de los productos en fase gaseosa en busca de hidrocarburos y óxidos de carbono convertidos y de producto de alimentación sin convertir.

415 Los datos de conversión/rendimiento están indicados sobre la misma base que la modividad.

Los datos de la Tabla anterior muestran que los catalizadores de la presente invención son eficaces en la promoción de la deshidrogenación oxidativa de varios materiales parafínicos y olefínicos en esencial ausencia de halógeno. En particular, las Tandas 1 y 3 muestran la deshidrogenación oxidativa, en una sola fase, de butano en importantes cantidades de butadieno.

E J E M P L O VII

425 Preparación de catalizadores

Se preparó un catalizador de Ni/Sn/P/O preparando soluciones acuosas separadas de 1160 g. de $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 400 g. de $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 289 g. de KOH (85%. Se añadieron luego las tres soluciones, simultáneamente y a gotas, en un recipiente con agitador de agua, manteniendo un pH de aproximadamente 8-9. Se filtró el gel húmedo resultante y se lavó con agua destilada de

430



manera suficiente para reducir al nivel deseado el contenido de potasio. Luego se mezcló íntimamente el gel húmedo con una solución acuosa que contenía 62 g. de H_3PO_4 (85%). A continuación se secó la mezcla a $104^{\circ} C.$, se calcinó a $593^{\circ} C.$ durante 3 horas, se molió y por fin se tamizó a un tamaño de partículas de 20-40 mallas. La composición de Ni/Sn/P/O contenía un 42% de Ni, 27% de Sn, 3,1% de P y 0,63% de K en peso. Tenía un área de superficie de $155 m^2/g.$

440 Se impregnó una porción de 5 g. del material anterior con un 2,5% en peso de Sn mezclándola con $10 cm^3$ de una solución acuosa que contenía 0,225 g. de $SnSO_4$. Luego, se secó a $104^{\circ} C.$ y se calcinó a $593^{\circ} C.$ durante 3 horas.

E J E M P L O VIII

445 Cada uno de los dos catalizadores preparados en el Ejemplo VII fué usado en la deshidrogenación oxidativa de butano en tandas separadas. Las tandas fueron ejecutadas en un reactor de capa fija a $593^{\circ} C.$ y a temperatura atmosférica. Las velocidades espaciales del butano, oxígeno y vapor fueron de 500, 530 y 5000 respectivamente. Se sacaron muestras del efluente después de 18 horas y otra vez después de 65 horas. Los resultados de estas Tandas están indicados en la Tabla siguiente:

Deshidrogenación oxidativa de butano

Catalizador	Ni/Sn/P/O (con un 2,5% adicional de Sn)		Ni/Sn/P/O (sin impregnación adicional con Sn)	
	18	65	18	65
En corriente, horas	18	65	18	65
Conversión, %	40.5	39.3	41.8	40.0
Rendimientos, % molar				
460 Butadieno	19.6	18.8	19.7	16.8
Butenos	6.0	8.5	7.4	10.3
Craquizado	4.1	4.0	5.0	5.1
Oxidado	10.9	8.1	9.7	7.9
Modividad (1), %, a :				
465 Butadieno	48.4	47.7	47.2	42.0
Butenos y butadieno	63.1	69.4	65.0	67.7

(1) La modividad es una selectividad simplificada basada en el análisis de productos en fase gaseosa en busca de hidrocarburos convertidos, óxidos de carbono y producto alimentado sin convertir.

470

Como se ha dicho, las conversiones y los rendimientos están indicados sobre la misma base que la modividad.



475 Los datos indican que, durante el período en corriente de 18 a 65 horas, hubo un cambio relativamente pequeño de la actividad en el catalizador de la invención, que contenía la pequeña cantidad de estaño impregnado adicional. Sin embargo, durante este período, hubo una disminución más importante de la actividad con el catalizador. La reducción de actividad fué evidente en la conversión, pero particularmente en la selectividad y en los rendimientos en butadieno.

E J E M P L O IX

485 Se preparó una serie de cinco catalizadores en la cual la composición del catalizador era esencialmente idéntica, excepto en lo que concierne al nivel de potasio. Se mezclaron simultáneamente y a gotas, agitando, soluciones de cantidades equimolares de $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ con un pH de 7-9. Se filtró el precipitado resultante y se dividió en cinco porciones. Se varió para cada una de estas porciones el procedimiento de lavado desde una ausencia total de lavado hasta lavados con cuatro 490 aguas, influyendo así en el nivel de potasio residual de cada porción. Después del lavado, cada porción fué impregnada con la misma cantidad de ácido fosfórico, tal que el catalizador acabado (después de secado, calcinado a $593^\circ C.$ durante 3 horas, molido y tamizado a un tamaño de 10-40 mallas) contenía aproximadamente 5% en peso de P, aproximadamente 13% en peso de Ni y 495 aproximadamente 44% en peso de Sn. Cada uno de estos catalizadores fué usado para promover la deshidrogenación oxidativa de butano en tandas en las cuales el butano, convenientemente diluído con aire y vapor, era conducido sobre el catalizador a 500 temperaturas esenciales similares. Las velocidades ponderales espaciales del butano, del aire y del vapor fueron de 300, 1500 y 3000 GHSV respectivamente. Después de unos 60 minutos en co-



505 rriente, se tomaron muestras del efluente gaseoso procedente de la zona de reacción y se analizaron mediante cromatografía de gas-líquido. Se calcularon entonces la conversión y la selectividad de los productos deseados. Los resultados de estas tandas están indicados en la Tabla siguiente :

Deshidrogenación oxidativa de butano

Tanda	1	2	3	4	5
Catalizador	A	B	C	D	E
Nº de lavados de gel húmedo	0	1	2	3	4
Potasio residual, % en peso	7.8	2.1	0.47	0.15	0.02
Area de superficie, m ² /g.	45	69	-	-	154
515 Temperatura de reacción, °C	607	607	621	621	632
Conversión, %	23.4	30.7	28.2	27.3	29.1
Rendimiento, % en :					
Butadieno	0.0	12.4	11.7	10.9	10.0
Butenos	2.5	5.7	0.7	0.2	0.7
520 Productos craquizados	12.4	4.9	3.9	2.8	4.0
Oxidos de carbono	7.3	7.5	11.4	12.8	13.8
Motividad (1), %, a :					
Butadieno	0	40	41	40	34
Butadieno y butenos	11	59	44	41	37
525 Todas las olefinas	65	75	57	51	52

(1) Selectividad simplificada basada en el análisis de productos en fase gaseosa en busca de hidrocarburos convertidos, óxidos de carbono y productos sin convertir.

530 Como se usan aquí, y en los Ejemplos sucesivos, las conversiones/rendimientos están indicados sobre la misma base de la motividad.

4 Los resultados de estas series de tandas muestran que la presencia de ciertos niveles de potasio en el catalizador de Ni/Sn/P/O de deshidrogenación oxidativa es beneficiosa. En la Tanda 2, por ejemplo, se ve que la presencia de aproximadamente un 2% en peso de potasio en el catalizador se traduce en una 535 lenta combustión a los óxidos de carbono y en un rendimiento mucho más elevado en producto deshidrogenado, especialmente en butenos. Adicionalmente, los datos muestran que cantidades excesivas de potasio son perjudiciales por cuanto se produce una drástica disminución de la motividad en butadienos. De manera 540 similar, los niveles de potasio inferiores al 1% aproximadamente



no proporcionan los resultados mejorados.

E J E M P L O X

Preparación del catalizador F

545 De una manera esencialmente similar a la del Ejemplo IX, se preparó un catalizador usando los mismos ingredientes, excepto que se usó en la coprecipitación una relación molar de Ni:Sn de 2:1 y el lavado del gel húmedo fué limitado, para permitir un importante contenido de potasio residual. Así, el catalizador contenía aproximadamente 4% de P, 2-3% de K, 36% de Ni y 36% de Sn.

550

E J E M P L O XI

Preparación del catalizador G

555 En este ejemplo, se preparó el catalizador de una relación molar de Ni:Sn de 3:1. Se disolvió una cantidad de 80 g. de $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ en agua destilada suficiente para hacer 320 cm³ de solución. Análogamente, se disolvieron 210 g. de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ para hacer 600 cm³ de solución y se disolvieron 52,8 g. de KOH (85%) para obtener una solución de 200 cm³. Las soluciones anteriores de estaño y níquel fueron añadidas simultáneamente y a gotas a 600 cm³ de agua destilada, manteniendo un pH de 7,8-9,0 con solución de KOH. Se filtró el precipitado resultante, se lavó una vez con 900 cm³ de agua destilada y otra vez con 300 cm³ de agua destilada. Una porción de 142 g. del gel húmedo fué mezclada con 4,0 g. de H_3PO_4 (85%) y luego secada a 105° C. y calcinada en corriente de aire a 593° C. durante 3 horas. El sólido resultante fué molido y tamizado a un tamaño de 20-40 mallas. El catalizador acabado tenía un área de superficie de 65 m²/g. y contenía un 35% de Ni, 23% de Sn, 3,4% de P, 4,5% de S y 3,3% de K. en peso.

560

565

570

E J E M P L O XIIPreparación del catalizador H

575 Se preparó un catalizador de una relación molar de Ni:Sn de 6:1. Se diluyó una cantidad de 40 g. de $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ con agua suficiente para obtener una solución de 300 cm³. Análogamente, se diluyeron 210 g. de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ hasta 600 cm³ y se diluyeron 52,8 g. de KOH (85%) hasta 200 cm³. Se mezclaron las soluciones de níquel y de estaño, simultáneamente y a gotas, en 400 cm³ de agua destilada con solución de KOH suficiente para mantener un pH de 7,0-8,5. El precipitado resultante

580 fué lavado una vez con 1000 cm³ de H_2O y luego nuevamente con 1200 cm³ de H_2O . Se mezcló una porción de 128 g. de gel húmedo con 3,07 g. de H_3PO_4 (85%), siguiendo un secado a 105° C., una calcinación durante 3 horas a 593° C. en aire corriente, y una

585 molienda y tamizado a partículas de 20-40 mallas. El catalizador acabado tenía un área de superficie de 65 m²/g. y contenía un 46% de Ni, 15% de Sn, 3,4% de P, 5,0% de S y 1,4% de K en peso.

E J E M P L O XIII590 Preparación del catalizador I

Se disolvió una cantidad de 60 g. de $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ y 81 g. de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en agua destilada suficiente para obtener de cada uno soluciones de 200 cm³. Se añadió cada una de estas soluciones, simultáneamente y a gotas, a 200 cm³ de agua destilada. Durante la precipitación, se añadió una solución 2M

595 de KOH para mantener un pH de aproximadamente 8. Se filtró el precipitado resultante y se lavó una vez con 750 cm³ de agua destilada. Se mezcló una porción de 100 g. del gel húmedo con 3,6 g. de H_3PO_4 (85%), se secó a 105° C., se calcinó a 593° C. durante tres horas en aire corriente, se molió y se tamizó a un

600



tamaño de partícula de 20-40 mallas. El catalizador acabado tenía un área de superficie de 81 m²/g y contenía un 22% de Fe, 45% de Sn, aproximadamente 2% de K y 3,9% de P en peso.

E J E M P L O XIV

605 Preparación del catalizador J

Una cantidad de 60,0 g. de $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ y otra cantidad de 50,0 de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ fueron disueltas cada una en agua suficiente para obtener una solución de 200 ml. de cada una. Se añadieron estas dos soluciones, simultáneamente y a gotas, a 200 cm³ de agua destilada de modo que el pH final era de 7,5. Se filtró el precipitado y se lavó una vez con 750 cm³ de agua destilada, produciendo 116 g. de gel húmedo. Se trató una porción de 5,6 gramos del gel húmedo con 3,6 g. de H_3PO_4 (85%), que se diluyó con agua hasta 20 cm³. Se secó entonces la mezcla a 105° C., se calcinó en aire corriente a 593° C. durante 3 horas, se molió y se tamizó a un tamaño de partículas de 20-40 mallas. El catalizador acabado contenía un 22% de Co, 48% de Sn, aproximadamente 2% de K y 4,2% de P en peso.

E J E M P L O XV

620 Preparación del catalizador K

Una cantidad de 53,6 g. de $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ y 50 g. de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ fueron disueltas cada una en agua destilada suficiente para dar soluciones de 225 cm³ de cada una. Luego, se añadieron a gotas y simultáneamente estas soluciones a 200 cm³ de agua destilada de modo que el pH final era de 8,7. Se filtró el precipitado resultante, se lavó una vez con 750 cm³ de agua destilada y se mezcló con 7,5 g. de H_3PO_4 (85%), diluido con agua hasta 40 cm³. Se secó la mezcla a 105° C., se calcinó a 593° C. durante 3 horas al aire y se molió y tamizó a un tamaño de partícula de 20-40 mallas. El catalizador acabado tenía un



área de superficie de 94,4 m²/g y contenía un 22% de Ni, 42% de Sn; aproximadamente 1% de Na y 4,1% de P en peso.

E J E M P L O XVI

635 Luego se usó cada uno de los catalizadores F-K, cuya preparación se ha descrito en anteriores ejemplos, para promover la deshidrogenación oxidativa de varios materiales de alimentación. En cada tanda, se condujo la alimentación sobre el catalizador en condiciones determinadas y se tomaron muestras del efluente después de un determinado tiempo de estar en corriente. En la Tabla siguiente se indican los resultados de estas conversiones.

		<u>Deshidrogenación oxidativa</u>					
Tanda		6	7	8	9	10	11
Catalizador		F	G	H	I(Fe)	J(Co)	K(Na)
Alimentación		Butano	Isopentano	Isopentano	Butano	Butano	Butano
645	GHSV						
	Alimentación	500	1000	1000	300	300	300
	Aire	3000	5500	5000	1500	1500	1500
	Vapor	6000	19600	10000	3200	3700	3000
	En corriente, horas	12	12	12	1	1	12
650	Temperatura, °C.	593	566	593	593	593	593
	Conversión, %	47	21.3	25	28.2	36.1	35.6
	Rendimiento, %, en						
	Diolefina	22.3	7.5	6.6	3.6	6.2	16.5
	Monocolefina	5.3	4.9	2.0	8.2	5.0	3.5
655	Craquizado		2.2		3.1	10.2	3.9
	Óxidos de carbono		6.7		13.0	12.7	11.5
	Modividad (1) en :						
	Mono- + dienos	58	58.2	35	41.8	36.5	56.9

660 (1) La modividad es una selectividad modificada basada en el análisis de productos en fase gaseosa, para determinar los hidrocarburos convertidos, los óxidos de carbono y la alimentación sin convertir.

E J E M P L O XVII

Preparación de catalizadores

665 1160 g. de NiNO₃·6H₂O, 400 g. de K₂SnO₃·3H₂O y 289 g. de KOH al 85% fueron disueltos cada uno en agua. Luego se añadieron las tres soluciones, simultáneamente y a gotas, en un recipiente de agua agitado, manteniendo el pH en el campo 8-9. Se



670 filtró el gel húmedo resultante y se lavó con agua destilada lo suficiente para reducir al nivel deseado el contenido de potasio. Luego se mezcló íntimamente el gel húmedo con una solución acuosa que contenía 62 g. de H_3PO_4 (85%). Luego se secó la mezcla a $104^\circ C.$, se calcinó a $593^\circ C.$ durante 3 horas, y se molió a un tamaño de 20-40 mallas de tamiz. La composición de Ni/Sn/P/O contenía un 42% de Ni, 27% de Sn, 3,1% de P y 675 0,63% de K en peso. Tenía una relación atómica Ni:Sn de aproximadamente 3:1 y un área de superficie de 155 m²/g.

Una porción de 5 g. de la composición de Ni/Sn/P/O, preparada como se ha dicho anteriormente, fué impregnada entonces con arsénico por contacto con 10 cm³ de una solución acuosa 680 que contenía 0,236 g. de H_3AsO_4 . El catalizador sólido impregnado fué secado entonces a $104^\circ C.$ y clacinado durante 3 horas a $593^\circ C.$ Contenía aproximadamente un 2,5% en peso de As.

Se impregnó análogamente, pero con sólo 0,047 g. de H_3AsO_4 , otra porción de 5 g. de la composición de Ni/Sn/P/O 685 preparada como se ha dicho anteriormente. El catalizador acabado contenía aproximadamente un 0,5% en peso de As.

Porciones de 80 g. de $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$, 232 g. de $NiNO_3 \cdot 6H_2O$ y 59 g. de KOH (85%) fueron disueltas cada una en agua. Luego se añadieron las tres soluciones, simultáneamente 690 y a gotas, a un recipiente de agua con agitador, manteniendo el pH sobre 7-9 aproximadamente. Se filtró y se lavó el gel húmedo. Se mezcló íntimamente un cuarto del gel húmedo con 2,2 g. de H_3AsO_4 en 35 cm³ de agua, se secó luego a $104^\circ C.$, se calcinó a $593^\circ C.$ durante 3 horas, se molió y se tamizó a un tamaño de 20-40 mallas. El catalizador contenía un 42% de Ni, 26% 695 de Sn, 2% de K y 4,4% de As. La relación atómica Ni:Sn era de aproximadamente 3:1.



E J E M P L O XVIII

700 Cada uno de los cuatro catalizadores preparados según el Ejemplo XVII fué usado en la deshidrogenación oxidativa de butano en tandas separadas. Las tandas fueron ejecutadas en un reactor de capa fija a 593° C. y a presión atmosférica. Las velocidades ponderales espaciales del butano, aire y vapor fueron respectivamente de 500, 2.500 y 5.000 GHSV. Se tomaron
705 muestras de las corrientes efluentes después de 12 horas de estar en corriente y se analizaron. Los resultados de estas tandas con cada uno de estos catalizadores están indicados en la Tabla siguiente :

		Tanda 1	Tanda 2	Tanda 3	Tanda 4
		Ni/Sn/P/As/O	Ni/Sn/P/As/O	Ni/Sn/P/O	Ni/Sn/As/O
710	Catalizador				
	Relación atómica Ni:Sn	3:1	3:1	3:1	3:1
	K, % en peso	0.63	0.63	0.63	2
	P, % en peso	3	3	3	0
	As, % en peso	2.5	0.5	0	4.4
715	Conversión, %	47.9	45.3	39.3	31
	Rendimiento, % molar				
	Butadieno	20.7	20.9	19.0	11.5
	Buteno	12.2	8.3	5.5	5.1
	Butadieno y butenos	32.9	29.2	24.5	16.6
720	Productos craquizados	6.3	5.8	4.7	4.1
	Oxidos de carbono	8.7	10.3	10.1	10.0
	Modividad (1), % molar				
	al butadieno	43.2	46.2	46.8	37
	al butadieno y buteno	68.7	64.4	62.1	54

725 (1) Modividad es una selectividad simplificada basada en el análisis de productos en fase gaseosa en busca de hidrocarburos convertidos, óxidos de carbono y productos alimentados sin convertir. Tales como se usan aquí, la conversión y el rendimiento están indicados sobre la misma base que la modividad.

730 Los datos de la Tabla anterior muestran que los catalizadores de las Tandas 1 y 2 proporcionan resultados de deshidrogenación oxidativa de butano superiores a los de los catalizadores de control, muy afines, de las Tandas 3 y 4. La comparación de los resultados de la Tanda 1 con los de la Tanda 3 muestra
735 que la adición de arsénico al catalizador de Ni/Sn/P/O elevó



la conversión de un 39 a un 48% aproximadamente, sin aumento de los productos craquizados y oxidados combinados. El grueso de la mayor conversión correspondió a la producción de buteno.

740 La comparación de las Tandas 1 y 2 de la invención con las Tandas 3 y 4 de control muestra que, para obtener los beneficios de la composición mejorada de catalizador, tienen que estar presentes tanto el fósforo como el arsénico. La omisión de cualquiera de ellos produce resultados inferiores.

E J E M P L O XIX

745 Se disolvieron 56,5 g. de $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ en agua destilada suficiente para hacer 300 cm³. Análogamente, se disolvieron 277,0 g. de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ fueron disueltos en agua destilada suficiente para hacer 600 cm³ y 87,0 g. de KOH al 85% fueron disueltos en agua destilada suficiente para hacer 217 cm³.

750 Luego, se disolvieron lentamente las tres soluciones y se añadieron simultáneamente, a gotas, en un recipiente con agitador que contenía 600 cm³ de agua destilada, manteniendo un campo de pH de 7,8-8,7. El pH final era de 8,7. Se filtró el precipitado resultante y se lavó con agua destilada suficiente para obtener el nivel deseado de potasio residual.

755 Se dividió el gel húmedo en dos porciones iguales. Se trató una porción con 35 cm³ de una solución que contenía 8 g. de H_3PO_4 al 85%. La otra porción del gel húmedo fue tratada con la misma cantidad de ácido fosfórico y también con 25 cm³ de una solución de $SbCl_3$ que contenía 0,120 g. de Sb/cm³.

760 Ambas porciones de gel húmedo fueron secadas por la noche en una estufa de tiro forzado a 120^o C. Luego se calcinó el material seco en un horno a 593^o C. durante tres horas. Se molió el material calcinado y se tamizó a un tamaño de 20-40 mallas. Para una comparación ulterior, se preparó de manera si-



milar un catalizador que contenía antimonio, pero exento de fósforo.

770 El catalizador exento de antimonio contenía un 48% en peso de níquel, 17% en peso de estaño, 4,1% en peso de fósforo y 0,9% en peso de potasio y tenía un área de superficie de 135 m²/g. El análisis del catalizador que contenía antimonio fué similar, excepto que contenía también 5,3% en peso de antimonio y tenía un área de superficie de 66 m²/g.

775 Los catalizadores preparados como se ha dicho anteriormente sometidos fueron a ensayo para la deshidrogenación oxidativa de butano en varias tandas a 635^o C. y a presión atmosférica. La velocidad del butano era de 500 GHSV y las relaciones volumétricas oxígeno:butano:valor era de 1,2:1,0:15. Después de 12 horas en corriente, se tomaron muestras de efluente de reacción y se analizaron por cromatografía de gas-liquido. Los resultados del ensayo están indicados a continuación.

780

Deshidrogenación oxidativa de butano

Catalizador	Tanda 5			Tanda 6			Tanda 7			
	Relación atómica Ni:Sn			Ni/Sn/P/Sb/O	Ni/Sn/P/O	Ni/Sn/P/O	Ni/Sn/Sb/O	Ni/Sn/Sb/O	Ni/Sn/Sb/O	
785	5:1			5:1	5:1	5:1				
Conversión, %	46			50	33					
Rendimiento (1)										
Butadieno	17.1			26.1	0.7					
Butenos	18.5			5.8	2.4					
Craquizado	4.3			4.0	11.1					
790	Óxidos de carbono			6.5	14.3	19.2				
Modividad (2)										
A butadieno	37			52	2					
A butadieno + butenos	77			64	9					

795 (1) En moles, cada 100 moles de butano alimentado a la zona de reacción.

800 (2) La modividad es una selectividad simplificada basada en el análisis de productos en fase gaseosa en busca de hidrocarburos convertidos, óxidos de carbono y producto alimentado sin convertir. Como se usan aquí, la conversión y el rendimiento están indicados sobre la misma base que la modividad. Las unidades son moles de producto cada 100 moles de butano convertido.



805 Si se compara la Tanda 5 con la Tanda de control 6, se ve que la presencia del antimonio aumenta considerablemente el rendimiento en butenos, de modo que la modividad (selectividad modificada) general al butadieno + butenos resulta considerablemente mejorada. La comparación entre las Tandas 5 y 7 muestra que la presencia del antimonio no excluye la presencia de fósforo para la obtención de un catalizador de elevada actividad en la deshidrogenación oxidativa.

810

E J E M P L O XX

815 Se disolvieron en porciones separadas de 200 ml. de agua destilada 120 g. de $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ y 116,4 g. de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Se añadieron simultáneamente y a gotas estas soluciones a 200 ml de agua destilada agitada, manteniendo un pH de 6,8-7,4. El pH final fué de 7,6. Se lavó el precipitado resultante con agua suficiente para obtener el contenido de potasio residual deseado y se trató después con 18,0 g. de H_3PO_4 al 85% en peso, que se diluyó con agua destilada hasta 50 cm³.

820 Luego se dividió en seis porciones iguales el gel humedo tratado con ácido fosfórico. Una porción no recibió ningún tratamiento químico adicional, mientras que otra porción fué tratada con 9,6 cm³ de una solución acuosa de nitrato de bismuto que contenía bismuto en cantidad suficiente para proporcionar aproximadamente 1% en peso de bismuto en el catalizador sólido, después del secado y de la calcinación. Cada una de las dos porciones de gel húmedo fué secada por la noche a 105° C. en una estufa de tiro forzado y luego calcinada a 593° C. durante tres horas. Por fin, se molió el material seco y se tamizó a un tamaño de 20-40 mallas. El catalizador de la invención contenía aproximadamente un 4,7% en peso de fósforo y aproximadamente un 1% en peso de bismuto. El catalizador de con-

830



835 trol exento de bismuto era similar en su composición, excepto por la ausencia de bismuto. Ambos catalizadores contenían aproximadamente 0,21% en peso de potasio.

840 Los catalizadores preparados como se ha dicho anteriormente fueron ensayados para la deshidrogenación oxidativa de butano en un reactor de capa fija, calentado por un horno. La temperatura de control del horno era de 593° C. Se condujo a través del reactor, a presión atmosférica, una mezcla de butano, vapor y aire. La velocidad del butano era de 300 GHSV. La relación oxígeno:butano; vapor era de 1:1:10 en volumen. Después de estar en corriente durante tres horas, se tomaron muestras del efluente y se analizaron. Los resultados de los ensayos están indicados en la Tabla siguiente :

Deshidrogenación oxidativa de butano

Catalizador	Tanda 8	Tanda 9
Relación atómica Ni:Sn	Ni/Sn/P/Bi/O	Ni/Sn/P/O
	1:1	1:1
Conversión, %	34.5	31.2
850 Rendimientos (1)		
Butadieno	14.7	13.5
Butadieno + butenos	16.4	14.3
Modividad (2)		
A butadieno + butenos	48	46

855 (1) En moles cada 100 moles de butano alimentado a la zona de reacción.
 (2) La modividad es una selectividad simplificada basada en el análisis de productos en fase gaseosa en busca de hidrocarburos convertidos, óxidos de carbono y producto alimentado sin convertir. Como se usan aquí, la conversión y el rendimiento están indicados sobre la misma base que la modividad. Las unidades son moles de producto cada 100 moles de butano convertido.

865 Los datos ilustran los efectos de la adición de pequeñas cantidades de bismuto al catalizador de Ni/Sn/P/O de deshidrogenación oxidativa. La comparación entre las Tandas 8 y 9 muestra que se obtuvieron mayores cantidades de butadieno y butenos.



E J E M P L O XXI

870

De una manera esencialmente similar a la del Ejemplo XX, se prepararon tres nuevos catalizadores de Ni/Sn/P/Bi/O que contenían cantidades variables de bismuto. Uno de tales catalizadores (Tanda 10) contenía un 4,0% en peso de fósforo, 2,3% en peso de potasio, 0,61% en peso de bismuto, 22% en peso de níquel y tenía un área de superficie de 84 m²/g. Otros dos catalizadores según la invención tenían composiciones similares, excepto que el nivel de bismuto era de 2,0 y respectivamente 3,1. También se preparó con fines de comparación un catalizador exento de bismuto, obtenido de manera análoga.

875

880

Se sometieron los catalizadores a ensayo de deshidrogenación oxidativa de butano en condiciones esencialmente idénticas a las del Ejemplo XX. Los resultados de estos ensayos están indicados en la Tabla siguiente.

Deshidrogenación oxidativa de butano

885

Catalizador	Tanda 10	Tanda 11	Tanda 12	Tanda 13
	Ni/Sn/P/Bi/O	Ni/Sn/P/Bi/O	Ni/Sn/P/Bi/O	Ni/Sn/P/O
Relación atómica Ni:Sn	1:1	1:1	1:1	1:1
% bismuto	0.61	2.0	3.1	0
Conversión, %	39.5	35.8	34.7	30.1
Rendimientos (1)				
Butadieno	18.3	16.6	14.5	16.0
Butadieno + butenos	20.8	20.4	18.5	17.5
Modividad (2)				
A butadieno + butenos	53	57	53	58

890

895

(1) en moles cada 100 moles de butano alimentado a la zona de reacción.
 (2) La modividad es una selectividad simplificada basada en el análisis de productos en fase gaseosa en busca de hidrocarburos convertidos, óxidos de carbono y alimentación sin convertir. Tales como se usan aquí, la conversión y el rendimiento están indicados sobre la misma base que la modividad. Las unidades son moles de producto cada 100 moles de butano convertido.

900

La comparación entre las Tandas 13, 10, 11 y 12 muestra que la presencia de bismuto aumentó la conversión y los rendimientos totales de butadieno y de butenos.



905 Todo aquello que sea accesorio en la realización del
 procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y
 las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en
 la ejecución de la invención, deberán tomarse como de orden se-
 cundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en
 910 tanto no alteren fundamentalmente las particularidades caracte-
 rísticas.

 La solicitante se reserva el derecho de obtención de
 los oportunos Certificados de Adición complementarios por las
 mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconse-
 915 jar la práctica.

N O T A :

 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de
 la presente invención, así como la forma en que la misma puede
 ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo
 920 las siguientes particularidades características, sobre las cua-
 les ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE IN-
 VENCION que se solicita.

 1). Procedimiento perfeccionado para la preparación
 de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos,
 925 que comprende estaño y fósforo combinados químicamente con
 oxígeno, procedimiento c a r a c t e r i z a d o por el he-
 cho de que los ingredientes del catalizador son combinados en
 proporciones que producen los siguientes campos de composición
 en porcentajes ponderales :

930	Hierro, cobalto y/o níquel	de 20	á	75
	Estaño	" 1	"	50
	Fósforo	" 0,5	"	10
	Metal alcalino	" 0	"	6
	Arsénico antimonio y/o bismuto	" 0	"	10

mce



935 siendo el resto oxígeno combinado, y teniendo dicho catalizador un área específica de superficie de cuando menos 1 m² por gramo.

940 2). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que los ingredientes son combinados para producir un catalizador compuesto esencialmente de metal ferroso, estaño, fósforo y oxígeno, estando comprendido el contenido de metal ferroso entre el 26 y 75% en peso.

945 3). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que los ingredientes son combinados para producir los campos siguientes de composición en porcentaje ponderal :

950	Metal ferroso	de 30	á	45
	Estaño	" 14	"	35
	Fósforo	" 2	"	6

955 4). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según las reivindicaciones 2) ó 3), caracterizado por el hecho de introducirse en la composición del catalizador de 1 a 10% en peso de arsénico.

960 5). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 4), caracterizado por el hecho de que el contenido de arsénico está comprendido entre el 1 y el 5% en peso.

6). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos,

ME



965 según las reivindicaciones 2) ó 3), caracterizado por el hecho de que se introduce en la composición del catalizador de 1 á 10% de antimonio y/o de bismuto.

970 7).- Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 6), caracterizado por el hecho de que el contenido de antimonio y/o de bismuto está comprendido entre el 1 y el 5%.

975 8).- Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según cualquiera de las reivindicaciones 2) á 7), mezclando o combinando y finalmente calcinando los componentes mencionados, caracterizado por el hecho de que el estaño y el metal ferroso son mezclados o combinados por coprecipitación en una solución acuosa de sus compuestos, y añadiéndose un compuesto de fósforo al material precipitado.

980 9).- Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según las reivindicaciones 2) ó 3), caracterizado por el hecho de que, para aumentar la actividad del catalizador, se impregna dicho catalizador calcinado con un compuesto de estaño, 985 en una cantidad que proporciona un 0,1 a 10% en peso de estaño adicional, basado en el peso total del catalizador, y de volverse a calcinar el compuesto resultante.

990 10).- Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 9), caracterizado por el hecho de que la cantidad de estaño adicional está comprendida entre el 1 y el 5% en peso.

11).- Procedimiento perfeccionado para la preparación

mce



- 995 de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 8), caracterizado por el hecho de incorporarse al gel húmedo de metal ferroso y estaño coprecipitados, un compuesto de metal alcalino en una cantidad tal que el catalizador final contiene del 1 al 6% en peso de metal alcalino.
- 1.000 12). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 11), caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene del 2 al 4% en peso de metal alcalino.
- 1.005 13).-Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 11) ó 12), caracterizado por el hecho de ser sodio o potasio el metal alcalino.
- 1.010 14).-Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según cualquiera de las reivindicaciones 8) y 11) ó 13), caracterizado por el hecho de incorporarse al catalizador un compuesto de arsénico después de la operación de coprecipitación.
- 1.015 15). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 14), caracterizado por el hecho de que el compuesto de arsénico es añadido después de la adición del compuesto de fósforo.
- 1.020 16). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según las reivindicaciones 14) ó 15), caracterizado por el hecho de que el compuesto de arsénico es ácido arsénico o arseniato sódico.
- 17). Procedimiento perfeccionado para la preparación

ME



1.025

de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 8), caracterizado por el hecho de incorporarse al catalizador un compuesto de antimonio y/o bismuto después de la operación de coprecipitación.

1.030

18). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 17), caracterizado por el hecho de añadirse el antimonio o bismuto después de la adición del fósforo.

1.035

19). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 17) ó 18), caracterizado por el hecho de que el compuesto añadido es tricloruro de antimonio o trinitrato de bismuto.

1.040

20). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, comprendiendo la deshidrogenación de un hidrocarburo a una elevada temperatura, en presencia de un catalizador conteniendo estaño y fósforo en combinación química con oxígeno, en presencia de oxígeno elemental y facultativamente en presencia de vapor, caracterizado por ejecutarse en presencia de un catalizador, según las reivindicaciones 2) ó 3) y 8) y esencialmente en ausencia de halógeno.

1.045

21). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 20), caracterizado por deshidrogenarse una parafina acíclica o un alqueno acíclico con 4 a 12 átomos de carbono por molécula, para formar el correspondiente alqueno y/o alcadieno, a una temperatura comprendida entre 427 y 704° C., a una relación molar entre el hidrocarburo y el oxí-

1.050

ME



- 1.055 geno comprendida entre 1:1 y 1:4.
- 22). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 21), caracterizado por el hecho de que el material inicial es butano, isoamileno, 2-buteno o isopentano.
- 1.060
- 23). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, en el que se realiza la deshidrogenación de un hidrocarburo a elevada temperatura en presencia de un catalizador que comprende estaño y fósforo en combinación química con oxígeno, en presencia de oxígeno elemental y facultativamente en presencia de vapor, caracterizado por ejecutarse en presencia de un catalizador, según las reivindicaciones 9) ó 10) y esencialmente en ausencia de halógeno.
- 1.065
- 24). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 23), caracterizado por el hecho de que una parafina acíclica o un alqueno acíclico con 4 a 12 átomos de carbono por molécula deshidrogenada y respectivamente deshidrogenado para formar el correspondiente alqueno y/o alcadieno, a una temperatura comprendida entre 427 y 704° C., con una relación molar entre el hidrocarburo y el oxígeno elemental comprendida entre 1:1 y 1:4.
- 1.070
- 25). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 24), caracterizado por el hecho de que el material inicial es butano.
- 1.080
- 26). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos,

ME



1.085 en el que se realiza la deshidrogenación de un hidrocarburo a elevada temperatura y en presencia de un catalizador que comprende estaño y fósforo en combinación química con oxígeno, en presencia de oxígeno elemental y facultativamente, en presencia de vapor, caracterizado por el hecho de ejecutarse en

1.090 presencia de un catalizador, según cualquiera de las reivindicaciones 11) á 13) y esencialmente en ausencia de halógeno.

27). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 26), caracterizado por el hecho de

1.095 comprender la deshidrogenación de una parafina acíclica o un alqueno acíclico con 4 a 12 átomos de carbono por molécula para formar el correspondiente alqueno y/o alcadieno a una temperatura comprendida entre 427 y 704^o C., a una relación molar entre el hidrocarburo y el oxígeno elemental comprendida entre 1:1 y 1:4.

1.100 28).- Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 27), caracterizado por ser butano o isopentano el material inicial.

1.105 29).- Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, en el que se realiza la deshidrogenación de un hidrocarburo a una elevada temperatura y en presencia de un catalizador que comprende estaño y fósforo en combinación química con oxígeno,

1.110 en presencia de oxígeno elemental y facultativamente, en presencia de vapor, caracterizado por el hecho de ejecutarse en presencia de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 4), 5) y 14) á 16) y en esencial ausencia de halógeno.

30). Procedimiento perfeccionado para la preparación

MGE



1.115 de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 29), caracterizado por deshidrogenarse una parafina acíclica o un alqueno acíclico con 4 a 12 átomos de carbono por molécula, para formar el correspondiente alqueno y/o alcadieno a una temperatura comprendida entre 427 y 704° C., a una relación molar entre el hidrocarburo y el oxígeno elemental comprendida entre 1:1 y 1:4.

1.120 31).-Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 30), caracterizado por ser butano el material inicial.

1.125 32).- Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, en el que se realiza la deshidrogenación de un hidrocarburo a una temperatura elevada y en presencia de un catalizador que comprende estaño y fósforo en combinación química con oxígeno, en presencia de oxígeno elemental y, facultativamente, en presencia de vapor, caracterizado por el hecho de ejecutarse en presencia de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 6), 7) ó 17) ó 19), y en esencial ausencia de halógeno.

1.130 33).- Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos, según la reivindicación 32), caracterizado por el hecho de deshidrogenarse una parafina acíclica o un alqueno acíclico con 4 a 12 átomos de carbono por molécula para formar el correspondiente alqueno y/o alcadieno a una temperatura comprendida entre 427 y 704° C., a una relación molar entre el hidrocarburo y el oxígeno elemental comprendida entre 1:1 y 1:4.

1.140 34).-Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos,

ME



1.145

según la reivindicación 33), caracterizado por el hecho de que el material inicial es butano.

35). "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA LA DESHIDROGENACION DE HIDROCARBUROS".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de treinta y ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 3 de Mayo de 1.972.

P. A.

Modesto P. A.
P. A.

MP