



437979

Int. Cl. $C_{07}C, C_{10}G//C_{11}D$

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA LA DESHIDROGENACION DE PARAFINAS LINEALES", a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A., residente en Via Grazioli 33, MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

EL presente invento se refiere a la producción de mono-olefinas lineales con 6 a 16 átomos de carbono por molécula, mediante deshidrogenación catalítica, en presencia de hidrógeno gaseoso, de las parafinas lineales correspondientes dotadas del mismo número de átomos de carbono por molécula.

Las mono-olefinas lineales que poseen un número relativamente elevado de átomos de carbono en sus moléculas tienen muchas aplicaciones prácticas. Así pues, por ejemplo, las que tienen aproximadamente 12 átomos de carbono se utilizan en la producción de alquilbencenos con una cadena alquílica



lineal, que son valiosos productos intermediarios en la preparación de detergentes biológicamente degradables.

Se conocen procedimientos en el arte anterior para la preparación de mono-olefinas lineales mediante deshidrogenación catalítica de las parafinas lineales correspondientes.

5. Para esta finalidad se pone en contacto un flujo formado por hidrógeno gaseoso y por una parafina lineal, o una mezcla de parafinas lineales, con un catalizador de deshidrogenación, operando a temperatura elevada y a una presión igual o superior a la atmosférica.
- 10.

Los catalizadores apropiados para esta finalidad se forman, por lo general, mediante platino depositado sobre un soporte tal como, sílice y/o alúmina y aluminosilicatos naturales o sintéticos, conociéndose este último, comunmente,

15. como tamiz molecular.

Otros catalizadores conocidos se forman mediante alúmina como soporte y óxido de titanio, platino y arsénico, cobre, molibdato de cobalto o tiomolibdato de cobalto en cantidad de materiales catalíticamente activos. Bajo las condiciones en que dichos catalizadores desarrollan su actividad de deshidrogenación se producen diversas reacciones secundarias como, por ejemplo: pirólisis, isomerización y ciclización. Además, las reacciones de deshidrogenación secundaria que se producen frecuentemente dan lugar a la formación de

20. productos que tienen un grado de insaturación superior al de las mono-olefinas, como, por ejemplo, diolefinas. Por último, se forman con frecuencia depósitos de coque durante la reacción de deshidrogenación, que tiene el efecto de limitar la vida del catalizador y su empleo a escala industrial.
- 25.



Se ha considerado que los soportes catalíticos utilizados en el arte anterior, especialmente sílice, aluminio y aluminosilicatos, favorecen las reacciones secundarias que acompañan la reacción principal de la formación de las mono-olefinas.

5. Sin embargo, en la práctica, a pesar de los refinamientos introducidos en la preparación del catalizador, tal como, por ejemplo, el tratamiento del soporte con sustancias básicas para reducir su acidez superficial, los procedimientos de deshidrogenación del arte anterior raramente proporcionan una selectividad superior al 90% en moles para las mono-olefinas lineales producidas, estando comprendida normalmente esta selectividad entre 50 y 85% en moles con respecto a los moles de las parafinas lineales convertidas.

10. Todo esto implica una pérdida de productos útiles y hace necesario adoptar tratamientos complejos para la purificación y la recuperación de las mono-olefinas lineales de los productos de la reacción.

15. Las anteriores desventajas se superan, o cuando menos se reducen en gran manera, cuando las parafinas lineales se deshidrogenan siguiendo el procedimiento del presente invento.

20. Por consiguiente, el objeto del presente invento consiste en proporcionar un procedimiento para la transformación de parafinas lineales en mono-olefinas lineales que utiliza un catalizador de deshidrogenación que es altamente activo y selectivo en dicho procedimiento y está dotado de buenas características mecánicas.

25. Así pues, el invento proporciona un procedimiento para la preparación de mono-olefinas lineales que poseen de 6



- a 16 átomos de carbono por molécula mediante deshidrogenación catalítica de parafinas lineales con 6 a 16 átomos de carbono por molécula, en presencia de hidrógeno gaseoso, a temperatura elevada y a una presión igual o superior a la atmosférica, caracterizado por contactar, por lo menos, una de dichas parafinas, con un catalizador de deshidrogenación poroso formado por óxido de berilio como soporte, y conteniendo de 0,001 a 10% en peso de un metal noble, preparado: - co-precipitando hidróxidos de berilio y de, por lo menos, un metal noble de una solución acuosa de compuestos solubles de dichos elementos, siendo las proporciones relativas de dichos compuestos en dicha solución de modo que se asegure en el catalizador acabado un contenido de metal noble comprendido entre 0,001 y 10% en peso: - secando dichos hidróxidos progresivamente durante un período de, por lo menos, 10 horas hasta una temperatura que no exceda de unos 150°C;
5. - activando el producto seco resultante a una temperatura comprendida entre 100° y 600°C, primero en una atmósfera inerte durante un período de, por lo menos, 30 minutos y luego
10. en una atmósfera reductora durante un período de, por lo menos, 3 horas, y
15. - enfriando el producto activado en una atmósfera inerte.
- 20.

Pueden utilizarse los metales nobles siguientes: platino, paladio, oro, iridio, rutenio, rodio y osmio.

25. Los compuestos de berilio y de los metales nobles que se utilizan en la preparación de los catalizadores son aquellos que resultan solubles en agua y que dan un precipitado de hidróxidos de berilio y metal noble, mediante la adición a dicha solución de un agente de precipitación tal como,



por ejemplo, metal alcalino o hidratos amónicos.

Ejemplos de compuestos de berilio son: nitrato, carbonato básico, oxalato.

Ejemplos de compuestos de metales nobles son:

5. ácido hexacloroplatínico, ácido hexacloroirídico, ácido cloroaurico, hidróxido de tetramino-platino, dinitrito de diaminoplatino, hidróxido de tetraminopaladio, acetato de rutenio, acetylacetonato de rutenio.

10. Estos compuestos se disuelven, de preferencia, en agua hasta una concentración máxima total de los compuestos del orden del 30% en peso y luego se adiciona metal alcalino o hidrato amónico, llevando el pH de la solución resultante a un valor comprendido entre 7 y 11. Los hidróxidos así precipitados se separan y se lavan a fondo con agua.

15. También es posible, pero no conveniente, llevar a cabo la precipitación en un medio no acuoso, por ejemplo en un medio alcohólico.

20. En cualquier caso los hidróxidos se secan progresivamente durante un período de, por lo menos, 10 horas, si bien no es conveniente exceder de 50 horas. Durante el secado la temperatura no debe exceder de unos 150°C.

25. Luego el producto seco se activa, a una temperatura comprendida entre 100 y 600°C y preferentemente entre 150 y 500°C, primero en una atmósfera inerte, por ejemplo en atmósfera de nitrógeno. Después de un período de, por lo menos, 30 minutos y, generalmente, no superior a 20 horas, la atmósfera inerte se substituye por una atmósfera reductora, en general hidrógeno, y el producto se mantiene en dichas condiciones durante, por lo menos, 3 horas, aunque no es conveniente que



exceda de 24 horas. Por último se enfría en una atmósfera inerte.

- De este modo se obtiene el catalizador en forma pulverulenta, que puede utilizarse tal cual en el procedimiento del invento, o dicho polvo puede comprimirse antes de utilizarse en forma de gránulos regulares de las dimensiones requeridas.
- 5.

- El catalizador se forma mediante óxido de berilio como soporte y contiene un metal noble en una proporción de 0,001 a 10% y, de preferencia, de 0,05 a 5% en peso. Se obtienen resultados óptimos con una proporción de metal noble comprendida entre 0,01 y 1% en peso con respecto al peso del catalizador.
- 10.

- Según ya se ha indicado puede utilizarse un metal noble o diversos metales nobles, en calidad de parte activa del catalizador. Se obtienen resultados particularmente buenos utilizando los pares de metales siguientes: platino-oro, platino-iridio y platino-paladio.
- 15.

- El catalizador posee, típicamente las demás características siguientes:
- 20.

Área superficial del orden de 100 m²/gramo, porosidad del orden de 0,25 cc/gramo, por lo menos el 80% de poros, y en general, alrededor de 90% de éstos con un radio de 20 a 30 Ångstroms.

- Se considera que los resultados particularmente buenos obtenibles utilizando dicho catalizador en el procedimiento del presente invento son atribuibles a la naturaleza del soporte utilizado, a la perfecta distribución de metal catalíticamente activo, sobre dicho soporte y a las otras caracterís-
- 25.



28

ticas, en particular a la distribución del residuo de los poros dentro de una gama de valores muy limitada.

5. En la preparación de las mono-olefinas lineales según el procedimiento del presente invento se pone en contacto una mezcla formada por parafinas lineales y hidrógeno gaseoso con el catalizador, normalmente en forma de un lecho fijo, operando a temperatura elevada y a presión atmosférica o a presión superior a la atmosférica.

10. La temperatura con que se lleva a cabo el procedimiento del invento está incluida, normalmente, en una gama de valores de 350 a 650°C, y preferentemente de 400 a 550°C. El procedimiento se lleva a cabo, normalmente, a presión atmosférica, si bien es posible operar a una presión de varias atmósferas, por ejemplo de hasta 10 atmósferas.

15. Las parafinas lineales se alimentan, generalmente, a una velocidad de 0,001 a 100 volúmenes (calculado en forma líquida) por hora por cada volumen de catalizador. Además, debido a que la reacción de deshidrogenación tiene lugar en presencia de hidrógeno gaseoso, es conveniente mantener la
20. relación molar de hidrógeno y parafina lineal en la mezcla alimentada a un valor de 1:1 a 50:1.

25. Operando bajo estas condiciones se obtiene una conversión de hasta el 30% en moles con respecto a las parafinas lineales suministradas. Además, la selectividad para las mono-olefinas lineales, es, en cada caso, igual o superior al 90% en moles con respecto a los moles de las parafinas lineales convertidas y, normalmente, del orden del 95% en moles.

El catalizador tiene, por consiguiente, una elevada actividad en el procedimiento de deshidrogenación de las



parafinas lineales y una elevada selectividad para las mono-olefinas lineales producidas.

5. Por consiguiente, se reduce al mínimo, la producción de aquellos sub-productos, derivados de las reacciones secundarias, que constituyen una desventaja de los procedimientos del arte anterior.

Como resultado se simplifica en gran manera los tratamientos requeridos para la purificación y separación de las mono-olefinas lineales y producidas.

10. Por último, la casi completa ausencia de formación de coque en el procedimiento, junto con las buenas características mecánicas del catalizador, permite el empleo de dicho catalizador en el procedimiento del invento durante períodos industrialmente útiles.

15. Los ejemplos experimentales siguientes servirán para ilustrar el invento sin que ello implique limitación alguna del mismo.

EJEMPLO 1.

20. Se adicionan 8,31 gramos del nitrato de amonio, junto con ácido hexacloroplatínico y hexacloroirídico a 41 gramos de tetrahidrato de nitrato de berilio. Estos últimos compuestos se adicionan en forma de una solución y en cantidades tales que se asegure en el catalizador acabado una cantidad de platino metálico igual a 0,3-0,5% en peso y una cantidad de iridio metálico igual a 0,05-0,15% en peso.
25. A la mezcla así obtenida se adicionan 100 cc de agua y se lleva a ebullición la solución resultante.

A la solución hirviente y agitada se instila una solución acuosa amoniaca al 30% en peso, hasta que el pH de la

28 MAYO 19



solución es igual a alrededor de 9.

De este modo se forma un precipitado constituido esencialmente por hidróxidos de berilio, platino e iridio.

El precipitado así formado se filtra y lava con

5. 250 cc de agua hirviente.

Luego se deja secar en baño de agua y se calcina en un horno de secado durante 12 horas a 150^o-160^oC y a continuación en un horno a 470^oC durante 30 minutos bajo una corriente débil de nitrógeno. El sólido así obtenido se lleva a 10. 500^oC en atmósfera de nitrógeno y luego se trata en una corriente de hidrógeno a dicha temperatura durante 5 horas. Por último se enfría a la temperatura del ambiente en atmósfera de nitrógeno.

De este modo se obtiene un catalizador que tiene 15. la composición siguiente:

- óxido de berilio : 99,5 % en peso
- platino : 0,4 % en peso
- iridio : 0,1% en peso

Dicho catalizador tiene, además, un área superficial 20. específica de unos 100 m²/gramo, un volumen de poro igual a 0,26 cc/gramo, y alrededor del 90% de poros con un radio de 20 a 30 Ångstroms.

EJEMPLO 2.

El catalizador obtenido en la forma descrita en el 25. ejemplo 1 se utiliza para deshidrogenar n-dodecano, como sigue.

Este catalizador se dispone, en forma de un lecho fijo, en un reactor tubular. La deshidrogenación se lleva a cabo en el reactor, de forma continua, operando a 450^oC y a



la presión atmosférica, alimentando la cabeza del reactor con n-dodecano e hidrógeno.

5. En particular, el n-dodecano se alimenta a una velocidad de 1 volumen (calculado en forma de líquido) por hora por cada volumen de catalizador, mientras que se mantiene una relación molar entre el hidrógeno y el n-dodecano de 12:1.

10. Operando bajo estas condiciones la conversión del n-dodecano es del 22,1% en moles. Además, la selectividad para el dodecano lineal es del 94% en moles con respecto a los moles de n-dodecano convertido.

EJEMPLO 3.

Se prepara un catalizador, según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, que tiene la composición siguiente: óxido de berilio, 99,5% en peso y platino 0,5% en peso.

15. El catalizador se utiliza para deshidrogenar n-dodecano bajo las condiciones del ejemplo 2 y se obtiene una conversión del 22,7% en moles con una selectividad para el n-dodecano del 95% en moles.

EJEMPLO 4.

20. Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se prepara un catalizador que tiene la composición siguiente: óxido de berilio 99,5% en peso, platino e iridio 0,5% en peso (relación atómica entre platino e iridio = 3:1),

25. El catalizador se utiliza para deshidrogenar n-dodecano bajo las condiciones del ejemplo 2 y se obtiene una conversión del 19,9% en moles con una selectividad para el n-dodecano del 94%.

EJEMPLO 5.

Se utiliza el catalizador preparado según el ejem-



plo 1 para deshidrogenar n-dodecano, operando a 470°C, utilizando una relación molar entre hidrógeno y n-dodecano de 4:1 siendo las otras condiciones idénticas a las del ejemplo 2.

De este modo se obtiene una conversión del 30% en moles con una selectividad para el n-dodecano del 90% en moles.

EJEMPLO 6.

Se utiliza el catalizador preparado como se ha descrito en el ejemplo 1 para deshidrogenar n-dodecano utilizando una relación molar entre hidrógeno y n-dodecano de 20:1, siendo idénticas las otras condiciones a las del ejemplo 2.

En un curso de 270 horas se obtiene una conversión del 12% en moles con una selectividad para el n-dodecano del 95%.

EJEMPLO 7.

Se utiliza el catalizador preparado como se ha descrito en el ejemplo 1 para deshidrogenar n-dodecano a 435°C, siendo iguales las otras condiciones a las del ejemplo 2.

Después de un curso de una hora se aprecia una conversión del 16% en moles con una selectividad para el dodecano del 94% en moles. Al cabo de un curso de 380 horas se aprecia una conversión del 11% en moles con una selectividad en n-dodecano del 94%. El catalizador se regenera y se vuelve a utilizar durante 100 horas y ello durante dos veces consecutivas.

La regeneración se lleva a cabo alimentando al catalizador una mezcla de oxígeno y nitrógeno con una proporción volumétrica de oxígeno que durante 5 horas pasa gradualmente del 1% inicial al 21% final, mientras que la temperatura



se mantiene a 500°C.

Después de cada regeneración los valores de la conversión y de la selectividad recobran los valores originales obtenidos con el catalizador recién preparado.

= . =

5.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 23316 A/74 del 30 de Mayo de 1974.

10.

1.- Un procedimiento de preparación de un catalizador para la deshidrogenación de parafinas lineales, esencialmente destinado a la obtención de mono-olefinas lineales que poseen de 6 a 16 átomos de carbono por molécula mediante deshidrogenación catalítica de parafinas lineales con 6 a 16 áto-

15.

mos de carbono por molécula, en presencia de hidrógeno gaseoso, a temperatura elevada y a una presión igual o superior a la atmosférica, caracterizado por constituirse una composición sólida porosa formada por óxido de berilio como soporte y conteniendo de 0,001 a 10% en peso de un metal noble,

20.

resultante de la ~~inco~~-precipitación de hidróxidos de berilio y de, por lo menos, un metal noble de una solución acuosa de compuestos solubles de dichos elementos, siendo las proporciones relativas de dichos compuestos en dicha solución de modo que se asegure en el catalizador acabado un contenido de metal

25.

noble comprendido entre 0,001 y 10% en peso;

- secando dichos hidróxidos progresivamente durante un período de, por lo menos, 10 horas hasta una temperatura que no exceda de unos 150°C;



- activando el producto seco resultante a una temperatura comprendida entre 100° y 600°C, primero en una atmósfera inerte durante un período de, por lo menos, 30 minutos y luego en una atmósfera reductora durante un período de, por lo menos, 3 horas, y
5. - enfriando el producto activado en una atmósfera inerte.
- 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización, preferentemente, el contenido de metal noble en el catalizador está
10. comprendido entre el 0,05 y el 5% en peso.
- 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se conduce el proceso en forma tal que el catalizador resultante presenta un área superficial específica del orden de 100 m²/g, un volumen del
15. poro del orden de 0,25 cc/g, presentando por lo menos el 80% de los poros un radio de 20 a 30 Å.
- 4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el metal noble, se elige entre platino, paladio, oro, iridio, rutenio,
20. rodio y osmio.
- 5.- Un procedimiento, de conformidad, con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos hidróxidos son co-precipitados llevando dicha solución a un valor pH comprendido entre 7 y 11 mediante la adición de
25. un metal alcalino o hidrato amónico.
- 6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos hidróxidos se secan durante un período comprendido entre 10 y 50 horas.



28

7.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la activación del producto seco se verifica preferentemente a una temperatura comprendida entre 150° y 500°C, primero en dicha atmósfera inerte durante un período de 30 minutos a 20 horas y luego en dicha atmósfera reductora durante un período de 3 a 24 horas.

8.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha atmósfera reductora es una atmósfera de hidrógeno.

9.- Un procedimiento de preparación de un catalizador para la deshidrogenación de parafinas lineales.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 MAYO 1975

P. a. JAIME ISEÑE
P. P.

Firmado: UCSE L. MCRA

mpc.