



ESPAÑA

ES

11

NUMERO

459.044

A2

21

22

FECHA DE PRESENTACION

23-5-1977

CERTIFICADO DE ADICION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
689.317	24-5-76	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	BO 17 BO 17	442.289
54 TITULO DE LA INVENCION		
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 442.289 solicitada el 3 de Noviembre de 1975, por: "Procedimiento para convertir un hidrocarburo".		
71 SOLICITANTE (S)		
UOP INC. (Case 1755)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
John Chandler Hayes y Ernest Leo Pollitzer		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P-65.987)		

P.- 65.987

1 La presente solicitud es para un Certificado de
adición a la solicitud de patente española anterior N^o
442289, presentada el 3 de noviembre de 1975. Dicha soli
5 citud de patente anterior reivindicaba una composición ca-
talítica ácida que comprendía un material de soporte poroso
que contenía, en base a los elementos, 0,01 a 2% en peso de
metal del grupo del platino, 0,5 a 5% en peso de cobalto,
0,01 a 5% en peso de estaño, y 0,1 a 3,5% en peso de haló-
10 geno, donde el metal del grupo del platino, el cobalto y el
estaño están uniformemente dispersados por todo el material
de soporte poroso, donde sustancialmente todo el metal del
grupo del platino está presente en estado metálico elemen-
tal, donde sustancialmente todo el estaño está presente en
15 un estado de oxidación mayor que el del metal elemental, y
donde sustancialmente todo el cobalto está presente en esta
do metálico elemental o en un estado que se pueda reducir
al estado metálico elemental bajo condiciones de conversión
de hidrocarburos, y también un procedimiento para convertir
20 hidrocarburos sometiéndolos a contacto con dicho cataliza-
dor, bajo condiciones de conversión de hidrocarburos.

 El sujeto de la presente invención es un método
mejorado para deshidrogenar un hidrocarburo susceptible de
deshidrogenación, para producir un producto de hidrocarburo
que contiene el mismo número de átomos de carbono pero menos
25 átomos de hidrógeno. En otro aspecto, la presente invención
implica un método para deshidrogenar hidrocarburos parafíni-
cos normales que contienen 4 a 30 átomos de carbono por molé-
cula, a la correspondiente monoolefina normal, con produc-
ción mínima de subproductos. En aún otro aspecto, la presen-
30 te invención se refiere a una nueva composición catalítica

1 multimetálica no ácida que comprende una combinación de can-
tidades catalíticamente eficaces de un componente del grupo
del platino, un componente de cobalto, un componente de es-
taño, y un componente alcalino o alcalinotérreo, con un ma-
5 terial de soporte poroso. Esta composición no ácida tiene
características muy beneficiosas de actividad, selectividad
y estabilidad cuando se emplea en la deshidrogenación de hi-
drocarburos susceptibles de deshidrogenación, tales como hi-
drocarburos alifáticos, hidrocarburos nafténicos e hidrocar-
10 buros alcohilaromáticos.

En la solicitud anterior se expuso que se puede
utilizar una combinación de cobalto y estaño, bajo ciertas
condiciones, para que se interaccione beneficiosamente con
el componente del grupo del platino de un catalizador de do-
15 ble función, con una marcada mejora resultante en el compor-
tamiento de tal catalizador. Ahora se ha establecido que
una composición catalítica que comprende un componente del
grupo del platino, un componente de cobalto y un componente
de estaño, con un material de soporte poroso, puede tener
20 características de actividad, selectividad y estabilidad su-
periores cuando se emplea en un procedimiento de deshidroge-
nación de hidrocarburos, si estos componentes están unifor-
memente dispersados en el material de soporte poroso en can-
tidades especificadas, y si el estado de oxidación de los
25 ingredientes metálicos se controla de manera que sustancial-
mente todo el componente del grupo del platino esté presente
en estado metálico elemental, sustancialmente todo el compo-
nente de estaño esté presente en estado de oxidación positi-
vo, y sustancialmente todo el componente de cobalto catalíti-
30 camente disponible esté presente en estado metálico elemental.

1 o en un estado que se pueda reducir al estado metálico elemen-
tal bajo condiciones de deshidrogenación, o en una mezcla de
estos estados. Además, se ha discernido que una composición
catalítica multimetálica particularmente preferida, de este
5 tipo, no solo contiene un componente del grupo del platino,
un componente de cobalto y un componente de estaño, sino tam-
bién un componente alcalino o alcalinotérreo, en cantidad
que asegure que el catalizador resultante no sea ácido.

La deshidrogenación de hidrocarburos es un proce-
10 dimiento comercial importante debido a la demanda de hidro-
carburos deshidrogenados para uso en la manufactura de diver-
sos productos químicos tales como detergentes, plásticos,
cauchos sintéticos, productos farmacéuticos, gasolinas de
alto octano, perfumes, aceites secantes, resinas intercam-
15 biadoras de iones. Un ejemplo de esta demanda está en la
manufactura de gasolina de alto octano usando monoolefinas
 C_3 y C_4 para alcoholar isobutano. Otro ejemplo está en el
área de la deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos nor-
males para producir monoolefinas normales que tienen 4 a 30
20 átomos de carbono por molécula. Estas monoolefinas normales
se pueden utilizar en la síntesis de un cierto número de
otros productos químicos. Por ejemplo, los derivados de mo-
noolefinas normales se han hecho de importancia sustancial
para la industria de detergentes, donde se utilizan para pro-
25 ducir detergentes de alcoholarilsulfonato y de alcoholsulfo-
nato biodegradable de fenol oxialcoholado. Estas monoolefi-
nas también se pueden hidratar para producir alcoholes para
plastificantes y/o aceites lubricantes sintéticos.

Los productos preparados por deshidrogenación de
30 hidrocarburos alcoholaromáticos hallan aplicación en las in-

1 industrias del petróleo, petroquímica, farmacéutica, de deter-
gentes y plásticos. Por ejemplo, el etilbenceno se deshidro-
gena para producir estireno, mientras que el isopropilben-
ceno se deshidrogena para formar alfa-metilestireno.

5 La principal medida de la eficacia de un catali-
zador de deshidrogenación implica su capacidad para efectuar
la función a que se destina con mínima interferencia de reac-
ciones secundarias, durante períodos extensos de tiempo. Los
términos usados para medir cómo de bien efectúa un cataliza-
10 dor concreto las funciones a que se destina en una reacción
concreta de conversión de hidrocarburo son la actividad, se-
lectividad y estabilidad. Estos términos se definen general-
mente como sigue: (1) actividad es una medida de la capaci-
dad del catalizador para convertir el reaccionante hidrocar-
15 bonado en productos, a un nivel de severidad especificado,
donde nivel de severidad significa las condiciones de reac-
ción específicas usadas, es decir, la temperatura, presión,
tiempo de contacto, y presencia de diluyentes tales como H_2 ;
(2) selectividad se refiere usualmente a la cantidad de pro-
20 ducto o productos deseados obtenida, en relación a la canti-
dad de reaccionante cargada o convertida; (3) estabilidad se
refiere a la velocidad de cambio con el tiempo de los paráme-
tros actividad y selectividad, evidentemente implicando la
velocidad menor el catalizador más estable.

25 Se obtienen resultados particularmente buenos con
el catalizador de la invención en virtud de la presencia de
una cantidad de componente alcalino o alcalinotérreo suficien-
te para asegurar que el catalizador resultante no sea ácido.

30 Por tanto, la presente invención se dirige a un
método para deshidrogenar un hidrocarburo susceptible de des-

1 hidrogenación, que comprende poner en contacto el hidrocar-
buro, bajo condiciones de deshidrogenación, con una composi-
ción catalítica que comprende un material de soporte poroso
que contiene, en base al elemento, aproximadamente 0,01 a
5 aproximadamente 2% en peso de metal del grupo del platino,
aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de cobalto,
aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% en peso de estaño,
y aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de metal
alcalino o metal alcalinotérreo; donde el metal del grupo
10 del platino, cobalto disponible catalíticamente, estaño y
metal alcalino o metal alcalinotérreo están uniformemente
dispersados por todo el material de soporte poroso; donde
el tamaño medio de cristalita del estaño y cobalto disponi-
ble catalíticamente es menos de 100 angstroms de dimensión
15 máxima; donde sustancialmente todo el metal del grupo del
platino está presente en estado metálico elemental; donde
sustancialmente todo el estaño está presente en un estado de
oxidación mayor que el del metal elemental; y donde sustan-
cialmente todo el cobalto disponible catalíticamente está
20 presente en estado metálico elemental o en un estado que sea
susceptible de reducción al estado metálico elemental, bajo
condiciones de deshidrogenación, o en una mezcla de estos
estados.

El catalizador y procedimiento de la invención
25 son particularmente adecuados para la deshidrogenación de
hidrocarburos alifáticos que contienen 2 a 30 átomos de car-
bono por molécula.

La invención también se dirige a una composición
de materia, concretamente un catalizador de deshidrogenación
30 no ácido, que comprende un material de soporte poroso que -

1 contiene, en base al elemento, aproximadamente 0,01 a apro-
ximadamente 2% en peso de metal del grupo del platino, apro-
ximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de cobalto,
aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de metal
5 alcalino o metal alcalinotérreo, y aproximadamente 0,01 a
aproximadamente 5% en peso de estaño; donde el metal del
grupo del platino, cobalto disponible catalíticamente, es-
taño y metal alcalino o metal alcalinotérreo están unifor-
memente dispersados por todo el material de soporte poroso;
10 donde el tamaño medio de cristalita del estaño y cobalto
disponible catalíticamente es menos de 100 angstroms de di-
mensión máxima; donde sustancialmente todo el cobalto dis-
ponible catalíticamente está presente en estado metálico ele-
mental, o en un estado que sea susceptible de reducción al
15 estado metálico elemental, bajo condiciones de deshidrogena-
ción, o en una mezcla de estos estados; y donde sustancial-
mente todo el estaño y metal alcalino o metal alcalinotérreo
están presentes en un estado de oxidación mayor que el del
metal elemental.

20 Respecto a los términos aquí usados: (1) el tér-
mino "no ácido" significa que el catalizador produce menos
de 10% de conversión de 1-buteno a isobutileno cuando se
ensaya bajo condiciones de deshidrogenación, y preferible-
mente menos de 1%, y (2) la expresión "uniformemente disper-
25 sado por todo un material de soporte" está destinada a sig-
nificar que la cantidad del componente en cuestión, expresa-
da en base al tanto por ciento en peso, es aproximadamente
la misma en cualquier porción razonablemente divisible del
material de soporte que en el conjunto.

30 Son hidrocarburos particularmente adecuados para

1 material de alimentación en el presente procedimiento: com-
puestos alifáticos que contienen 2 a 30 átomos de carbono
por molécula, hidrocarburos alcohilaromáticos en los que el
grupo alcoholilo contiene 2 a 6 átomos de carbono, y naftenos
5 o naftenos sustituidos con alcoholilo. Son ejemplos específi-
cos: (1) alcanos tales como etano, propano, n-butano, isobu-
tano, n-pentano, isopentano, n-hexano, 2-metilpentano, 3-me-
tilpentano, 2,2-dimetilbutano, n-heptano, 2-metilhexano,
2,2,3-trimetilbutano, y compuestos similares; (2) naftenos
10 tales como ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano,
etilciclopentano, n-propilciclopentano, 1,3-dimetilciclohexa-
no, y compuestos similares; y (3) alcohilaromáticos tales co-
mo etilbenceno, n-butilbenceno, 1,3,5-trietilbenceno, isopropi-
lilbenceno, isobutilbenceno, etilnaftaleno, y compuestos si-
15 milares.

En una realización preferida, el hidrocarburo sus-
ceptible de deshidrogenación es un hidrocarburo parafínico
normal que tiene aproximadamente 4 a 30 átomos de carbono
por molécula. Por ejemplo, los hidrocarburos parafínicos
20 normales que contienen aproximadamente 10 a 18 átomos de car-
bono por molécula son particularmente adecuados para la pro-
ducción de detergentes de alcoholbencenosulfonato, mientras
que los n-alcanos que tienen 6 a 10 átomos de carbono se pue-
den deshidrogenar a monoolefinas que se pueden deshidratar
25 para producir alcoholes. Las corrientes de alimentación pre-
feridas para la manufactura de intermedios para detergente
contienen una mezcla de 4 ó 5 homólogos parafínicos normales
adyacentes, tales como C_{10} a C_{13} , C_{11} a C_{14} , C_{11} a C_{15} , y
mezclas similares.

30 Se prefiere que el material de soporte para el

1 catalizador sea un soporte poroso adsorbente de gran área
superficial, que tenga un área superficial de aproximadamen
te 25 a aproximadamente 500 m²/g. El material de soporte
debe ser relativamente refractario a las condiciones utiliza
5 das en el procedimiento de deshidrogenación, y por tanto pue
de ser (1) carbono activado, coque, carbón vegetal; (2) sí-
lice o gel de sílice, carburo de silicio, arcillas, y silica
tos, incluyendo los preparados sintéticamente y los existen-
tes en la naturaleza, que pueden haber sido tratados con áci
10 do o no, por ejemplo arcilla attapulgita, arcilla de caolín,
tierra de diatomeas, tierra de batán, caolín, kieselguhr,
etc; (3) materiales cerámicos, porcelana, ladrillo machaca-
do, bauxita; (4) óxidos inorgánicos refractarios tales como
alúmina, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de
15 cromo, óxido de cinc, óxido de magnesio, óxido de torio, óxi
do de boro, sílice-alúmina, sílice-óxido de magnesio, óxido
de cromo-alúmina, alúmina-óxido de boro, sílice-óxido de zir
conio, etc; (5) aluminosilicatos zeolíticos cristalinos ta-
les como la mordenita y/o faujasita existentes en la natura
20 leza o preparadas sintéticamente, ya sea en forma de hidró-
geno o en una forma que haya sido tratada con cationes multi
valentes; (6) espinelas tales como $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$,
 $MnAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$ y otros compuestos similares que tienen la
fórmula $MO-Al_2O_3$, donde M es un metal que tiene una valencia
25 de 2; y (7) combinaciones de elementos de uno o más de estos
grupos. Se prefieren los óxidos inorgánicos refractarios,
incluyendo las alúminas cristalinas conocidas como alúmina
gamma, eta y zeta, dando los mejores resultados la alúmina
gamma o eta. La alúmina puede contener proporciones peque-
30 ñas de otros óxidos inorgánicos refractarios tales como sílice,

1 óxido de zirconio y óxido de magnesio; sin embargo, el soporte preferido es alúmina gamma o eta sustancialmente pura. Los materiales de soporte preferidos tienen una densidad global aparente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,7 g/cc, un diámetro medio de poros de aproximadamente 20 a aproximadamente 30 angstroms, un volumen de poros de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 cc/g y un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 m²/g. Los mejores resultados se obtienen con una alúmina gamma en forma

10 de partículas esféricas que tienen: un diámetro relativamente pequeño (es decir, aproximadamente 1,6 μ m), una densidad global aparente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6 (más preferiblemente aproximadamente 0,3) g/cc, un volumen de poros de aproximadamente 0,4 cc/g, y un área superficial de aproximadamente 150 a aproximadamente 200 m²/g. El material preferido de soporte de alúmina se puede preparar de cualquier manera adecuada (véase, por ejemplo, la patente de los EE.UU. nº 2.620.314).

15

La expresión "cobalto disponible catalíticamente", tal como aquí se usa, está destinada a significar la porción del componente cobalto de que se dispone para uso en la aceleración de la reacción de deshidrogenación que interese. Para ciertos tipos de materiales de soporte se ha observado que una porción del cobalto incorporado en ellos está unida

20 en su estructura cristalina de manera que hace que no esté disponible catalíticamente. Se observan ejemplos específicos de este efecto cuando el material de soporte puede formar una estructura tipo espinela con una porción del componente cobalto, y/o cuando se forma un óxido o aluminato refractario de cobalto por reacción del material de soporte (o precu-

25

30

1 sor del mismo) con una porción del cobalto. Cuando sucede
esto, solo con gran dificultad se puede reducir a un estado
catalíticamente activo la porción del cobalto unida con el
soporte, y las condiciones requeridas para hacerlo están
5 más allá de los niveles de severidad normalmente asociados
con las condiciones de deshidrogenación, y de hecho es pro-
bable que dañen seriamente a las necesarias características
porosas del soporte. El concepto de la presente invención
requiere simplemente que la cantidad de cobalto añadido al
10 catalizador en cuestión se ajuste para que satisfaga a los
requisitos del soporte así como a los requisitos de cobalto
disponible catalíticamente, de la presente invención. Así,
las especificaciones de estado de oxidación, tamaño de par-
tícula y dispersión del componente de cobalto se han de in-
15 terpretar como dirigidas a una descripción del cobalto dis-
ponible catalíticamente. Por otra parte, las especificacio-
nes de la cantidad de cobalto usada se han de interpretar
como que incluyen todo el cobalto contenido en el cataliza-
dor, en cualquier forma.

20 Una característica esencial de la presente inven-
ción es que sustancialmente todo el componente estaño de la
composición está en un estado de oxidación mayor que el del
metal elemental, preferiblemente en el estado de oxidación
+2 o +4, tal como el óxido, haluro, oxihaluro o similares,
25 o en combinación química con el material de soporte de tal
manera que el estaño esté en estado de oxidación positivo.
Los experimentos han establecido que el componente estaño de
estos catalizadores no se reduce por contacto con hidrógeno
a temperaturas comprendidas entre 538°C y 649°C. Por tanto,
30 en la preparación y uso del presente catalizador, no debe ser

1 sometido a una atmósfera reductora a temperaturas mayores
que 649°C. El estaño ha de estar uniformemente dispersado;
si no está apropiadamente dispersado en el soporte se puede
reducir en la etapa de reducción previa, y dar como resul-
5 tado un catalizador inferior. Los mejores resultados se ob-
tienen cuando el componente de estaño está presente en el
catalizador como óxido de estaño. El término "óxido de esta-
ño", tal como aquí se usa, se refiere a un complejo de coor-
dinación de estaño-oxígeno que no es necesariamente estequiomé-
10 métrico.

El componente de estaño se puede incorporar en
la composición catalítica de cualquier manera que disperse
eficazmente este componente por todo el material de soporte
en el tamaño de partícula requerido, según se describe en
15 la solicitud de patente española anterior nº 442289, de los
mismos autores.

Quando el estaño se añade por impregnación del
soporte con una solución acuosa de estaño fuertemente ácida,
el ácido usado en la solución de impregnación puede ser un
20 ácido orgánico o inorgánico que sea capaz de mantener el pH
de la solución de impregnación entre aproximadamente -1 o
menos y aproximadamente 3, y preferiblemente menos que 1,
durante la etapa de impregnación, y que no contamine el ca-
talizador resultante. Una solución de impregnación particu-
25 larmente preferida comprende cloruro estánnico o estannoso
disuelto en una solución de ácido nítrico que contiene ácido
nítrico en cantidad correspondiente al menos a aproximadamen-
te 2 a aproximadamente 5% en peso del material de soporte
que se ha de impregnar. Otra solución útil de impregnación
30 es cloruro estannoso o estánnico disuelto en un alcohol -

1 anhidro, tal como etanol.

La cantidad del componente de estaño contenida en la presente composición es preferiblemente suficiente para constituir aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% en peso de la composición final, calculado en base al elemento, aunque en algunos casos se pueden utilizar cantidades de estaño sustancialmente mayores. Los mejores resultados se obtienen típicamente con aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2% en peso de estaño.

10 Una característica esencial de la presente invención es que sustancialmente todo el componente del grupo del platino existe en la composición catalítica final en estado metálico elemental. Este componente constituirá en general aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2% en peso de la composición catalítica final, calculado en base al elemento. Se obtienen resultados excelentes cuando el catalizador contiene aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1% en peso de platino, iridio, rodio o paladio metal. Son mezclas particularmente preferidas de estos metales el platino e iridio, y platino y rodio.

Este componente se puede añadir al soporte desmenuzando este último con una solución acuosa del metal del grupo del platino. Ordinariamente se prefiere la utilización de un compuesto de cloruro de platino, iridio, rodio o paladio, tal como ácido cloroplatínico, cloroirídico o cloropaldico, o tricloruro de rodio hidratado. Preferiblemente se añade cloruro de hidrógeno o ácido nítrico a la solución de impregnación, para facilitar más la distribución uniforme de los componentes metálicos por todo el material de soporte. Se prefiere impregnar el material de soporte después de haber

1 sido calcinado, para minimizar el riesgo de eliminar los va-
liosos compuestos de platino o paladio.

5 La adición del esencial componente de cobalto
está descrita en la solicitud de patente española anterior
nº 442.289. Como allí se dice, aunque este componente se
puede incorporar inicialmente en la composición en muchas
formas diferentes susceptibles de descomposición, parece
que el estado catalíticamente activo para la conversión de
hidrocarburos con este componente es el estado metálico ele-
10 mental. En otras palabras, sustancialmente todo el compo-
nente de cobalto disponible catalíticamente ha de existir,
en la composición catalítica, o bien en el estado metálico
elemental o en un estado que sea susceptible de reducción
al estado metálico elemental bajo condiciones de deshidro-
15 genación, o en una mezcla de esos estados. El método de
preparación preferido, específicamente descrito en el Ejem-
plo I, da como resultado un catalizador que tiene al compo-
nente cobalto disponible catalíticamente en una mezcla de
la forma óxido susceptible de reducción y de la forma metá-
20 lica elemental. En base al comportamiento de tal cataliza-
dor, se cree que sustancialmente toda la forma óxido suscep-
tible de reducción del componente cobalto se reduce al esta-
do metálico elemental cuando se inicia y lleva a condicio-
nes de deshidrogenación de hidrocarburos un procedimiento
de deshidrogenación usando este catalizador. El componen-
25 te cobalto puede estar presente en cantidad de aproximada-
mente 0,1 a aproximadamente 5% en peso del mismo, calculado
en base al cobalto elemental. Los mejores resultados se
obtienen con aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2% en
30 peso de cobalto. Además se prefiere elegir la cantidad es

1 pecífica de cobalto, de esta gama amplia de peso, en función de la cantidad de componente del grupo del platino, en base atómica, como se explica más adelante.

5 Los mejores resultados se obtienen cuando el componente cobalto disponible catalíticamente está distribuido de manera relativamente uniforme por todo el material de soporte, en tamaño de partícula o cristalita relativamente pequeño, que tenga una dimensión máxima menor que 100 angstroms. Preferiblemente, la solución de impregnación de cobalto es
10 una solución acuosa de acetato de cobalto o nitrato de cobalto. El componente de cobalto se puede añadir al material de soporte ya sea antes, al mismo tiempo o después de que los otros componentes metálicos se combinan con él. Los mejores resultados se consiguen usualmente cuando este componente se
15 añade después de haber aplicado como impregnación el componente del grupo del platino a un material de soporte que contiene estaño, mediante una solución acuosa de impregnación. De hecho, se obtienen resultados excelentes, como se expone en los ejemplos, con un método de impregnación en dos etapas usando una segunda solución acuosa de impregnación, que
20 contiene acetato o nitrato de cobalto y ácido nítrico.

Un ingrediente esencial del catalizador usado en la presente invención es el componente alcalino o alcalinotérreo. Este componente existe en la composición catalítica en un estado de oxidación mayor que el del metal elemental, tal como el óxido o hidróxido, o en combinación con uno o más de los otros componentes de la composición, o en combinación con el material de soporte, por ejemplo como alumina
25 to de metal alcalino o alcalinotérreo. Dado que la composición siempre se calcina u oxida en atmósfera de aire antes del uso en
30

1 la deshidrogenación de hidrocarburos, el estado más proba-
ble en que existe este componente durante el uso en la reac-
ción de deshidrogenación es el óxido metálico correspondien-
te, tal como óxido de litio, óxido de potasio u óxido de so-
5 dio. La cantidad de este componente se elige de manera que
proporcione una composición no ácida que contenga aproxima-
damente 0,1 a aproximadamente 5% en peso del metal alcalino
o metal alcalinotérreo, y más de preferencia aproximadamente
0,25 a aproximadamente 3,5% en peso. Los mejores resulta-
10 dos se obtienen con litio o potasio. La función de este com-
ponente es neutralizar cualquier material ácido, tal como
halógeno, que se haya podido usar en la preparación del cata-
lizador.

15 Este componente alcalino o alcalinotérreo se pue-
de combinar con el material de soporte poroso de cualquier
manera que de como resultado una dispersión relativamente
uniforme de este componente por todo el material de sopor-
te, con la consiguiente neutralización de cualquier punto
ácido que pueda haber presente en él. Se obtienen buenos
20 resultados por impregnación, coprecipitación o intercambio
de iones. Se prefiere la impregnación antes, durante o des-
pués de la calcinación, o antes, durante o después de aña-
dir los otros ingredientes metálicos. Se obtienen los mejo-
res resultados cuando este componente se añade después de
25 la adición de los componentes del grupo del platino y esta-
ño, debido a que el metal alcalino o alcalinotérreo actúa
neutralizando los materiales ácidos usados en el método de
impregnación preferido para estos componentes metálicos. De
hecho, se prefiere añadir los componentes del grupo del pla-
30 tino y estaño al material de soporte, oxidar luego en co-

1 rriente de aire húmedo a alta temperatura (es decir, típi-
camente aproximadamente 316 a 538°C), tratar luego con vapor
de agua o una mezcla de aire y vapor de agua, a aproximada-
mente 427 a aproximadamente 566°C, para eliminar al menos
5 una porción de cualquier acidez residual, y añadir luego los
componentes cobalto y metal alcalino o alcalinotérreo. Típi-
camente, la adición de este componente se efectúa poniendo
en contacto el material de soporte con una solución de un
compuesto o sal adecuado, susceptible de descomposición, del
10 metal alcalino o alcalinotérreo deseado, tal como el haluro,
sulfato, nitrato, acetato, carbonato o fosfato. Se obtienen
resultados excelentes con una solución acuosa de nitrato de
litio o nitrato potásico y acetato o nitrato de cobalto.

Las cantidades preferidas de los diversos compo-
15 nentes del catalizador se pueden expresar también en función
de la cantidad de componente del grupo del platino, expresa-
da en base atómica. Así, el cobalto es preferiblemente el
suficiente para proporcionar una proporción atómica entre co-
balto y metal del grupo del platino de aproximadamente 0,15:1
20 a aproximadamente 66:1, obteniéndose los mejores resultados
a una proporción atómica de aproximadamente 1,6:1 a aproxi-
madamente 18:1. Análogamente, la proporción atómica entre
estaño y metal del grupo del platino contenido en la composi-
ción es aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 13:1, siendo
25 el intervalo preferido aproximadamente 0,3:1 a aproximadamen-
te 5:1. De la misma manera, la proporción atómica entre me-
tal alcalino o metal alcalinotérreo y metal del grupo del
platino es de preferencia de aproximadamente 5:1 a aproxima-
damente 100:1 o más, siendo el intervalo mejor aproximadamen-
30 te 10:1 a aproximadamente 75:1.

1 Otro parámetro significativo para el cataliza-
dor es el "contenido total de metales", que se define como
la suma del componente del grupo del platino, componente
cobalto, componente estaño y componente alcalino o alcalino-
5 térreo, calculados en base metálica elemental. Se obtienen
ordinariamente buenos resultados con el catalizador en cues-
tión cuando este parámetro se fija a un valor de aproxima-
mente 0,2 a aproximadamente 5% en peso, consiguiéndose ordi-
nariamente los mejores resultados a una carga de metales de
10 aproximadamente 0,4 a aproximadamente 4% en peso.

Tras haber combinado los componentes del catali-
zador con el material de soporte, generalmente se secará la
composición a una temperatura de aproximadamente 93°C a apro-
ximadamente 316°C, durante un periodo de aproximadamente 2 a
15 aproximadamente 24 horas o más, y finalmente se calcinará u
oxidará a una temperatura de aproximadamente 316°C a aproxi-
madamente 593°C, de preferencia aproximadamente 427°C a apro-
ximadamente 510°C, en atmósfera de aire, durante un periodo
de aproximadamente 0,5 a 10 horas, de preferencia aproxima-
20 damente 1 a aproximadamente 5 horas, para convertir sustan-
cialmente todos los componentes metálicos a la correspondien-
te forma de óxido. Cuando hay componentes ácidos presentes
es buena práctica someter la composición a un tratamiento a
alta temperatura, con vapor de agua o una mezcla de vapor de
25 agua y aire, tras la etapa ácida de incorporación, para eli-
minar lo más posible del componente ácido. Por ejemplo,
tras impregnación del material de soporte con ácido cloropla-
tínico, se prefiere tratar la composición con vapor de agua
o una mezcla de vapor de agua y aire, a aproximadamente -
30 316°C a 593°C, para eliminar el cloruro.

1 .La solicitud de patente española anterior nº
442289 también describe la etapa preferida de reducción sin
agua a que se somete el catalizador antes de su uso, para
reducir selectivamente el componente del grupo del platino
5 al correspondiente metal, mientras se mantiene el componen-
te estaño en un estado positivo de oxidación, y para asegu-
rar una dispersión uniforme y finamente dividida de los com-
ponentes metálicos por todo el material de soporte. Lo me-
jor es secar el catalizador oxidado antes de esta etapa de
10 reducción, pasando una corriente de aire o nitrógeno secos
por el mismo, a una temperatura de aproximadamente 260°C a
593°C, y a una VEHG de aproximadamente 100 a 300 hr⁻¹, has-
ta que la corriente efluente contenga menos de 1000 ppm de
H₂O, y preferiblemente menos de 500 ppm. El agente reductor
15 se puede poner en contacto con el catalizador oxidado a una
temperatura de aproximadamente 427°C a aproximadamente 649°C
(de preferencia aproximadamente 454°C a aproximadamente 510°C)
y VEHG de aproximadamente 300 a 1000 hr⁻¹.

20 Aunque el mantenimiento del catalizador en cues-
tión en un estado sustancialmente exento de azufre es un modo
de operación de la presente invención especialmente preferi-
do (como se explica en la solicitud de patente española ante-
rior nº 442289), la composición catalítica reducida se puede
someter beneficiosamente en algunas circunstancias a una ope-
25 ración de sulfuración previa, destinada a incorporar en la
composición catalítica de aproximadamente 0,01 a aproximada-
mente 0,5% en peso de azufre, calculado en base al elemento.
Preferiblemente, este tratamiento de sulfuración previa tiene
lugar en presencia de hidrógeno y un reactivo de sulfuración
30 adecuado, tal como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos o sulfu

1 ros orgánicos de peso molecular inferior. Se puede usar
una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno que tenga
aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de sulfuro
de hidrógeno, por ejemplo, a una temperatura comprendida
5 entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 593°C o más.
También está dentro del ámbito de la invención el efectuar
la sulfuración durante el uso del catalizador, añadiendo
el compuesto de azufre al reactor que contiene el cataliza
dor, en una cantidad que proporcione aproximadamente 1 a
10 500 ppm en peso, preferiblemente 1 a 20 ppm en peso, de azu
fre, en base a la carga de hidrocarburo.

El hidrocarburo susceptible de deshidrogenación
se puede poner en contacto con el catalizador en un siste-
ma en lecho fijo; un sistema en lecho móvil, un sistema en
15 lecho fluidizado, o en una operación de tipo discontinuo,
pero se prefiere usar el sistema en lecho fijo. La corrien
te de alimentación de hidrocarburo se precalienta hasta la
temperatura de reacción deseada y luego se pasa a una zona
de deshidrogenación, que puede comprender uno o más reacto
20 res separados, con medios adecuados de calentamiento entre
ellos para asegurar que la temperatura de conversión desea
da se mantenga a la entrada a cada reactor. Los reaccionan
tes se pueden poner en contacto con el lecho de catalizador
en manera de flujo ascendente, descendente o radial, prefi-
25 riéndose esta última, y los reaccionantes pueden estar en
fase líquida, fase mixta líquido-vapor, o preferiblemente
fase vapor.

El hidrógeno es el diluyente preferido para uso
en el presente método de deshidrogenación, debido a que de-
30 sempeña la doble función de disminuir la presión parcial del

1 hidrocarburo susceptible de deshidrogenación y de suprimir
la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador.
El hidrógeno se debe utilizar en cantidades que aseguren una
proporción molar hidrógeno a hidrocarburo de aproximadamente
5 1:1 a aproximadamente 20:1, de preferencia aproximadamente
1,5:1 a aproximadamente 10:1. El hidrógeno cargado a la zona
de deshidrogenación será típicamente hidrógeno recirculado
obtenido de la corriente efluente de esta zona, tras una eta
pa adecuada de separación de hidrógeno. Aunque la zona de
10 deshidrogenación debe estar generalmente en estado exento
de agua, cuando se usa hidrógeno como diluyente se pueden
obtener resultados perfeccionados, bajo ciertas circunstan-
cias, si se añade a la zona de deshidrogenación agua o una
sustancia que produzca agua (tal como un alcohol, cetona,
15 éter o aldehído), en cantidad (calculada en base a agua equi-
valente) correspondiente a aproximadamente 1 a aproxima-
mente 5.000 ppm en peso del material de carga de hidrocarburo,
y de preferencia aproximadamente 1 a 1000 ppm en peso.

Respecto a las condiciones utilizadas en el mé
20 todo de la presente invención, las temperaturas de conver-
sión se eligen del intervalo de aproximadamente 371°C a apro-
ximadamente 649°C, eligiéndose un valor de la porción infe-
rior de este intervalo para los hidrocarburos que se deshi-
drogenan más fácilmente, tales como las parafinas normales
25 de cadena larga, y de la porción superior de este intervalo
para los hidrocarburos que se deshidrogenan más difícilmente,
tales como propano, butano y similares. Por ejemplo, para las
parafinas normales C₆ a C₃₀ se obtienen los mejores resulta-
dos a aproximadamente 427°C a aproximadamente 510°C. La pre-
30 sión utilizada debe ser ordinariamente lo más baja posible

1 que sea consistente con el mantenimiento de la estabilidad
del catalizador, y usualmente es de aproximadamente 0,1 a
aproximadamente 10 atmósferas, de preferencia aproximadamen
te 0,5 a aproximadamente 3 atmósferas. La velocidad espa-
5 cial horaria de líquido (volumen de hidrocarburo líquido car-
gado por hora por unidad de volumen de catalizador) se elige
del intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 hr⁻¹,
preferiblemente (para las parafinas normales de cadena lar-
ga) aproximadamente 25 a 35 hr⁻¹.

10 La corriente efluente que se retira de la zona
de deshidrogenación contendrá hidrocarburos susceptibles de
deshidrogenación que no se han convertido, hidrógeno, y pro-
ductos de la reacción de deshidrogenación. Típicamente, es-
ta corriente se enfría y se pasa a una zona de separación
15 en la que se separa una fase vapor, rica en hidrógeno, de una
fase líquida rica en hidrocarburo. El hidrocarburo suscepti-
ble de deshidrogenación que no ha reaccionado se recupera de
esta fase líquida rica en hidrocarburo. Esta recuperación
se puede efectuar de cualquier manera adecuada, tal como pa-
20 sando la fase líquida por un lecho de material adsorbente que
tenga la capacidad de retener selectivamente los hidrocarburo-
ros deshidrogenados allí contenidos, o poniéndola en contacto
con un disolvente que tenga alta selectividad para el hidro-
carburo deshidrogenado, o por un esquema de fraccionamiento
25 adecuado cuando sea factible. Si el hidrocarburo deshidroge-
nado es una monoolefina, los adsorbentes adecuados que tie-
nen esta capacidad son gel de sílice activado, carbono acti-
vado, alúmina activada y diversos tipos de aluminosilicatos
cristalinos zeolíticos especialmente preparados, tamices mo-
30 leculares. O bien, los hidrocarburos deshidrogenados se pue-

1 den separar de los hidrocarburos susceptibles de deshidroge-
nación que no se han convertido, utilizando la capacidad de
los primeros para tomar parte en cualquiera de varias reac-
ciones químicas bien conocidas, tales como alcoholación,
5 oligomerización, halogenación, sulfonación, hidratación,
oxidación, y similares. En cualquier caso, típicamente se
recuperará y recirculará a la etapa de deshidrogenación una
corriente que contiene los hidrocarburos susceptibles de
deshidrogenación que no han reaccionado. Análogamente, se
10 retirará de la zona de separación de hidrógeno una corrien-
te de hidrógeno, una porción de la cual se expulsará del
sistema para retirar la producción neta de hidrógeno, y la
porción restante se recirculará por unos medios adecuados
de compresión, a la etapa de deshidrogenación, para propor-
15 cionar el hidrógeno diluyente para la misma.

En una realización preferida de la presente in-
vención, en la que se deshidrogenan hidrocarburos parafíni-
cos normales de cadena larga, a las correspondientes monoole-
finas normales, un modo preferido de funcionamiento de esta
20 etapa de recuperación de hidrocarburo implica una reacción
de alcoholación. En este modo, la fase líquida rica en hidro-
carburo que se retira de la zona de separación de hidrógeno
se combina con una corriente que contiene un aromático sus-
ceptible de alcoholación, y la mezcla resultante se pasa a
25 una zona de alcoholación que contiene un catalizador muy áci-
do adecuado, tal como una solución anhidra de fluoruro de
hidrógeno. En la zona de alcoholación las monoolefinas reac-
cionan con el aromático susceptible de alcoholación, mien-
tras que las parafinas normales sin convertir permanecen sus-
30 tancialmente sin cambiar. La corriente efluente de la zona

1 de alcoholación se puede dividir luego fácilmente, típicamente mediante un sistema adecuado de fraccionamiento, para permitir la recuperación de las parafinas normales sin reaccionar. La corriente resultante de parafinas normales
5 sin convertir se recircula luego usualmente a la etapa de deshidrogenación de la presente invención.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar más el modo de funcionamiento, la utilidad y los beneficios asociados con el método de deshidrogenación y la composición catalítica multimetálica no ácida de la presente
10 invención.

Todos estos ejemplos se efectúan en una instalación de deshidrogenación a escala de laboratorio, que comprende un reactor, zona de separación de hidrógeno, medios de calentamiento, medios de enfriamiento, medios de bombeo,
15 medios de compresión, y equipo usual similar. En esta instalación, la corriente de alimentación que contiene el hidrocarburo susceptible de deshidrogenación se combina con una corriente de gas de recirculación que contiene hidrógeno,
20 no, que contiene agua en cantidad correspondiente a aproximadamente 100 ppm en peso de la alimentación de hidrocarburo, y la mezcla resultante se calienta hasta la temperatura de conversión deseada, lo que aquí se refiere a la temperatura mantenida a la entrada al reactor. La mezcla calentada se
25 pasa luego a contacto con el catalizador multimetálico, que se mantiene como lecho fijo de 100 cc de las partículas de catalizador en el reactor. Las presiones aquí expuestas se registran a la salida del reactor. Una corriente efluente se retira del reactor, se enfría y se pasa a la zona de
30 separación donde se separa una fase de gas hidrógeno de una

1 fase líquida rica en hidrocarburo, que contiene hidrocarburos deshidrogenados, hidrocarburos susceptibles de deshidrogenación que no se han convertido, y una cantidad pequeña de subproductos de la reacción de deshidrogenación. Una porción de la fase gaseosa rica en hidrógeno se recupera como gas de recirculación en exceso, siendo recirculada continuamente la porción restante, por unos medios de compresión adecuados, a la zona de calentamiento, como se ha descrito antes. La fase líquida rica en hidrocarburo, que se retira de la zona de separación, se somete a análisis para determinar la conversión y la selectividad al hidrocarburo deshidrogenado deseado. Todos los tantos por ciento de conversión del hidrocarburo susceptible de deshidrogenación aquí presentados se calculan en base a la desaparición del hidrocarburo susceptible de deshidrogenación, y se expresan en tanto por ciento en moles. Análogamente, las selectividades se presentan en base a moles de hidrocarburo deseado producido por 100 moles de hidrocarburo susceptible de deshidrogenación convertido.

20 Todos los catalizadores utilizados en estos ejemplos se preparan según el siguiente método preferido, con modificación adecuada de la estequiometría para conseguir las composiciones presentadas en cada ejemplo. Primero se prepara un material de soporte, de alúmina que contiene estaño, constituido por esferas de 1,6 mm que tienen una densidad global aparente de aproximadamente 0,3 g/cc, así: formando un sol de hidroxicloriguro de aluminio disolviendo granulos de aluminio sustancialmente puro en una solución de ácido clorhídrico, añadiendo cloriguro estánnico al sol resultante, mezclando hexametilentetramina con el resultante sol

1 de alúmina que contiene estaño, gelificando la solución re-
sultante dejándola caer en un baño de aceite, para formar
partículas esféricas de hidrogel de alúmina que contiene
estaño, envejeciendo y lavando las partículas resultantes
5 con una solución amoniacal, y finalmente secando, calcinando
do y tratando con vapor de agua las partículas envejecidas
y lavadas, para formar partículas esféricas de alúmina gamma
que contiene la cantidad deseada de estaño en forma de óxi-
do de estaño, y sustancialmente menos de 0,1% en peso de
10 cloruro combinado.

Las partículas resultantes de alúmina gamma que
contiene estaño se ponen luego en contacto, en una primera
etapa de impregnación, bajo condiciones de impregnación ade-
cuadas, con una solución acuosa de impregnación que contiene
15 ácido cloroplatínico, en cantidad que produzca una composi-
ción catalítica multimetálica final que contenga una disper-
sión uniforme de las cantidades especificadas a continua-
ción de platino, y ácido nítrico. El ácido nítrico se uti-
liza en cantidad de aproximadamente 5% en peso de las par-
tículas de alúmina. Para asegurar una dispersión uniforme
20 de los componentes metálicos en el material de soporte, la
solución de impregnación se mantiene en contacto con las
partículas de material de soporte durante aproximadamente
1/2 hora, a una temperatura de aproximadamente 21°C, con
25 agitación constante. Las esferas impregnadas se secan lue-
go a una temperatura de aproximadamente 107°C durante apro-
ximadamente una hora, y luego se calcinan u oxidan en atmós-
fera de aire que contiene aproximadamente 5 a 25% en vol.
de H₂O, a una temperatura de aproximadamente 260°C a apro-
ximadamente 538°C, durante aproximadamente 2 a 10 horas, lo

1 que es eficaz para convertir todos los componentes metálicos
a las correspondientes formas de óxido. Las partículas oxi-
dadas resultantes se tratan con una corriente de aire que
contiene aproximadamente 10 a aproximadamente 30% de vapor
5 de agua, a una temperatura de aproximadamente 427°C a apro-
ximadamente 538°C, durante un periodo adicional de aproxima-
damente 1 a aproximadamente 5 horas, para reducir cualquier
cloruro combinado residual contenido en el catalizador, a
un valor menor que 0,5% en peso, y preferiblemente menor que
10 0,2% en peso.

El componente cobalto y el componente alcalino
o alcalinotérreo se añaden luego a este catalizador oxidado
y sometido a separación con vapor de agua, en una segunda
etapa de impregnación. En esta etapa se pone en contacto
15 el catalizador multimetálico, oxidado y tratado con vapor
de agua, con una solución acuosa de una sal de cobalto ade-
cuada, soluble y susceptible de descomposición, y del compo-
nente alcalino o alcalinotérreo, bajo condiciones que den
una dispersión uniforme de estos componentes en el material
20 de soporte. Para los catalizadores utilizados en los pre-
sentes ejemplos, las sales son nitrato o acetato de cobalto
y nitrato de litio o nitrato potásico. Las cantidades de las
sales de cobalto y de metal alcalino utilizadas se eligen
para producir un catalizador final que contenga la cantidad
25 requerida de cobalto, y que tenga las deseadas característi-
cas no ácidas. Las partículas resultantes, impregnadas de
cobalto y metal alcalino o alcalinotérreo, se secan luego
y se oxidan en atmósfera de aire, de manera muy parecida a
la antes descrita tras la primera etapa de impregnación.

30 El catalizador oxidado resultante se seca por

1 contacto de las partículas oxidadas con una corriente de
aire seco, a una temperatura de aproximadamente 499°C, VEHG
de 300 hr⁻¹, durante aproximadamente 10 horas. El cataliza-
dor secado se purga con nitrógeno seco, y luego se reduce
5 selectivamente por contacto con una corriente de hidrógeno
seco, a una temperatura de aproximadamente 499°C, presión
atmosférica y velocidad espacial horaria de gas de aproxi-
madamente 500 hr⁻¹, y durante un periodo comprendido entre
1 y 10 horas, lo que reduce sustancialmente todo el compo-
10 nente del grupo del platino al correspondiente metal elemen-
tal, mientras se mantienen los componentes alcalino o alcali-
notérrico, y estaño, en un estado positivo de oxidación.

EJEMPLO I

El catalizador contiene, en base elemental,
15 0,375% en peso de platino, 0,5% en peso de cobalto, 0,1% en
peso de estaño, 0,5% en peso de litio, y menos de 0,15% en
peso de cloruro combinado. Estas cantidades corresponden
a las siguientes proporciones atómicas: (1) Sn/Pt de 0,44:1
(2) Co/Pt de 4,4:1, y (3) Li/Pt de 45:1. La corriente de
20 alimentación es dodecano normal de calidad comercial. El
reactor de deshidrogenación se hace funcionar a una tempera-
tura de 454°C, presión de 0,68 atm manom., velocidad espa-
cial horaria de líquido de 32 hr⁻¹, y proporción molar en-
tre gas de recirculación e hidrocarburo de 5:1. Tras un
25 periodo de estabilización, se efectúa un periodo de ensayo
de 20 horas durante el cual se mantiene a alto nivel la -
conversión media del dodecano normal, con una selectividad
de aproximadamente 90% a dodecano normal.

EJEMPLO II

30 El catalizador es el mismo utilizado en el -

1 Ejemplo I. La corriente de alimentación es tetradecano nor-
mal. Las condiciones utilizadas son una temperatura de -
438°C, presión de 1,36 atm manom., velocidad espacial hora-
ria de líquido de 32 hr⁻¹, y proporción molar entre gas de
5 recirculación e hidrocarburo de 5:1. Tras un periodo de
estabilización, un ensayo de 20 horas muestra una conver-
sión media de aproximadamente 12%, y una selectividad de
aproximadamente 90% a tetradeceno normal.

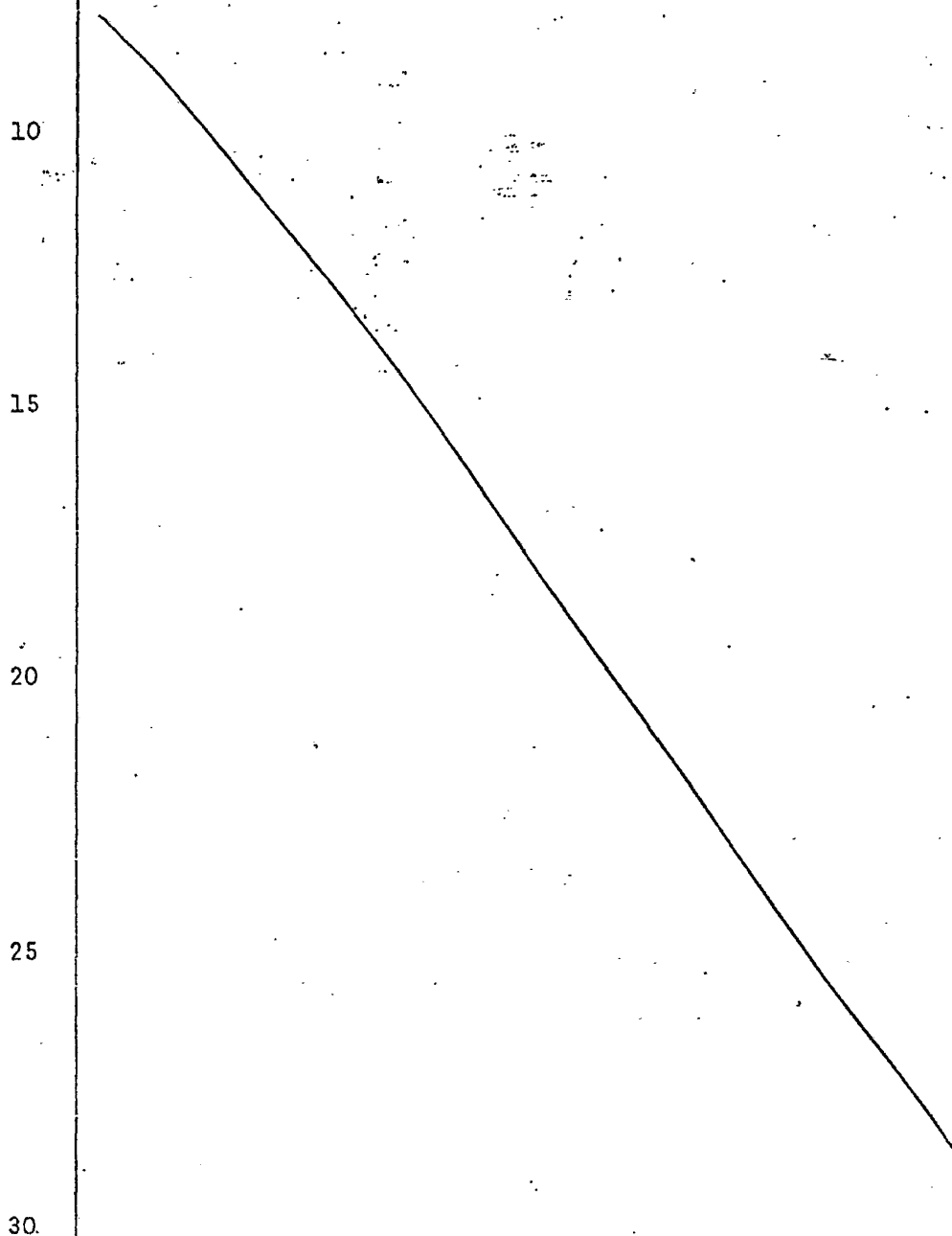
EJEMPLO III

10 El catalizador contiene, en base elemental,
0,3% en peso de platino, 1,0% en peso de cobalto, 0,2% en
peso de estaño y 0,6% en peso de litio, siendo menos de
0,2% en peso el cloruro combinado. Las proporciones átomi-
cas pertinentes son: (1) Sn/Pt de 1,09:1, (2) Co/Pt de 11:1,
15 y (3) Li/Pt de 56,2:1. La corriente de alimentación es ci-
clohexano sustancialmente puro. Las condiciones utilizadas
son una temperatura de 482°C, presión de 6,8 atm manom, ve-
locidad espacial horaria de líquido de 3,0 hr⁻¹, y propor-
ción molar entre gas de recirculación e hidrocarburo de -
20 4:1. Tras un periodo de estabilización se efectúa un ensa-
yo de 20 horas, con conversión casi cuantitativa de ciclo-
hexano a benceno e hidrógeno.

EJEMPLO IV

25 El catalizador contiene, en base elemental,
0,375% en peso de platino, 1,0% en peso de cobalto, 0,25%
en peso de estaño, 1,5% en peso de potasio, y menos de 0,2%
en peso de cloruro combinado. Las proporciones atómicas
que rigen son: (1) Sn/Pt de 1,09:1, (2) Co/Pt de 8,83:1,
y (3) K/Pt de 20:1. La corriente de alimentación es etil-
30 benceno de calidad comercial. Las condiciones utilizadas

1 son una presión de 1,02 atm manom, velocidad espacial hora-
ria de gas de 32 hr^{-1} , temperatura de 543°C y proporción mo-
lar entre gas de recirculación e hidrocarburo de 4:1. Duran-
te un periodo de ensayo de 20 horas se observa 85% o más de
5 conversión de equilibrio del etilbenceno. La selectividad
a estireno es aproximadamente 95%.



REIVINDICACIONES

1

5.

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

30

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 442.289 solicitada el 3 de Noviembre de 1975 por: "Procedimiento para convertir un hidrocarburo" según las cuales para deshidrogenar un hidrocarburo susceptible de deshidrogenación dichas mejoras comprenden poner en contacto el hidrocarburo, bajo condiciones de deshidrogenación, con una composición catalítica que comprende un material de soporte poroso que contiene, en base elemental, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2% en peso de metal del grupo del platino, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de cobalto, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% en peso de estaño, y aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de metal alcalino o metal alcalinotérreo; donde el metal del grupo del platino, cobalto disponible catalíticamente, estaño, y metal alcalino o metal alcalinotérreo, están uniformemente dispersados por todo el material de soporte poroso; donde el tamaño medio de cristalita del estaño y cobalto disponible catalíticamente es menos de 100 angstroms de dimensión máxima; donde sustancialmente todo el metal del grupo del platino está presente en estado metálico elemental; donde sustancialmente todo el estaño está presente en un estado de oxidación má-

1 y or que el del metal elemental; y donde sustancialmente todo
el cobalto disponible catalíticamente está presente en esta-
do metálico elemental, o en un estado que sea susceptible
de reducción al estado metálico elemental bajo condiciones
5 de deshidrogenación, o en una mezcla de esos estados.

2^a.- Mejoras según la reivindicación 1^a, donde
el hidrocarburo susceptible de deshidrogenación se pone en
contacto con la composición catalítica en presencia de hi-
drógeno.

10 3^a.- Mejoras según la reivindicación 1^a o 2^a,
donde el metal del grupo del platino es platino.

4^a.- Mejoras según cualquiera de las reivindi-
caciones 1^a a 3^a, donde el metal alcalino se elige de entre
litio y potasio.

15 5^a.- Mejoras según cualquiera de las reivindi-
caciones 1^a a 4^a, donde la composición catalítica está exen-
ta de azufre.

20 6^a.- Mejoras según cualquiera de las reivindi-
caciones 1^a a 5^a, donde el material de soporte poroso es un
óxido inorgánico refractario.

7^a.- Mejoras según la reivindicación 6^a, donde
el óxido inorgánico refractario es alúmina.

25 8^a.- Mejoras según cualquiera de las reivindi-
caciones 4^a a 7^a, donde la composición contiene, en base ele-
mental, aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1% en peso
de platino, aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2% en pe-
so de cobalto, aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2% en
peso de estaño, y aproximadamente 0,25 a aproximadamente
3,5% en peso de litio.

30 9^a.- Mejoras según la reivindicación 1^a, donde

1 el contenido de metales en la composición catalítica se ajusta
de manera que la proporción atómica entre estaño y metal
del grupo del platino sea aproximadamente 0,1:1 a aproxima-
damente 13:1, y la proporción atómica entre cobalto y metal
5 del grupo del platino sea aproximadamente 0,15:1 a aproxima-
damente 66:1.

10 10^a.- Mejoras según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1^a a 9^a, donde sustancialmente todo el estaño
está presente en la composición catalítica como óxido de
estaño.

15 11^a.- Mejoras según cualquiera de las reivin-
dicaciones 2^a a 10^a, donde sustancialmente todo el cobalto
disponible catalíticamente contenido en la composición está
presente en estado metálico elemental, después de haber si-
do iniciado el método y llevado a condiciones de deshidro-
genación.

20 12^a.- Mejoras según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1^a a 11^a, donde el hidrocarburo susceptible de
deshidrogenación se elige de (1) un compuesto alifático que
contiene 2 a 30 átomos de carbono por molécula, (2) un hi-
drocarburo parafínico normal que contiene 4 a 30 átomos de
carbono por molécula, (3) un nafteno, y (4) un alcohilaro-
mático cuyo grupo alcoholó contiene aproximadamente 2 a 6
átomos de carbono.

25 13^a.- Mejoras según cualquiera de las reivin-
dicaciones 2^a a 12^a, donde entre las condiciones de deshi-
drogenación se incluyen una temperatura de 371°C a aproxi-
madamente 649°C, presión de 0,1 a 10 atmósferas, VEHL de 1
a 40 hr⁻¹, y proporción molar entre hidrógeno e hidrocarburo
30 de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1.

1

14^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 442.289 solicitada el 3 de Noviembre de 1975 por: "Procedimiento para convertir un hidrocarburo"

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro nojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 25 JUN 1977

P.A.

Fernando de Elizaburt
Por Poder.

15

20

25

30