

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 810 862**

51 Int. Cl.:

B01J 23/58 (2006.01)

B01J 23/62 (2006.01)

C07C 5/333 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2012** **E 17162823 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020** **EP 3205397**

54 Título: **Proceso para la deshidrogenación de butenos o mezclas de butanos y butenos para obtener 1,3-butadieno**

30 Prioridad:

28.12.2011 IT MI20112403

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

09.03.2021

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**IEZZI, RODOLFO;
MANZINI, GIULIO;
POLLESEL, PAOLO y
DEL SEPPIA, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 810 862 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la deshidrogenación de butenos o mezclas de butanos y butenos para obtener 1,3-butadieno

- 5 La presente invención hace referencia a un proceso en donde una composición catalítica se utiliza para la producción de 1,3-butadieno a partir de butenos simples o mezclas de estos, o de mezclas de butanos y butenos.

10 En el estado de la técnica, el producto 1,3-butadieno se provee, de forma prevalente, a través de procesos de fracturación con vapor mediante los que se extrae de forma selectiva de corrientes que contienen productos C4 o a través de la deshidrogenación de olefinas C4 y parafinas C4. Con respecto a la deshidrogenación, las tecnologías utilizadas son los procesos Catadiene de CB&I Lummus y el proceso OXO-D desarrollado por Petro-Tex (actualmente, Texas Petrochemicals). Ambos procesos se describen en Perp Report Nexant Chem Systems Butadiene/Butylenes 09/10-5.

- 15 La tecnología Catadiene funciona en un lecho adiabático fijo y en vacío. Debido a que el catalizador se debe regenerar de forma frecuente (los ciclos duran menos de una hora), son necesarios más reactores para continuar la producción. El catalizador utilizado es un producto extrudido con base en óxido de aluminio y óxido de cromo.

20 A continuación, se describen los aspectos críticos vinculados a la tecnología Catadiene. El cromo hexavalente residual, el que permanece en el catalizador, es tóxico y, por consiguiente, tiene impacto significativo en el entorno. La reacción se desarrolla en el mismo reactor en el que el catalizador se regenera por aire, de forma que crea condiciones para un riesgo potencial debido a la mezcla de aire con hidrocarburos, en el caso de una interrupción en la secuencia de programación de las válvulas motorizadas grandes para interceptar las corrientes entre deshidrogenación, extracción, regeneración, extracción.

25 Los hornos en los que se precalienta la materia prima, antes de introducirla en el lecho catalítico, son fuentes de contaminantes gaseosos, en particular, NOx. Debido a que son necesarios reactores para la regeneración y la extracción, además de la reacción, los volúmenes de reacción son elevados e implican una inversión importante.

- 30 La tecnología OXO-D funciona con un reactor de lecho fijo en el que se desarrolla la deshidrogenación oxidativa de butenos, los que se suministran al reactor mezclados con vapor y aire. Este proceso funciona sin regeneración del catalizador. Esencialmente, existen dos aspectos críticos de la tecnología OXO-D.

35 La presencia de oxígeno implica una sección estricta para la purificación de 1,3-butadieno de oxígeno, el que es esencial para la polimerización de 1,3-butadieno. La selectividad por el producto útil se ve afectada por la presencia de oxígeno, la que favorece la formación de productos de combustión que, en consecuencia, requieren que el proceso OXO-D se lleve a cabo mediante campañas en las que existe una diferencia importante en el costo de 1,3-butadieno y el de los butenos.

- 40 A continuación, el solicitante enumera varias patentes y solicitudes de patente conocidas que describen composiciones catalíticas con base en galio, estaño, platino y metales alcalinos o alcalinotérreos. US 2010168493 describe:

- 45
- un catalizador multimetálico con base en metales nobles para las reacciones de deshidrogenación a partir de hidrocarburos, preferiblemente, parafinas claras, tales como butanos e isobutanos, o pentanos e isopentanos,
 - el uso del catalizador descrito en un proceso de deshidrogenación de parafinas claras (C4-C5) recuperadas luego de la extracción de compuestos insaturados de fracciones de fracturación con vapor o fracturación catalítica.

50 El catalizador multimetálico descrito en US 2010168493 comprende un metal noble M seleccionado de Pt, Pd, Rh, Ir, al menos un promotor X1 seleccionado de Sn, Ge, Pb, posiblemente al menos un promotor X2 seleccionado de Ga, Ir y Tl, un metal alcalino o alcalinotérreo en un sustrato seleccionado de óxidos de Mg, óxidos de Ti, óxidos de Zr, óxido de aluminio, sílice y mezclas de estos (silicoaluminatos), en donde la relación atómica de X1/M varía de 0,3 a 8, en donde la relación atómica de H_{ir}/M es mayor de 0,4 y el índice bimetalico BMI es mayor de 108. La cantidad de metal noble varía de 0,01% en peso a 10% en peso.

55 US 2005033101 describe:

- 60
- una composición catalítica que contiene un metal noble, un metal alcalino o alcalinotérreo, un compuesto seleccionado de Sn, Ge, Pb, In, Ga, Tl o mezclas de estos;
 - una composición catalítica que contiene un metal noble (Pt), un metal alcalino o alcalinotérreo presente como metal y óxido, un tercer componente seleccionado de Sn como metal y como óxido, Ge, Pb, In, Ga, Tl y mezclas de estos, en un portador con un área superficial de menos de 120 m²/g combinada con una densidad aparente mayor de 0,5 g/cm³;
 - un proceso que comprende una etapa de deshidrogenación catalítica en un lecho fluido o móvil a partir de hidrocarburos, tales como parafinas y olefinas C₂-C₃₀, en particular, butanos, el que genera una corriente rica en
- 65

hidrógeno en fase de vapor, una etapa de separación que genera una corriente líquida rica en hidrocarburos que se separa adicionalmente según un esquema de fraccionamiento.

Según US 2005033101, el portador del catalizador es óxido de aluminio y es esencial que tenga un área superficial menor de 120 m²/g combinada con una densidad aparente mayor de 0,5 g/cm³. También es esencial que la relación molar de metal alcalino o alcalinotérreo en el tercer componente sea mayor de 16. Finalmente, la cantidad de Pt varía de 0,01% en peso a 5% en peso respecto a la composición final. El metal alcalino se encuentra presente como metal y como óxido y varía de 0,9% en peso a 1,1% en peso respecto a la composición final. El tercer componente varía de 0,01% en peso a 10% en peso con respecto a la composición final. Sn se encuentra presente como metal y como óxido.

EP 1492620 describe:

- una composición catalítica que contiene un primer componente seleccionado de metales nobles (Pt) o mezclas de estos, un segundo componente que varía de 0,9% en peso a 1,1% en peso con respecto al peso total de la composición final seleccionada de metales alcalinos o alcalinotérreos, un tercer componente seleccionado de Sn, Ge, Pb, In, Ga, Tl y mezclas de estos, en óxido de aluminio con un área superficial que varía de 50 a 120 m²/g combinada con una densidad aparente mayor de 0,5 g/cm³, en donde la relación molar del primer componente con respecto al tercer componente varía de 1,5 a 1,7;
- una composición catalítica que comprende Pt, K en una cantidad que varía de 0,9% en peso a 1,1% en peso con respecto al peso total de la composición, un tercer componente seleccionado de Sn, Ge, Pb, In, Ga, Tl y mezclas de estos, en óxido de aluminio (óxido de aluminio theta) con un área superficial que varía de 50 a 120 m²/g combinada con una densidad aparente mayor de 0,6 g/cm³, en donde la relación molar del Pt en el tercer componente varía de 1,5 a 1,7;
- un proceso que comprende una etapa de deshidrogenación en un lecho fluido o móvil en donde el hidrocarburo, preferiblemente, parafinas u olefinas C₂-C₃₀, se pone en contacto con el catalizador anterior, y dicha etapa genera una corriente rica en hidrógeno en fase de vapor, y una etapa de separación que genera una corriente rica en hidrocarburos líquidos que se separa adicionalmente según un esquema de fraccionamiento. Es posible volver a hacer circular los hidrocarburos que no hayan reaccionado en la etapa de deshidrogenación.

Según EP 1492620, el portador del catalizador es óxido de aluminio y es esencial que tenga un área superficial que varía de 50 a 120 m²/g combinada con una densidad aparente mayor de 0,5 g/cm³. La cantidad de metal noble varía de 0,01% en peso a 5% en peso respecto a la composición final (0,01% en peso es equivalente a 100 ppm en peso). El metal alcalino se encuentra presente como metal y como óxido y varía de 0,9% en peso a 1,1% en peso con respecto a la composición final. El tercer componente varía de 0,01% en peso a 10% en peso con respecto a la composición final. Sn se encuentra presente como metal y como óxido.

KR 0142305 describe una composición catalítica para la deshidrogenación de parafinas que comprenden de 0,1% en peso a 1,5% en peso de Pt, de 0,05% en peso a 1% en peso de estaño, de 0,05% en peso a 1% en peso de Ga y de 0,5% en peso a 5% en peso de un metal alcalino en óxido de aluminio gamma.

US 4914075 describe:

- una composición catalítica que contiene un primer componente seleccionado de metales nobles (Pt), un segundo componente seleccionado de metales alcalinos o alcalinotérreos presentes como metal y óxido, un tercer componente seleccionado de Sn como metal y como óxido, Ge, Pb, In, Ga, Tl y mezclas de estos, en óxido de aluminio con un área superficial de menos de 120 m²/g combinada con una densidad aparente mayor de 0,5 g/cm³;
- un proceso que comprende una etapa de deshidrogenación catalítica en un lecho fluido o móvil a partir de hidrocarburos, tales como parafinas y olefinas C₂-C₃₀, en particular, butanos, el que genera una corriente rica en hidrógeno en fase de vapor, una etapa de separación de la corriente rica en hidrógeno que genera una corriente líquida rica en hidrocarburos que se separa adicionalmente según un esquema de fraccionamiento.

Según US 4914075, el portador del catalizador es óxido de aluminio y es esencial que tenga un área superficial menor de 120 m²/g combinada con una densidad aparente mayor de 0,5 g/cm³. La cantidad de metal noble varía de 0,01% en peso a 5% en peso con respecto a la composición final. El metal alcalino se encuentra presente como metal y como óxido y varía de 0,01% en peso a 10% en peso con respecto a la composición final. El tercer componente varía de 0,01% en peso a 10% en peso con respecto a la composición final. Sn se encuentra presente como metal y como óxido.

US 7235706 describe:

- un sistema catalítico que contiene galio o compuestos de galio (Ga₂O₃) en una cantidad que varía de 0,1 a 33,6% en peso, platino en una cantidad que varía de 1 a 99 ppm, óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos en una cantidad que varía de 0% en peso a 5% en peso en óxido de aluminio modificado con sílice, con la sílice presente en una cantidad que varía de 0,08% en peso a 3% en peso.;

- un proceso para convertir parafinas C₂-C₅ en olefinas C₂-C₅ que comprende una etapa de deshidrogenación y una etapa de regeneración del catalizador.

WO 2010107591 describe:

- una composición catalítica que comprende un primer componente seleccionado de Sn, Ga, Ge, Pb, In, Tl y sus compuestos, los que incluyen los óxidos (todas alternativas de los demás), un segundo componente seleccionado de metales nobles, de 0 a 2% en peso de un metal alcalino o alcalinotérreo, también en forma de óxido, un portador con base en óxido de aluminio u óxido de aluminio modificado con sílice;
- una composición catalítica que comprende 0,25-5% en peso de un primer componente seleccionado de Sn, Ga, Ge, Pb, In, Tl y sus compuestos, los que incluyen los óxidos (preferiblemente, Ga), de 5 ppm a 0,05% en peso de un segundo componente seleccionado de metales nobles, de 0 a 2% en peso de un metal alcalino o alcalinotérreo, también en forma de óxido, un portador con base en óxido de aluminio u óxido de aluminio modificado con sílice;
- un proceso de deshidrogenación catalítica de butanos en butileno con una etapa de regeneración del catalizador, en el que el reactor puede ser un elevador rápido.

US 6281160 describe:

- una composición catalítica que comprende al menos un portador, al menos un metal seleccionado del grupo VIII (Pt) de la tabla periódica, al menos un elemento M seleccionado de Ge, Sn, Pb, Re, Ga, In y Tl, y también un metal seleccionado de metales alcalinos o alcalinotérreos; el portador es un óxido que incluye óxido de aluminio, sílice sola o en una mezcla;
- un proceso de deshidrogenación a partir de butanos en las olefinas correspondientes, el que emplea el catalizador reivindicado.

La cantidad de metales nobles varía de 0,1% en peso a 10% en peso. La cantidad de M varía de 0,01% en peso a 10% en peso y la cantidad de metales alcalinos o alcalinotérreos varía de 0,1% en peso a 3% en peso.

US 6187985 describe:

- una composición catalítica que comprende al menos un portador, al menos un metal seleccionado del grupo VIII (Pt) de la tabla periódica, al menos un elemento M seleccionado de Ge, Sn, Pb, Re, Ga, In y Tl, y también un metal seleccionado de metales alcalinos o alcalinotérreos; el portador es un óxido que incluye óxido de aluminio, sílice sola o en una mezcla;
- el uso del catalizador en los procesos de deshidrogenación de parafinas C₅ que se recuperan luego de la extracción de compuestos insaturados a partir de fracciones C₅ que provienen de fracturación con vapor o fracturación catalítica.

La cantidad de metales nobles varía de 0,1% en peso a 10% en peso, la cantidad de M varía de 0,01% en peso a 10% en peso y, finalmente, la cantidad de metales alcalinos o alcalinotérreos varía de 0,1% en peso a 3% en peso.

Un aspecto crítico adicional se vincula a los catalizadores de deshidrogenación que contienen cantidades significativas de platino a tratar con compuestos clorados o gas cloro, o en fase de regeneración o luego de esta, para favorecer la redispersión de platino para restaurar su actividad catalítica. Luego del tratamiento con compuestos clorados, se lleva a cabo un tratamiento de reducción en el que se pone el catalizador en contacto con hidrógeno para reducir el platino al estado metálico antes de la reacción de deshidrogenación. El uso de compuestos clorados lleva a la introducción de gases ácidos en la atmósfera, además de ser esencial para la corrosión del equipamiento. El solicitante descubrió una composición catalítica extremadamente activa capaz de actuar con tiempos de contacto breves, la que comprende óxido de aluminio en forma de microesferas, preferiblemente, modificado con sílice, y un componente activo que contiene una mezcla que comprende galio y/u óxido de galio, estaño y/u óxidos de estaño, una cantidad que varía de 1 ppm a 500 ppm con respecto al peso total de la composición catalítica de platino y/u óxidos de platino, y óxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos.

La idea innovadora se basa en una composición catalítica no tóxica y extremadamente activa que, cuando se utiliza en un reactor, preferiblemente de tipo de lecho fluido o elevador rápido, también cumple la función de vector térmico en el proceso para compensar la naturaleza endotérmica de la reacción de deshidrogenación y se sobrepone a los aspectos críticos de las tecnologías comerciales actuales.

La regeneración continua del catalizador reduce los volúmenes de reacción con la misma productividad y, al mismo tiempo, evita problemas de seguridad asociados con la mezcla de hidrocarburo y aire, dado que la regeneración del sistema catalítico se lleva a cabo en una unidad operativa específicamente dedicada a la regeneración.

Objetivos y ventajas adicionales de la presente invención resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción y las figuras adjuntas, las que se proveen con fines puramente ilustrativos y no taxativos.

La Figura 1 ilustra un esquema de proceso relacionado con una realización según la presente invención, en donde (1) es el suministro al proceso, (2) es el producto inerte, (3) es el catalizador caliente, (4) es el gas portador del catalizador, (5) es nitrógeno para extracción, (6) es aire, (7) es gas combustible, (8) son los efluentes de combustión, (9) es el reciclado del catalizador parcialmente agotado de la sección de reacción, (10) es el catalizador parcialmente agotado, (11) es el efluente del reactor, (12) es el nitrógeno para extracción, (R-1) es la sección de deshidrogenación de elevado rápido, (R-2) es el regenerador para regenerar el catalizador, (S-1) es la sección de separación del catalizador, (S-2) es la sección de extracción del regenerador, (S-3) es la sección de extracción del elevador rápido, V-1 y V-2 son dos válvulas.

WO 2005/063658 describe un proceso para la producción de butadieno partiendo de un gas de suministro que comprende n-butano, tales como una mezcla LPG o una corriente C4 refinada de fracturadores o refinerías. Este proceso comprende un tratamiento de deshidrogenación (DH) en dos etapas de la mezcla de hidrocarburos de partida para producir una corriente que contiene butadieno entre otros compuestos, seguido de una etapa de destilación extractora (DE) de la corriente que contiene butadieno. La etapa ED produce una corriente e2 que contiene butadieno y una corriente e1 que consiste sustancialmente en n-butano y 2-buteno (párr. [0085]). La corriente e1 se recicla al tratamiento DH. La corriente e1 opcionalmente se envía a una etapa de hidrogenación para producir 1- y/o 2-buteno.

US 4.677.237 describe un proceso para deshidrogenar hidrocarburos deshidrogenables, que comprende la etapa de poner en contacto los hidrocarburos deshidrogenables en condiciones de deshidrogenación con un composite catalítico. Dicho composite catalítico comprende un componente de platino, preferiblemente presente en la cantidad del 0,01-5% en peso, un componente de estaño, un componente de potasio, un componente de litio y un soporte de óxido de aluminio, en donde la relación atómica de litio a potasio de dicho composite catalítico está en el intervalo de 3:1 a 5:1.

Descripción detallada

Un objeto de la presente invención hace referencia a un proceso de deshidrogenación partiendo de reactivos seleccionados de butenos sencillos, mezclas de los mismos o mezclas de butenos con butanos, para dar 1-3 butadieno.

Dicho proceso comprende las siguientes fases:

- diluir dichos reactivos con un producto inerte antes de suministrarlos a una sección de deshidrogenación;
- deshidrogenizar dichos reactivos en dicha sección de deshidrogenación en presencia de una composición catalítica que comprende óxido de aluminio en forma de microesferas y un componente activo que contiene una mezcla que comprende galio y/u óxido de galio, estaño y/u óxidos de estaño, una cantidad que varía de 1 ppm a 500 ppm con respecto al peso total de la composición catalítica de platino y/u óxidos de platino, y óxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, de forma de producir un efluente gaseoso que contiene 1-3 butadieno;
- enviar al menos una parte de la composición catalítica extraída a un regenerador;
- regenerar, al menos parcialmente, dicha composición catalítica extraída luego de la reacción en el regenerador mediante el suministro de una corriente que contiene un oxidante seleccionado de aire, aire con poco o mucho oxígeno;
- enviar la composición catalítica regenerada de vuelta a la sección de deshidrogenación.

La composición catalítica extremadamente activa es capaz de operar con tiempos de contacto breves en una sección de deshidrogenación simple con dimensiones reducidas.

El portador de óxido de aluminio preferiblemente se modifica con sílice.

Para la presente invención, es fundamental que el platino y/u óxidos de platino se encuentren presentes en cantidades modestas en la composición catalítica, preferiblemente de 1 ppm a 99 ppm en peso, incluso más preferiblemente de 1 ppm a 50 ppm en peso. De hecho, cantidades excesivamente elevadas de platino en la composición catalítica hacen que sea necesario someter el catalizador, posiblemente regenerado, a tratamiento adicional con agentes de dispersión con base en cloro para reducir los problemas de sinterización. El solicitante utiliza cantidades extremadamente bajas de Pt y/u óxidos de Pt con dicho fin, de forma que, luego de la regeneración, sea posible reutilizar la composición catalítica inmediatamente sin tratamiento adicional para redispersión o para reducción. La ausencia de la fase de redispersión evita emisiones ácidas en la atmósfera.

Preferiblemente, los óxidos de galio se seleccionan de Ga_2O_3 , Ga_2O y mezclas de estos. Preferiblemente, los óxidos de estaño se seleccionan de SnO , SnO_2 y mezclas de estos. Preferiblemente, los óxidos de platino se seleccionan de PtO , PtO_2 y mezclas de estos. Preferiblemente, un óxido de metales alcalinos es K_2O .

Una composición catalítica preferida comprende una mezcla de óxidos de galio, óxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, estaño y una cantidad de platino inferior a 250 ppm, soportado sobre óxido de aluminio en forma de microesferas modificado con sílice.

Una composición catalítica preferida adicional comprende una mezcla de Ga_2O_3 , K_2O , SnO y platino en óxido de aluminio en forma de microesferas modificado con sílice.

La composición catalítica descrita preferiblemente contiene un portador de óxido de aluminio en forma de microesfera modificado con sílice, dado que es particularmente adecuado si la reacción se lleva a cabo en reactores de lecho fluido o en un reactor de elevador rápido. La parte activa se deposita en las microesferas de óxido de aluminio modificado con sílice y se pueden modificar con cantidades modestas de platino.

La cantidad de galio y/u óxidos de galio preferiblemente varía de 0,1% en peso a 34% en peso, más preferiblemente, de 0,2% en peso a 3,8% en peso, con respecto al peso total de la composición catalítica.

La cantidad de óxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos preferiblemente varía de 0,05% en peso a 5% en peso, más preferiblemente, de 0,2% en peso a 3,8% en peso, con respecto al peso total de la composición catalítica.

La cantidad de estaño y/u óxidos de estaño preferiblemente varía de 0,001% en peso a 1% en peso, más preferiblemente, de 0,05% en peso a 0,4% en peso, con respecto al peso total de la composición catalítica.

La concentración de platino preferiblemente varía de 1 ppm a 500 ppm en peso, más preferiblemente de 1 ppm a 99 ppm en peso, incluso más preferiblemente de 1 a 50 ppm con respecto al peso total de la composición catalítica.

La cantidad de sílice presente en el portador varía de 0,05% en peso a 5% en peso, más preferiblemente, de 0,03% en peso a 3% en peso, con respecto al peso total de la composición catalítica y el porcentaje restante es óxido de aluminio. Preferiblemente, el área superficial del óxido de aluminio en forma de microesfera es menor de 150 m^2/g o igual a dicho valor.

Más preferiblemente, la concentración de Ga_2O_3 varía de 0,1% en peso a 34% en peso, más preferiblemente, de 0,2% en peso a 3,8% en peso, con respecto al peso total de la composición catalítica. Preferiblemente, la cantidad de K_2O varía de 0,05% en peso a 5% en peso, más preferiblemente, de 0,1% en peso a 3% en peso, con respecto al peso total de la composición catalítica. Preferiblemente, el SnO varía de 0,001% en peso a 1% en peso, más preferiblemente, de 0,05% en peso a 0,4% en peso, con respecto al peso total de la composición catalítica. La cantidad de platino preferiblemente varía de 1 ppm a 500 ppm en peso, más preferiblemente de 1 ppm a 99 ppm en peso, incluso más preferiblemente de 1 ppm a 50 ppm con respecto al peso total de la composición catalítica.

La composición catalítica descrita es adecuada para su operación con reactores de lecho fijo y lecho móvil.

Las composiciones catalíticas descritas se obtienen mediante un proceso que consiste esencialmente en la dispersión de precursores de los principios activos en las microesferas de óxido de aluminio modificado. Este tratamiento de dispersión puede consistir en impregnar dicho portador con una solución que contiene los precursores de los principios activos, seguido por el secado y calcinado; o mediante absorción iónica, seguida de la separación del líquido y su activación o mediante adsorción superficial de especies volátiles de los precursores y el posible calcinado del sólido. Entre los enumerados, los procedimientos preferidos son: impregnación del portador con el volumen de solución igual al dado por los poros (porosidad específica del portador [cc/g] multiplicada por los gramos del portador a ser impregnado), lo que corresponde a la cantidad de portador a ser tratado. Este procedimiento de impregnación se conoce como proceso de humedad incipiente o inmersión del portador en un volumen de solución, en exceso con respecto al que corresponde a los poros, en el que se disuelven los precursores de los ingredientes activos, seguida de la evaporación y el posterior calcinado. Los precursores de los principios activos se pueden dispersar al mismo tiempo, en una única etapa, en el portador modificado con sílice o en varias etapas:

- en la primera etapa, el portador, preferiblemente modificado con sílice, se impregna con la solución que contiene un precursor de galio y potasio, seguido de secado y calcinado; o el portador, preferiblemente modificado con sílice, se impregna con la solución que contiene un precursor de galio, potasio y estaño, seguido de secado y calcinado;
- en la segunda etapa, el producto calcinado que proviene de la primera etapa se impregna con la solución que contiene el precursor de platino y estaño, el producto impregnado se seca y, por último, se calcina; o el producto calcinado que proviene de la primera etapa se impregna con un precursor de platino, el producto impregnado se seca y, por último, se calcina.

La parte de la composición catalítica que se envía al regenerador varía preferiblemente de 50 % a 80 % y, en consecuencia, la parte que no se regenera varía de 50 % a 20 %. La parte de la composición catalítica que no se envía al regenerador se vuelve a hacer circular directamente a la sección de deshidrogenación.

El dispositivo de reacción para la deshidrogenación según con la presente invención puede ser similar al adoptado en los procesos de «fracturación catalítica de fluido» (F.C.C.), de forma de obtener una reducción en los volúmenes de reacción. Un regenerador de la composición catalítica descrita y reivindicada en el presente texto se asocia a la sección de deshidrogenación. Preferiblemente, la regeneración provee combustión con aire del coque depositado en el catalizador durante la deshidrogenación y forma los productos de combustión. La reacción de deshidrogenación y la

regeneración se llevan a cabo en dos aparatos independientes, de forma de evitar la formación de mezclas de hidrocarburo en aire, lo cual puede ser peligroso. La composición catalítica siempre se vuelve a hacer circular entre la sección de reacción y un regenerador, y viceversa, con un gas portador. El mismo gas portador se puede utilizar para diluir la materia prima en la entrada de la sección de reacción. El producto inerte para diluir la materia prima se puede seleccionar de nitrógeno, metano u otro gas combustible con un contenido de hidrógeno máximo igual a 1% en peso.

El producto inerte tiene la función de reducir la presión parcial de los reactivos y los productos con el fin de aumentar la conversión y reducir la cinética de reacciones de parásitos de manera que se conserve la selectividad en el producto deseado. El gas portador puede ser nitrógeno o metano u otro gas combustible con un contenido máximo de hidrógeno igual a 1% en peso, lo cual ofrece la ventaja, con respecto al nitrógeno, de recuperar el valor calorífico del hidrógeno sin requerir separación criogénica.

En el proceso, el objeto de la presente invención, no se contempla el uso de hornos para el precalentamiento de las materias primas, de forma que se reduce la formación y la emisión de NOx. La misma composición catalítica descrita y reivindicada en el presente texto forma el vector térmico de la reacción de deshidrogenación que produce el calor sensible acumulado durante la regeneración. La combustión del coque presente en el sistema catalítico agotado genera calor recuperado en su totalidad de la reacción de deshidrogenación e integrado con alícuotas de gas combustible agregadas al dispositivo de regeneración para que sea capaz de equilibrar por completo la reacción de deshidrogenación endotérmica. Se puede utilizar el gas natural, el hidrógeno o el gas combustible obtenido a partir de una mezcla de los dos como gas combustible en la sección de regeneración.

Preferiblemente, la sección de deshidrogenación adecuada de la presente invención puede ser un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho fluido o un reactor de lecho móvil. Aún más preferiblemente, el dispositivo de reacción es un reactor de «elevador rápido» en cuya base se carga la materia prima a ser deshidrogenada. En la sección de deshidrogenación, la materia prima se mezcla con la composición catalítica al menos parcialmente regenerada que se describe y se reivindica en el presente texto, la cual ingresa a la base del reactor. Se deshidrogena la materia prima en dicho reactor al tiempo que la composición catalítica y la materia prima avanzan en equicorriente hasta que pasan por todo el reactor. El sistema catalítico se separa del efluente gaseoso en el cabezal del reactor y se envía al dispositivo de regeneración. La composición catalítica, objeto de la presente invención, se puede enviar total o parcialmente para su regeneración. La parte no regenerada se recicla directamente en el dispositivo de reacción. Luego de la regeneración, se vuelve a hacer circular la composición catalítica en el reactor.

En la sección de deshidrogenación, es preferible operar a una temperatura que varíe de 450 °C a 700 °C. La presión de deshidrogenación varía preferiblemente de 0,2 atm absoluta a 2 atm. La relación producto inerte/materia prima (v/v) varía de 0 a 20, preferiblemente de 1 a 9. El producto inerte para diluir la materia prima se puede seleccionar de nitrógeno, metano u otro gas combustible con un contenido de hidrógeno igual a 1 % en peso.

Si el reactor es un elevador rápido, el tiempo de residencia de la fase gaseosa es inferior a un minuto y varía preferiblemente de 0,2 segundos a 5 segundos

La regeneración se lleva a cabo preferiblemente en un lecho fluido a una temperatura más elevada que la temperatura de operación de la sección de reacción, preferiblemente mayor de 700 °C. La presión en la sección de regeneración es levemente mayor que la presión atmosférica. El tiempo de residencia del sistema catalítico durante la regeneración varía de 5 a 60 minutos, preferiblemente de 20 a 40 minutos. Durante la regeneración, la velocidad espacial por hora de la fase gaseosa (GHSV en NI/h de aire por litro de catalizador) varía de 1000 a 5000 h⁻¹, preferiblemente de 2000 a 3000 h⁻¹.

La regeneración del sistema catalizador y la combustión del combustible se pueden llevar a cabo con aire, oxígeno o cualquier otro combustible.

Las ventajas de un sistema reactor regenerador y, en particular, un reactor regenerador elevador rápido se pueden resumir de la siguiente manera.

- reducción de los volúmenes de reacción y posterior inversión;
- transferencia directa del catalizador regenerado del calor requerido para la reacción, no hay hornos para precalentar la materia prima anterior respecto a la sección de reacción, con la posibilidad de la formación de subproductos de combustión no deseada;
- ausencia de necesidad de tratamiento específico para reducir las emisiones de contaminantes gaseosos;
- desarrollo de la reacción y la regeneración en áreas físicamente separadas y no se pueden mezclar las corrientes de hidrocarburos con las corrientes que contienen oxígeno;
- regeneración del catalizador que se lleva a cabo en un lecho fluido previene la formación de puntos de temperatura elevada debido a la remezcla vigorosa del lecho, lo que previene el estrés térmico de la formulación catalítica;
- funcionamiento de la planta no tiene por qué ser interrumpido para la sustitución del catalizador ya que las alícuotas se descargan de forma periódica y se reemplazan con cantidades iguales de catalizador fresco cuando la unidad se encuentra en funcionamiento.

Algunos ejemplos no limitantes de la presente invención se proporcionan ahora en lo siguiente.

EJEMPLO 1

Se prepara una pseudobohemita con forma de microesfera modificada con sílice (1,2 % en peso) con un diámetro de partícula que varía de 5 μm a 300 μm , al secar por aspersión una solución de hidrato de óxido de aluminio y sílice Ludox. Una parte de la pseudobohemita se calcina a 450 °C durante una hora y, posteriormente, se trata a 1140 °C durante 4 horas. El producto calcinado tiene una superficie específica de 70 m^2/g y una porosidad específica de 0,2 cc/g . Se impregna una muestra de 3250 g de producto calcinado mediante el procedimiento de humedad incipiente con una solución acuosa que consiste en: 573 g de una solución de nitrato de galio (títulos: 9,3% en peso de Ga), 131,8 g de una solución de nitrato de potasio (títulos: 6,86% en peso de K) y agua hasta que el volumen de la solución llegue a 1040 cc. El producto impregnado se secó a 120 °C durante 4 horas y, por último, se calcinó según el perfil térmico: de temperatura ambiente a 460 °C en 533 minutos y una etapa isotérmica de 180 minutos a 460°C. Se impregnaron 3270 g del producto calcinado que consiste en 2,15 % en peso de Ga_2O_3 , 0,33 % en peso de K_2O , Al_2O_3 y SiO_2 para la parte restante, mediante el procedimiento de humedad incipiente, con una solución acuosa que contiene, disueltos: 230 g de ácido cítrico anhidro, 33,343 g de una solución de tetracloruro de estaño (títulos: 7,52% en peso de Sn) y 1,335 g de tetracloroplatinato de amonio sólido (títulos: 52% en peso de Pt) y agua hasta que el volumen de la solución llegue a 1046 cc. El producto impregnado se secó a 120 °C durante 4 horas y, por último, se calcinó según el perfil térmico: de temperatura ambiente a 120 °C en 120 minutos, seguido de una etapa isotérmica a 120 °C durante 120 minutos, luego de 120 °C a 250°C en 120 minutos, de 250 °C a 730 °C en 210 minutos, seguido de una etapa isotérmica a 730 °C durante 90 minutos. Se determina que la composición del peso del sistema catalítico es: 2,15% en peso de Ga_2O_3 , 0,33% en peso de K_2O , 212 ppm en peso de Pt, 766 ppm en peso de Sn y la parte restante es Al_2O_3 y SiO_2 .

EJEMPLO 2

Una muestra de 3250 g de la misma bohemita calcinada del Ejemplo 1 se impregnó conforme al mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1 con una solución acuosa que contiene, disueltos: 573 g de una solución de nitrato de galio (títulos: 9,3% en peso de Ga), 131,8 g de una solución de nitrato de potasio (títulos: 6,86% en peso de K) y agua hasta que el volumen de la solución llegue a 1040 cc. El producto impregnado se secó y se calcinó en las mismas condiciones descritas en el Ejemplo 1. Se impregnaron 3270 g del producto calcinado que consiste en 2,15% en peso de Ga_2O_3 , 0,33% en peso de K_2O y la parte restante que es Al_2O_3 y SiO_2 , conforme al mismo procedimiento del Ejemplo 1, con una solución que contiene: 230 g de ácido cítrico anhidro, 1,3354 g de tetracloroplatinato de amonio (títulos: 52% en peso de Pt), 65,337 g de una solución de tetracloruro de estaño (títulos: 7,52% en peso de Sn). El producto impregnado se secó y se calcinó de conformidad con el mismo procedimiento adoptado para la preparación del sistema catalítico descrito en el Ejemplo 1. La composición química del peso del sistema catalítico es: 2,15% en peso de Ga_2O_3 , 0,33% en peso de K_2O , 212 ppm en peso de Pt, 1500 ppm en peso de Sn y el restante es Al_2O_3 y SiO_2 .

Los sistemas catalíticos preparados se analizaron para deshidrogenizar las mezclas de butenos en presencia conjunta de parafinas C_4 , de forma prevalente, n-butano, en una planta piloto de lecho fluido en circulación equipada con un reactor y un regenerador. En la Tabla 2 se indican los rendimientos catalíticos, en la que se calculan la conversión (A) y la selectividad (B) según las siguientes fórmulas:

(A)

$$\left\{ \left[\sum (\text{Σbutanos} + \text{Σbutenos})_{\text{ent. reactor}} - \sum (\text{Σbutanos} + \text{Σbutenos})_{\text{salida reactor}} \right] / \sum (\text{Σbutanos} + \text{Σbutenos})_{\text{ent. reactor}} \right\} * 100$$

(B)

$$\left\{ 1,3\text{butadieno}_{\text{sal. reactor}} / \left[\sum (\text{Σbutanos} + \text{Σbutenos})_{\text{ent. reactor}} - \sum (\text{Σbutanos} + \text{Σbutenos})_{\text{sal. reactor}} \right] \right\} * 100$$

La composición de las materias primas tratadas en ambos Ejemplos se indica en la Tabla 1.

Tabla 1

Componentes	MEZCLA 1	MEZCLA 2
	% en peso	% en peso
N2	2,288	ausente

(continuación)

Componentes	MEZCLA 1	MEZCLA 2
CH ₄	ausente	ausente
	0,001	ausente
C ₀₂	ausente	ausente
C ₂ H ₆	ausente	ausente
C ₂ H ₄	ausente	ausente
C ₂ H ₂	0,083	ausente
C ₃ H ₄	0,086	ausente
C ₃ H ₈	0,058	ausente
C ₃ H ₆	0,018	ausente
n-C ₄ H ₁₀	12,903	27,98
iso-C ₄ H ₁₀	3,563	ausente
iso-C ₄ H ₈	0,690	ausente
1-C ₄ H ₈	52,381	13,21
2-C-C ₄ H ₈	12,362	21,5
2-Trans C ₄ H ₈	15,450	37,31
1-3 C ₄ H ₆ (BTD)	0,057	ausente
1-2C ₄ H ₆	0,000	ausente
C ₅ H ₁₂	0,030	ausente
C ₅ H ₁₀	0,030	ausente
C ₆ H ₁₄	0,001	ausente

Tabla 2

Rendimientos catalíticos								
Ej.	Sum.	Cabezal del elevador T °C	T _r (s) de reactivos en el elevador	Fracc. molar suministro de hidroc. en entrada del reactor	Tipo inerte para dilución de suministro	Presión de operación (abs., atm)	Conv. (%)	Selectiv. % en peso 1,3 butadieno
1	Mezcla 1	528	1	0,11	Nitrógeno	2	17,2	88,6
1	Mezcla 1	554	1	0,11	Nitrógeno	2	19,9	87,7
1	Mezcla 1	569	1	0,11	Nitrógeno	2	21,8	85,3
1	Mezcla 1	528	1	0,11	Metano	2	16	89,5
1	Mezcla 1	554	1	0,11	Metano	2	19	87,5
1	Mezcla 1	569	1	0,11	Metano	2	20,5	86,1
1	Mezcla 2	530	1	0,11	Nitrógeno	2	17	87,7
1	Mezcla 2	550	1	0,11	Nitrógeno	2	21	86
1	Mezcla 2	570	1	0,11	Nitrógeno	2	24	82
2	Mezcla 2	530	1	0,11	Nitrógeno	2	20	90
2	Mezcla 2	550	1	0,11	Nitrógeno	2	23	88
2	Mezcla 2	570	1	0,11	Nitrógeno	2	26	84

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de deshidrogenación partiendo de reactivos seleccionados de butenos sencillos, mezclas de los mismos o mezclas de butenos con butanos, para dar 1-3 butadieno, que comprende las siguientes fases

- diluir dichos reactivos con un producto inerte antes de suministrarlos a una sección de deshidrogenación;
- deshidrogenar dichos reactivos en dicha sección de deshidrogenación en presencia de una composición catalítica que comprende óxido de aluminio en forma de microesferas y un componente activo que contiene una mezcla que comprende galio y/u óxido de galio, estaño y/u óxidos de estaño, una cantidad que varía de 1 ppm a 500 ppm con respecto al peso total de la composición catalítica de platino y/u óxidos de platino, y óxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, de forma de producir un efluente gaseoso que contiene 1-3 butadieno;
- enviar al menos una parte de la composición catalítica extraída a un regenerador;
- regenerar, al menos parcialmente, dicha composición catalítica extraída luego de la reacción en el regenerador mediante el suministro de una corriente que contiene un oxidante seleccionado de aire, aire con poco o mucho oxígeno;
- enviar la composición catalítica regenerada de vuelta a la sección de deshidrogenación.

2. El proceso de deshidrogenación según la reivindicación 1, en donde en dicha composición catalítica el óxido de aluminio se modifica con sílice.

3. El proceso de deshidrogenación según la reivindicación 1, en donde en dicha composición catalítica los óxidos de galio se seleccionan de Ga_2O_3 , Ga_2O y mezclas de estos.

4. El proceso de deshidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en dicha composición catalítica los óxidos de estaño se seleccionan de SnO , SnO_2 y mezclas de estos.

5. El proceso de deshidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en dicha composición catalítica los óxidos de platino se seleccionan de PtO , PtO_2 y mezclas de estos.

6. El proceso de deshidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde en dicha composición catalítica los óxidos de metales alcalinos son K_2O .

7. El proceso de deshidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde en dicha composición catalítica el componente activo es una mezcla que comprende óxidos de galio, óxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, estaño y una cantidad de platino inferior a 250 ppm, soportado sobre óxido de aluminio en forma de microesferas o sobre óxido de aluminio en forma de microesferas modificado con sílice.

8. El proceso de deshidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde en dicha composición catalítica la cantidad de galio y/u óxidos de galio varía de 0,05 % en peso a 34 % en peso con respecto al peso total de la composición catalítica.

9. El proceso de deshidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde en dicha composición catalítica la cantidad de óxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos varía de 0,1% en peso a 5% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica.

10. El proceso de deshidrogenación según la reivindicación 8, en donde en dicha composición catalítica la cantidad de galio y/u óxidos de galio varía de 0,2% en peso a 3,8% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica.

11. El proceso de deshidrogenación según la reivindicación 9, en donde en dicha composición catalítica la cantidad de óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos varía de 0,1 % en peso a 3 % en peso con respecto al peso total de la composición catalítica.

12. El proceso de deshidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde en dicha composición catalítica la cantidad de Sn y/u óxidos de estaño varía de 0,001 % en peso a 1 % en peso con respecto al peso total de la composición catalítica.

13. El proceso de deshidrogenación según la reivindicación 12, en donde en dicha composición catalítica la cantidad de Sn y/u óxidos de estaño varía de 0,05 % en peso a 0,4 % en peso con respecto al peso total de la composición catalítica.

14. El proceso de deshidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde en dicha composición catalítica la cantidad de platino y/u óxidos de platino varía de 1 a 99 ppm en peso con respecto al peso total de la composición catalítica.

15. El proceso de deshidrogenación según la reivindicación 14, en donde en dicha composición catalítica la cantidad

de platino y/u óxidos de platino varía de 1 a 50 ppm en peso con respecto al peso total de la composición catalítica.

16. El proceso de deshidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde en dicha composición catalítica el área de superficie del óxido de aluminio en forma de microesferas es inferior o igual a 150 m²/g.
17. El proceso de deshidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde en dicha composición catalítica la cantidad de sílice varía de 0,05 % en peso a 5 % en peso.
18. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde la parte restante de la composición catalítica que no se envía al regenerador se recicla directamente en la sección de deshidrogenación.
19. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde la temperatura de deshidrogenización varía de 450 °C a 700 °C.
20. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en donde la relación volumétrica de producto inerte/reactivo varía de 0 a 20.
21. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en donde la presión de deshidrogenación varía de 0,2 atm absoluta a 2 atm.
22. El proceso según las reivindicaciones 1 a 21, en donde el producto inerte se selecciona de nitrógeno, nitrógeno mezclado con metano, metano, metano en presencia de hidrógeno.
23. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en donde la sección de deshidrogenación comprende al menos un reactor «elevador rápido».
24. El proceso según la reivindicación 23, en donde el tiempo de residencia de la fase gaseosa en el reactor varía preferiblemente de 0,2 segundos a 5 segundos.

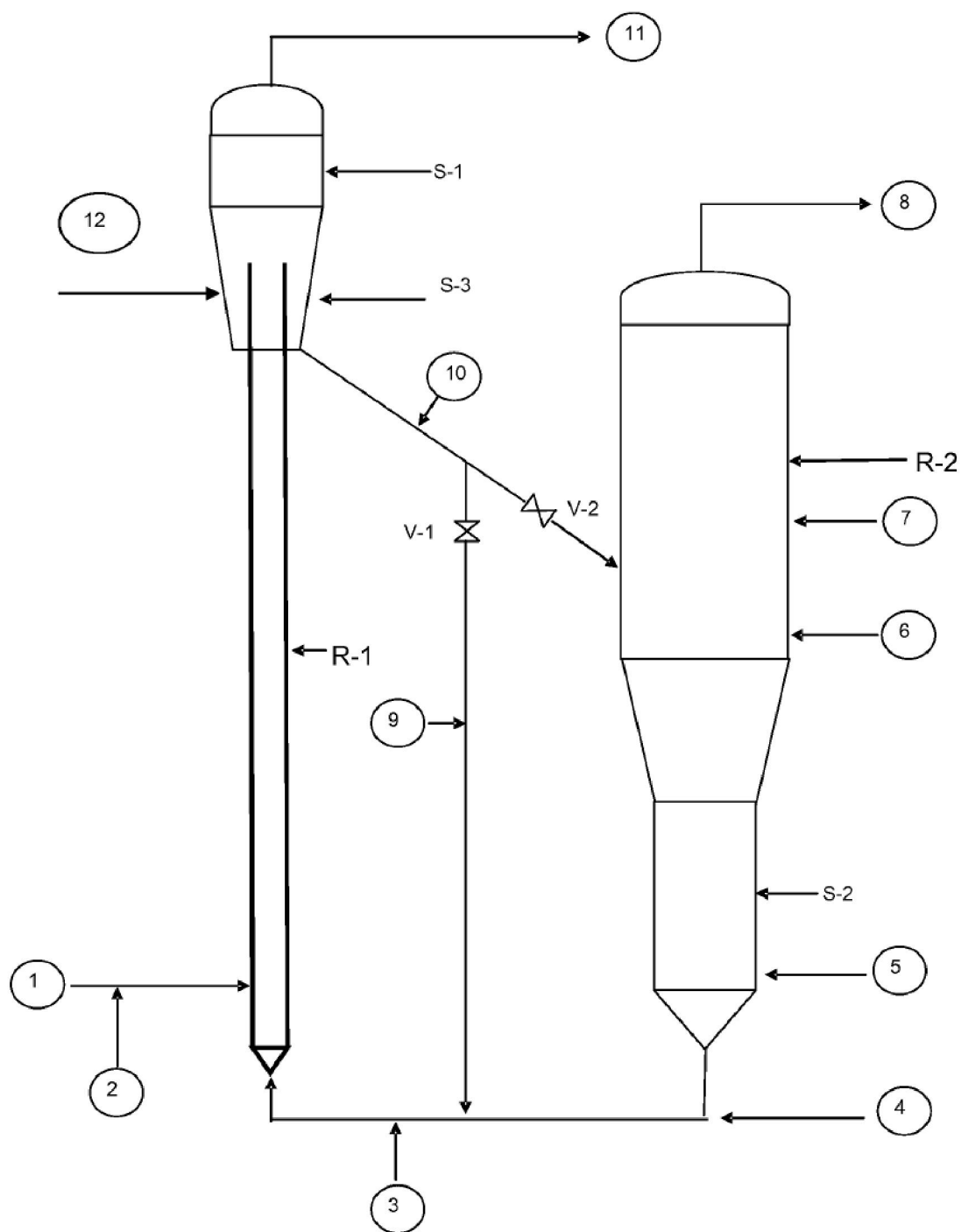


Fig. 1