

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 856 774**

51 Int. Cl.:

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| <b>B01J 23/26</b> | (2006.01) |
| <b>B01J 23/04</b> | (2006.01) |
| <b>B01J 32/00</b> | (2006.01) |
| <b>B01J 21/02</b> | (2006.01) |
| <b>B01J 37/08</b> | (2006.01) |
| <b>B01J 37/02</b> | (2006.01) |
| <b>C07C 5/333</b> | (2006.01) |
| <b>C07C 5/32</b>  | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2009 PCT/US2009/050464**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2010 WO10009076**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2009 E 09798621 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2021 EP 2300157**

54 Título: **Catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos**

30 Prioridad:

**14.07.2008 US 172509**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.09.2021**

73 Titular/es:

**CLARIANT CORPORATION (100.0%)  
4000 Monroe Road  
Charlotte, NC 28205, US**

72 Inventor/es:

**FRIDMAN, VLADIMIR**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 856 774 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

Catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos

**Campo de la técnica**

5 En la presente invención se describe un catalizador para procesos de deshidrogenación en lecho fluido y/o estacionario para hidrocarburos, que es particularmente útil en la deshidrogenación en fase de vapor para producir olefinas inferiores. También se describen métodos para preparar el catalizador. Una realización del catalizador comprende un soporte de alúmina, con al menos óxido de cromo, óxido de sodio y óxido de potasio. El catalizador resultante exhibe una mayor conversión y selectividad y altos rendimientos de olefinas después de que el catalizador envejezca, bajas velocidades de desactivación y estabilidad hidrotermal robusta en comparación con los catalizadores de la técnica anterior.

**Antecedentes de la técnica**

15 Los catalizadores de óxidos metálicos soportados se usan en una variedad de reacciones comerciales y típicamente están presentes en forma de gránulos u otros productos conformados o polvos con los sitios metálicos activos sobre o dentro de un soporte esencialmente químicamente inerte. En muchos procesos catalíticos, un reactivo químico contenido en una corriente de gas se hace pasar sobre o a través de un lecho que contiene el catalizador. El reactivo entra en contacto con el sitio activo del catalizador, se produce una conversión química para generar uno o más productos, y esos productos se liberan de los sitios activos del catalizador. Para operaciones comerciales, es deseable que la corriente de gas pase sobre el lecho de catalizador a una velocidad esencialmente constante y rápida.

20 En la producción de olefinas y diolefinas por deshidrogenación catalítica, es deseable obtener un rendimiento tan alto como sea posible de las olefinas o diolefinas deseadas con una alta conversión y selectividad durante un solo paso del material a catalizar a través de la zona de deshidrogenación. También es importante producir la menor cantidad posible de subproductos y coque durante el proceso de deshidrogenación. Además, son importantes una larga vida útil del catalizador y bajas velocidades de desactivación.

25 La selectividad juega un papel importante en la producción de olefinas. Dado que la producción anual de olefinas (tales como isobutileno, propileno y butadieno) por deshidrogenación catalítica es de al menos 3 millones de toneladas, incluso aumentos relativamente pequeños en la selectividad del catalizador, tan pequeños como una fracción de un punto porcentual, pueden ser muy beneficiosos financieramente para los productores de olefinas.

30 Uno de los procesos de deshidrogenación más importantes es el proceso de deshidrogenación de parafinas de Houdry que se lleva a cabo en un modo de reacción cíclica. Los procesos cíclicos usan reactores paralelos que contienen un lecho poco profundo de un catalizador. La alimentación se precalienta a través de un calentador fijo antes de pasar sobre el catalizador en los reactores. Luego, el producto caliente se enfría, se comprime y se envía a la estación de fraccionamiento y recuperación de producto. Para facilitar el funcionamiento en continuo, los reactores en paralelo funcionan en ciclos temporizados escalonados. Cada ciclo completo consiste típicamente en segmentos de deshidrogenación, regeneración, reducción y purga. Además, para proporcionar condiciones de equilibrio más favorables, los reactores generalmente funcionan a presiones subatmosféricas durante el ciclo de deshidrogenación. El ciclo de regeneración, que opera en el intervalo de 500 a 700°C, proporciona calor para la posterior reacción de deshidrogenación. Debido a estas altas temperaturas, la vida útil del catalizador de deshidrogenación generalmente no es superior a aproximadamente dos o tres años. Después de esos períodos de tiempo en funcionamiento, se requiere el reemplazo del catalizador debido a los niveles reducidos de conversión y selectividad. Por ejemplo, después de dos o tres años de operación, la conversión del catalizador se reduce generalmente entre un 5 y un 15 % y su selectividad cae entre aproximadamente un 5 y un 20 %. Por lo tanto, la mejora en la conversión y en la selectividad del catalizador hacia el final de un ciclo de dos a tres años puede mejorar significativamente la eficiencia general del proceso.

45 Si bien es común optimizar el rendimiento de un catalizador en función de su conversión y selectividad iniciales, también es importante optimizar el rendimiento del catalizador en función de su conversión y selectividad después del envejecimiento.

50 Los procesos que usan catalizadores de cromia-alúmina para la conversión de hidrocarburos parafínicos y olefínicos son bien conocidos y se han descrito en la bibliografía técnica así como en numerosas patentes a partir de 1940. Una composición típica de catalizadores que se usan para la deshidrogenación de parafinas y olefinas contiene óxido de cromo sobre la superficie de un soporte de óxido de aluminio. Aunque los catalizadores de cromia-alúmina tienen una actividad de deshidrogenación relativamente alta, a menudo sufren de una rápida formación de coque durante la reacción de deshidrogenación. En consecuencia, se requieren ciclos frecuentes de regeneración a alta temperatura. Debido a estos frecuentes ciclos de regeneración, se requiere que el catalizador de cromia-alúmina tenga un alto grado de estabilidad hidrotermal para prolongar la vida útil del catalizador.

55 Otros tipos de catalizadores de deshidrogenación contienen platino, paladio u otros metales preciosos en varios soportes, incluidos los soportes de alúmina. Sin embargo, aunque tanto los catalizadores de deshidrogenación basados en platino como los basados en cromo se usan comercialmente, la naturaleza y el comportamiento de estos

dos tipos de catalizadores son bastante diferentes.

Por ejemplo, después de la regeneración, las pequeñas partículas de Pt sobre la superficie de los catalizadores de deshidrogenación a base de platino se aglomeran, lo que provoca una pérdida significativa de la actividad. Para devolver estos catalizadores a un estado activo, las partículas de Pt se dispersan de nuevo posteriormente mediante tratamiento con cloruro. Por el contrario, los catalizadores de deshidrogenación a base de cromo no requieren tal tratamiento con cloruro. De hecho, los cloruros son un veneno severo para los catalizadores de deshidrogenación a base de cromo y, por lo tanto, se deben limitar a no más de 1,0 ppm en peso en forma de HCl en la alimentación.

Por otro lado, el azufre es un veneno severo para los catalizadores de deshidrogenación a base de platino, pero los catalizadores de deshidrogenación a base de cromo pueden tolerar niveles de azufre tan altos como 100 ppm en peso con poco o ningún impacto en el rendimiento.

Estos dos tipos de catalizadores de deshidrogenación también son bastante diferentes desde el punto de vista de la composición. En el caso de catalizadores de deshidrogenación a base de platino, el componente de deshidrogenación activo (Pt) está presente típicamente en una cantidad inferior al 1 % en peso. Además, estos catalizadores a base de platino requieren un elemento del Grupo IV como promotor. También suelen contener una cantidad significativa de halógeno (hasta el 1 % en peso). Por el contrario, los catalizadores de deshidrogenación a base de cromo que contienen el componente de deshidrogenación activo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a niveles de porcentaje más altos, típicamente del 10-30 % en peso, no requieren ningún elemento del grupo IV y no deben contener halógeno, ya que es un veneno.

Estos dos tipos de catalizadores de deshidrogenación también son bastante diferentes desde un punto de vista operativo. Los catalizadores de deshidrogenación a base de platino requieren que la alimentación de hidrocarburos se diluya con hidrógeno y/o vapor, mientras que los catalizadores de deshidrogenación a base de cromo no requieren dilución de hidrógeno con la alimentación y el agua es un veneno para el catalizador.

Por consiguiente, una persona experta en la técnica no anticiparía que un cambio en la composición de un catalizador de deshidrogenación a base de platino que resultara en un rendimiento mejorado causaría necesariamente una mejora similar en el rendimiento de un catalizador de deshidrogenación a base de cromo.

A menudo se añaden componentes adicionales a los catalizadores de deshidrogenación para mejorar su reactividad o selectividad o para mejorar las características operativas del soporte. Un aditivo común es un único metal alcalino o alcalinotérreo. Numerosas patentes han descrito la adición de un metal alcalino a los catalizadores de deshidrogenación, en donde el metal alcalino de elección generalmente incluye cualquiera de los metales alcalinos desde litio hasta cesio. Los compuestos de sodio o potasio se eligen a menudo para su uso debido a su bajo costo y simplicidad de utilización. En general, se ha asumido que no existe una diferencia significativa en el rendimiento de los catalizadores independientemente de la elección del promotor de metal alcalino, aunque algunas referencias han recomendado un metal alcalino sobre otros metales alcalinos.

También ha habido algunas descripciones de una combinación de metales alcalinos que se usan para catalizadores de deshidrogenación a base de cromo. Por ejemplo, el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 7.012.038 describe un catalizador de deshidrogenación que requiere la adición tanto de óxido de litio como de óxido de sodio a un catalizador de óxido de cromo/alúmina.

Además, en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.677.237 se describe el uso de litio y potasio en un catalizador de deshidrogenación de platino-alúmina.

A pesar de la técnica anterior, todavía se necesitan catalizadores de cromia/alúmina mejorados adicionales con conversión y selectividad mejoradas, especialmente a medida que envejece el catalizador.

El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2006/149112 se refiere a un sistema catalítico de deshidrogenación de múltiples capas y al proceso de uso. El Documento de Patente de Número WO 2005/040075 se refiere a un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos. El Documento de Patente de Número WO 03/106388 se refiere a un catalizador de deshidrogenación de parafinas. El Documento de Patente de Número US 5.378.350 se refiere al proceso y catalizador para la deshidrogenación o deshidrociclización de hidrocarburos.

### Descripción de realizaciones de la invención

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un catalizador para su uso en el proceso de deshidrogenación como se define en la Reivindicación 1. El uso de óxido de sodio y de óxido de potasio conjunto como promotores proporciona un rendimiento mejorado para estos catalizadores sobre los catalizadores de deshidrogenación de la técnica anterior, aunque este fenómeno se produce principalmente después del envejecimiento, en donde se observan en particular las mejoras en la conversión y en la selectividad.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar un catalizador de deshidrogenación como se define en la Reivindicación 11.

Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un proceso para la deshidrogenación de una

composición de hidrocarburos como se define en la Reivindicación 14.

#### A. Los catalizadores

Los catalizadores están destinados para su uso en un proceso de deshidrogenación estacionario y/o en lecho fluido para convertir hidrocarburos deshidrogenables, por ejemplo hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, a olefinas y/o diolefinas. Las reacciones de deshidrogenación se llevan a cabo normalmente a las tasas de rendimiento prácticas más altas que producen un rendimiento óptimo. El rendimiento depende de la conversión y de la selectividad del catalizador. Estas características determinan la eficiencia del proceso. La selectividad del catalizador se define como la relación del número de moles del producto deseado, por ejemplo propileno, isobutileno u olefina de mayor peso molecular producida, al número de moles de parafina convertidos. La actividad o conversión se refiere a la porción de la alimentación que se convierte tanto en los productos deseados como en los subproductos. Para una alta eficiencia del proceso, es importante tener tanto un alto rendimiento inicial con el catalizador nuevo como una alta actividad y selectividad del catalizador a medida que el catalizador envejece. Para los propósitos de esta descripción, un catalizador se considera "envejecido" después de que se ha usado durante aproximadamente 7-8 meses en funcionamiento. Alternativamente, un catalizador se considera "envejecido" después de haber sido "envejecido artificialmente" de la manera que se describe más adelante. Ambos criterios (rendimiento inicial y rendimiento después del envejecimiento) se usan para determinar la eficiencia global del catalizador.

El catalizador de deshidrogenación se puede usar en un reactor de lecho fluido o de lecho estacionario.

Como se conoce en la técnica, un catalizador de óxido metálico soportado generalmente tiene uno o más óxidos metálicos activos dispersos sobre o combinados con un portador o soporte. Entre otras características, el soporte proporciona un medio para aumentar el área superficial del catalizador. Los soportes recomendados para los catalizadores de deshidrogenación incluyen óxido de aluminio, alúminas, tales como gamma-, eta- y theta-alúmina y similares o mezclas de las mismas, alúmina monohidrato, trihidróxido de aluminio, tal como bayerita, nordstrandita o gibbsita, o mezclas de las mismas, alúmina-sílice, alúminas de transición, sílice, silicatos, zeolitas y combinaciones de las mismas. El soporte comprendido en el catalizador de la presente invención es un soporte de alúmina, que se puede seleccionar de un grupo que consiste en gamma-alúmina, theta-alúmina, eta-alúmina y combinaciones de las mismas. El soporte se puede conformar como un polvo o en varias formas que incluyen, pero no se limitan a, anillos, esferas, cilindros, gránulos, tabletas, estrellas, trilóbulos, extruidos y similares. Los soportes comerciales de estos tipos son bien conocidos en la industria.

Para un tipo de catalizador de deshidrogenación, los compuestos de cromo se usan comúnmente como la fase activa debido a su eficacia en las reacciones de deshidrogenación de parafinas. Para los expertos en la técnica, los catalizadores de deshidrogenación a base de cromo no se consideran comparables a los catalizadores de deshidrogenación a base de platino y/o a base de paladio por las razones discutidas anteriormente. Por lo tanto, en una realización, el catalizador no contiene platino y/o paladio.

En muchas de las realizaciones de los catalizadores de deshidrogenación descritos en la presente invención, el compuesto de cromo puede estar en forma de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El cromo se puede derivar de CrO<sub>3</sub> o de sales inorgánicas de cromo, tales como cromato o dicromato de amonio o nitrato de cromo u otras sales de cromo o mezclas de las mismas. El compuesto de cromo se convierte en óxido de cromo durante uno o más procesos de calentamiento. El catalizador según la presente invención comprende del 10 % en peso al 30 % en peso de óxido de cromo basado en el peso total del catalizador. Aunque opcionalmente, el catalizador puede comprender del 15 % en peso al 28 % en peso de óxido de cromo, basado en el peso total del catalizador.

La introducción del compuesto de cromo en o sobre el material de soporte puede tener lugar mediante cualquier proceso bien conocido en la técnica. Ejemplos no exclusivos incluyen, pero no se limitan a, precipitación simultánea de óxido de aluminio y óxido de cromo a partir de una disolución acuosa que contiene sales de aluminio y de cromo, impregnación simultánea sobre el soporte, tratamiento de un soporte de alúmina con una disolución de ácido crómico y mezcla de óxido de cromo con hidróxido u óxido de aluminio.

Se ha determinado sorprendentemente que el rendimiento de un catalizador de cromia/alúmina se puede mejorar significativamente mediante la adición de la combinación de óxido de sodio con óxido de potasio. Además, se ha descubierto sorprendentemente que las relaciones particulares que se eligen entre el óxido de sodio y el óxido de potasio mejoran el rendimiento del catalizador.

También se ha descubierto sorprendentemente que un catalizador de deshidrogenación de cromia/alúmina que contiene una combinación de óxido de sodio y óxido de potasio supera sustancialmente, especialmente después del envejecimiento, a los catalizadores de cromia/alúmina que contienen uno pero no ambos de óxido de sodio y óxido de potasio, y también supera a los catalizadores de cromia/alúmina que contienen diferentes combinaciones de metales alcalinos. Específicamente, se ha descubierto sorprendentemente que el rendimiento de un catalizador de deshidrogenación de cromia/alúmina al que se han añadido tanto óxido de sodio como óxido de potasio supera, especialmente después del envejecimiento, a un catalizador de cromia/alúmina que contiene óxido de sodio y óxido de litio, como se muestra en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 7.012.038. Por lo tanto, los óxidos de metales alcalinos añadidos al catalizador de deshidrogenación de cromia/alúmina de la presente invención

consisten únicamente en óxido de sodio y óxido de potasio. Además, se ha descubierto sorprendentemente que los catalizadores de deshidrogenación de cromia/alúmina que contienen únicamente óxido de sodio y óxido de potasio funcionan mejor que los catalizadores de una composición similar a los que se han añadido óxidos de metales alcalinos adicionales, tales como óxido de litio, especialmente después del envejecimiento.

- 5 Según la presente invención, la cantidad de óxido de sodio en el catalizador es del 0,1 al 2 % en peso basado en el peso total del catalizador, incluido el  $\text{Na}_2\text{O}$ . Opcionalmente, el óxido de sodio en el catalizador puede ser del 0,1 al 1 % en peso, o del 0,1 al 0,3 % en peso.

Según la presente invención, la cantidad de óxido de potasio es del 0,1 al 5 % en peso basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de potasio. Opcionalmente, la cantidad de óxido de potasio es del 0,1 al 2 % en peso basado en el peso total del catalizador.

La relación en peso de óxido de potasio a óxido de sodio en el catalizador puede ser de 0,1:1 a aproximadamente 10:1 o alternativamente de 0,1:1 a 3:1, basado en el peso total del catalizador.

15 Para el uso del catalizador en un lecho fluido, el catalizador puede tener un tamaño de partícula de 20  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ . El soporte se puede preparar mediante una variedad de técnicas que se conocen en la técnica. El soporte se puede secar por pulverización o granular y calcinar a una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 1.100°C.

20 Los catalizadores de deshidrogenación que contienen cromia contienen a veces uno o más promotores adicionales distintos de los óxidos de metales alcalinos que se añaden para mejorar las propiedades seleccionadas del catalizador o para modificar la actividad y/o la selectividad del catalizador. Al catalizador se puede añadir circonio como un promotor adicional. El catión de circonio puede estar presente en una variedad de formas y a partir de diferentes fuentes de circonio, tales como  $\text{ZrO}_2$ , hidróxido de circonio, un carbonato básico de circonio o un compuesto similar que contiene circonio o mezclas de los mismos. El compuesto de circonio, calculado como  $\text{ZrO}_2$ , puede comprender desde aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso, basado en el peso total del catalizador, incluido el  $\text{ZrO}_2$ . El catalizador puede comprender de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso de compuesto de circonio. Alternativamente, la cantidad de compuesto de circonio es de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 1,5 % en peso. El compuesto de circonio se puede añadir al catalizador mediante una variedad de métodos, como se conoce en la técnica, por ejemplo, el circonio se puede impregnar conjuntamente con el cromo.

30 También se puede añadir magnesio a este catalizador como promotor adicional. El compuesto de magnesio, calculado como óxido de magnesio, comprende de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 15 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de magnesio. Opcionalmente, el catalizador puede comprender de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 2 por ciento en peso de compuesto de magnesio, o puede comprender de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 1 por ciento en peso. El compuesto de magnesio se puede añadir al catalizador mediante una variedad de métodos, como se conoce en la técnica. El magnesio se puede, por ejemplo, co-impregnar con cromo.

35 Un ejemplo de un catalizador para su uso en procesos de deshidrogenación como se describe anteriormente comprende un soporte de alúmina; óxido de cromo, a una concentración del 10 % en peso al 30 % en peso de óxido de cromo, basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de cromo; óxido de sodio, como un promotor, a una concentración del 0,1 % en peso al 2 % en peso de óxido de sodio basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de sodio; óxido de potasio, como un promotor, a una concentración del 0,1 % en peso al 5 % en peso de óxido de potasio, basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de potasio; y del 0,1 al 15 % en peso de óxido de circonio, basado en el peso total del catalizador.

40 Otro ejemplo de un catalizador para su uso en procesos de deshidrogenación comprende un soporte de alúmina; óxido de cromo, a una concentración del 10 % en peso al 30 % en peso de óxido de cromo, basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de cromo; óxido de sodio, como un promotor, a una concentración del 0,1 % en peso al 2 % en peso de óxido de sodio basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de sodio; óxido de potasio, como un promotor, a una concentración del 0,1 % en peso al 5 % en peso de óxido de potasio, basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de potasio; y del 0,1 al 15 % en peso de óxido de circonio, basado en el peso total del catalizador, y del 0,1 al 15 % en peso de óxido de magnesio, basado en el peso total del catalizador.

45 Otro ejemplo más de un catalizador para su uso en procesos de deshidrogenación comprende un soporte de alúmina; óxido de cromo, a una concentración del 10 % en peso al 30 % en peso de óxido de cromo, basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de cromo; y óxidos de metales alcalinos que consisten en óxido de sodio, como un promotor, a una concentración del 0,1 % en peso al 2 % en peso de óxido de sodio, basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de sodio, y el óxido de potasio, como un promotor, a una concentración del 0,1 % en peso al 5 % en peso de óxido de potasio, basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de potasio.

55 Un ejemplo adicional de un catalizador para su uso en procesos de deshidrogenación comprende un soporte de alúmina; óxido de cromo, a una concentración del 10 % en peso al 30 % en peso de óxido de cromo, basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de cromo; óxidos de metales alcalinos que consisten en óxido de sodio, como un promotor, a una concentración del 0,1 % en peso al 2 % en peso de óxido de sodio, basado en el peso total

del catalizador, incluido el óxido de sodio, y el óxido de potasio, como un promotor, a una concentración del 0,1 % en peso al 5 % en peso de óxido de potasio, basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de potasio; y óxido de circonio, como un promotor, a una concentración del 0,1 al 15 % en peso de óxido de circonio, basado en el peso total del catalizador, incluido el óxido de circonio.

#### 5 B . Procesos para fabricar los catalizadores

En un proceso para la producción del catalizador, los gránulos de alúmina se preparan a partir de trihidróxido de aluminio, tal como bayerita, gibbsita, nordstrandita o mezclas de las mismas, u otros hidratos de alúmina y ácido nítrico acuoso. El soporte de alúmina calcinado puede estar en forma de gamma-, theta- o eta-alúmina y similares o mezclas de las mismas. Los ingredientes se pueden mezclar durante un tiempo de mezcla que proporcione la finalización de la reacción del ácido nítrico con la alúmina. A continuación, la mezcla se transforma en un precursor intermedio en una forma apropiada y se le da la forma necesaria. Por ejemplo, la mezcla se puede extruir a través de placas de una matriz para formar hebras que se cortan en gránulos. Alternativamente, la alúmina se puede conformar en otras formas que incluyen, pero no se limitan a, esferas, tabletas, cilindros, estrellas, trilóbulos y similares.

Los gránulos obtenidos, si se usan, luego se secan y se tratan térmicamente a temperaturas apropiadas durante un período suficiente para desarrollar una estructura resistente al desgaste con un área superficial de aproximadamente 15 a aproximadamente 350 m<sup>2</sup>/g. Estos gránulos, con o sin ajuste de su área superficial, luego se pueden impregnar con una disolución de ácido crómico con compuestos de sodio y de potasio disueltos y, si se desea, con compuestos de circonio, tal como carbonato de circonio, y compuestos de magnesio, tal como óxido de magnesio. Estos componentes adicionales se añaden en condiciones que se produzca una buena distribución de los promotores en el soporte. Los gránulos impregnados luego se secan a una temperatura de aproximadamente 90°C a aproximadamente 180°C y se calcinan a una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 1.100°C seguido de un tratamiento de acondicionamiento en vapor y aire para fijar la estructura y la actividad inicial del catalizador.

Alternativamente, el catalizador de deshidrogenación se puede preparar mezclando la alúmina y los compuestos de potasio, sodio y cromo y otros promotores, si se desea, para formar el producto final seguido de un tratamiento térmico a una temperatura de aproximadamente 500 a aproximadamente 1.100°C, que luego es seguido de tratamientos adicionales según sea necesario para fijar la estructura y la actividad del catalizador.

Un ejemplo de un proceso para fabricar un catalizador de deshidrogenación como se describe anteriormente, comprende mezclar y dar forma a un compuesto de alúmina para formar un soporte con forma; combinar el soporte con forma con compuestos que comprenden un compuesto de cromo y compuestos de metales alcalinos, que consisten esencialmente en un compuesto de sodio y un compuesto de potasio, para formar un material precursor; y calentar el material precursor para formar el catalizador de deshidrogenación.

#### C . Aplicabilidad industrial

Los catalizadores están destinados para su uso en procesos de deshidrogenación estacionarios y/o en lecho fluido. Los catalizadores son eficaces como catalizadores de deshidrogenación y son especialmente eficaces para promover la deshidrogenación de propano, isobutano, n-butano e isopentano para producir las olefinas o diolefinas relacionadas. La composición de los catalizadores y las condiciones de procesamiento se pueden variar sin exceder el alcance de las diversas realizaciones de la invención.

Las condiciones termodinámicamente beneficiosas para esta reacción de deshidrogenación de parafinas son 400-700°C, por ejemplo 540-640°C, y a una presión más baja que la atmosférica, por ejemplo, 0,2-0,5 atmósferas (20.265-50.662 Pascal). El tiempo de contacto del gas que contiene el reactivo con el catalizador se expresa en términos de velocidad espacial horaria del líquido (LHSV, por sus siglas en inglés), que se define como el volumen de reactivo hidrocarbonado líquido por volumen de catalizador por hora. La LHSV del reactivo puede variar entre 0,1 horas<sup>-1</sup> y aproximadamente 5 horas<sup>-1</sup>.

Para predecir la estabilidad del catalizador a lo largo del tiempo, se puede usar cualquier método adecuado para envejecer el catalizador, como se conoce en la técnica. Algunos ejemplos son las pruebas a largo plazo en un reactor adiabático de pequeña escala en condiciones operativas comerciales típicas o la colocación de muestras en cestas que luego se cargan en un reactor comercial. Alternativamente, se ha desarrollado un método para acelerar el envejecimiento de un catalizador que se describe en "A New Houdry Catalyst for the 'Third Wave' Propane Dehydrogenation", M. A. Urbancic, V. Fridman, A. Rokicki North American Catalysis Society Meeting, Filadelfia, 2.005, Documento 0-266.

Para evaluar la estabilidad de los catalizadores, además de las pruebas del rendimiento, se determinan las propiedades físico-químicas de los catalizadores envejecidos, tales como el contenido de la fase alfa-(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el área superficial. Como la reducción del área superficial y la aparición de la fase alfa-(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se producen en los catalizadores como resultado del envejecimiento, estas se pueden usar como indicadores indirectos de la estabilidad del catalizador. Por lo tanto, un menor contenido de la fase alfa-(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o una mayor área superficial en los catalizadores envejecidos indica una mayor estabilidad de los catalizadores.

## D . Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran y explican las diversas realizaciones de la invención, pero no se deben tomar como limitantes de las realizaciones en ningún aspecto. Las partes y los porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

## 5 Ejemplo Comparativo 1

Se prepara un catalizador de deshidrogenación, con una composición del 19,7 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y del 0,65 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  comprendiendo la parte restante alúmina como sigue:

10 Los gránulos de alúmina duros se preparan a partir de trihidróxido de aluminio y ácido nítrico acuoso. Los ingredientes se mezclan por completo; el tiempo de mezcla proporciona tiempo para la finalización de la reacción del ácido nítrico con la alúmina. A continuación, la mezcla se conforma en gránulos de 0,3175 cm (1/8 de pulgada) de diámetro. Los gránulos se secan. El soporte se trata térmicamente a 371°C en una atmósfera de aire y luego se trata térmicamente a 616°C en aire.

15 Los gránulos de óxido de aluminio luego se impregnan con una disolución de ácido crómico al 42 % en peso y de óxido de sodio al 1,1 % en peso para producir los porcentajes en peso de los componentes enumerados anteriormente. El óxido de aluminio impregnado se seca diez horas a 121°C y se calcina a 760°C en vapor al 20 por ciento en moles.

## Ejemplo de la Invención 2

20 El catalizador se prepara a partir de los gránulos de alúmina duros según el proceso del Ejemplo 1. Los gránulos de alúmina duros se impregnan con una disolución de ácido crómico al 42 % en peso, de óxido de sodio al 0,4 % en peso, y de óxido de potasio al 1,1 % en peso para producir los porcentajes en peso de los componentes que se enumeran a continuación. Los gránulos de alúmina impregnados se secan diez horas a 121°C y se calcinan a 760°C según el proceso del Ejemplo 1. La formulación final del catalizador es 19,7 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0,21 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , y 0,52 % en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ , siendo la porción restante  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Ejemplo Comparativo 3

25 El catalizador se prepara a partir de gránulos de alúmina duros según el procedimiento del Ejemplo 1. Los gránulos de alúmina duros se impregnan con una disolución de ácido crómico al 42 % en peso y de óxido de potasio al 1,8 % en peso para producir los porcentajes en peso de los componentes que se enumeran a continuación. Los gránulos de alúmina impregnados se secan durante varias horas a 121°C y se calcinan a 760°C según el Ejemplo 1. La composición final del catalizador es 19,7 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y 0,93 % en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ , siendo la porción restante  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Ejemplo Comparativo 4

30 El catalizador se prepara a partir de gránulos de alúmina duros según el proceso del Ejemplo 1. Los gránulos de alúmina duros se impregnan con una disolución de una mezcla de ácido crómico al 42 % en peso, de óxido de sodio al 0,95 % en peso, y de óxido de litio al 0,55 % en peso para producir los porcentajes en peso de los componentes que se enumeran a continuación. Los gránulos de alúmina impregnados se secan a 121°C y se calcinan a 760°C según el proceso del Ejemplo 1. La formulación final del catalizador es 19,5 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0,5 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , y 0,3 % en peso de  $\text{Li}_2\text{O}$ , siendo la porción restante  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Ejemplo Comparativo 5

40 El catalizador se prepara a partir de gránulos de alúmina duros según el proceso del Ejemplo 1. Los gránulos de alúmina duros se impregnan con una disolución de una mezcla de una disolución de ácido crómico al 42 % en peso, de óxido de sodio al 0,75 % en peso y de óxido de litio al 0,25 % en peso y de óxido de potasio al 0,44 % en peso para producir los porcentajes en peso de los componentes enumerados a continuación. Los gránulos de alúmina impregnados se secan a 121°C y se calcinan a 760°C según el proceso del Ejemplo Comparativo 1. La formulación final del catalizador es 19,8 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0,45 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,21 % en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ , y 0,11 % en peso de  $\text{Li}_2\text{O}$ , siendo la porción restante  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

45 Los catalizadores de los Ejemplos Comparativos 1, 3, 4, 5 y del Ejemplo de la Invención 2 se envejecen artificialmente en las condiciones descritas anteriormente. Las muestras frescas y envejecidas luego se evalúan para determinar el rendimiento del catalizador después del envejecimiento hasta el equivalente a 7-8 meses en funcionamiento para determinar sus estabildades.

50 Las pruebas para el rendimiento de la deshidrogenación del isobutano se llevan a cabo en un reactor tubular calentado externamente de 2,54 cm (1 pulgada) de diámetro interno. El isobutano se introduce en los catalizadores a una velocidad y una presión controladas (LHSV = 1,0 y presión = 0,33 atm. (33.437 Pa)) en un intervalo de temperaturas. Los productos de la deshidrogenación se analizan para determinar la conversión del isobutano y la selectividad a isobuteno. Para probar el rendimiento de los catalizadores "después del envejecimiento", los catalizadores se envejecieron artificialmente usando los procedimientos descritos en "A New Houdry Catalyst for the 'Third Wave' Propane Dehydrogenation", descritos anteriormente.

La Tabla 1 muestra el efecto de la adición tanto de óxido de potasio como de óxido de sodio como promotores sobre el rendimiento de los catalizadores según las diversas realizaciones de la invención.

Tabla 1

| Composición y comportamiento de los catalizadores, frescos y tras envejecimiento |  |                               |                              |                               |   |                            |   |  |
|--|--|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---|----------------------------|---|--|
| Ejemplo  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %<br>[peso] | Na <sub>2</sub> O %<br>[peso] | K <sub>2</sub> O %<br>[peso] | Li <sub>2</sub> O %<br>[peso] | Rendimiento de catalizadores frescos a 537,7 °C (1.000°F) |                            | Rendimiento de catalizadores envejecidos      |  |
|  |  |                               |                              |                               | Conversión del isobutano a 537,7 °C (1.000°F)             | Selectividad a isobutileno | Conversión del isobutano a 565,5 °C (1.050°F) | Selectividad a isobutileno al 60 % de conversión |
| Ejemplo Comparativo 1  | 19,7                                       | 0,65                          | 0                            | 0                             | 55,3  | 91,7                       | 30,5  | 79,6   |
| Ejemplo de la Invención 2  | 19,7                                       | 0,21                          | 0,5                          | 0                             | 55,6  | 91,5                       | 48,1  | 87,6   |
| Ejemplo Comparativo 3  | 19,7                                       | 0                             | 0,9                          | 0                             | 55,8  | 91,9                       | 46,7  | 79,6   |
| Ejemplo Comparativo 4  | 19,5                                       | 0,5                           | 0                            | 0,3                           | 55,9  | 92,1                       | 42,6  | 80,2   |
| Ejemplo Comparativo 5  | 19,8                                       | 0,45                          | 0,2                          | 0,11                          | 56,1  | 91,7                       | 23,6  | 81,4   |

- 5 Como se muestra en la Tabla 1, después del envejecimiento, tanto la conversión como la selectividad del catalizador del Ejemplo de la Invención 2 mostraron una conversión del isobutano y una selectividad al isobutileno mejoradas sobre los catalizadores de los Ejemplos Comparativos. Este fue un resultado sorprendente ya que la cantidad de metales alcalinos presentes en el Ejemplo de la Invención 2 fue similar o menor que la cantidad de metales alcalinos presentes en cada uno de los Ejemplos Comparativos. Además, el rendimiento del catalizador del Ejemplo de la
- 10 Invención 2 fue especialmente sorprendente en comparación con el rendimiento del Ejemplo Comparativo 4, que usó la composición descrita en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 7.012.038. Curiosamente, el rendimiento del catalizador no mejoró y, de hecho, se redujo cuando se añadió adicionalmente Li<sub>2</sub>O a un catalizador que ya contenía Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O. Esto fue un resultado especialmente sorprendente.

**REIVINDICACIONES**

1. Un catalizador para su uso en procesos de deshidrogenación que comprende:  
un soporte de alúmina; óxido de cromo, a una concentración del 10 % en peso al 30 % en peso de óxido de cromo basado en el peso total del catalizador; óxido de sodio, como un promotor, a una concentración del 0,1 % en peso al 2 % en peso de óxido de sodio basado en el peso total del catalizador; y óxido de potasio, como un promotor, a una concentración del 0,1 % en peso al 5 % en peso de óxido de potasio basado en el peso total del catalizador; en donde el óxido de sodio y el óxido de potasio son los únicos óxidos de metales alcalinos.
2. El catalizador de la Reivindicación 1, en donde el soporte de alúmina se selecciona de un grupo que consiste en gamma-alúmina, theta-alúmina, eta-alúmina y combinaciones de las mismas.
3. El catalizador de la Reivindicación 1, en donde el soporte tiene un tamaño de partícula de desde 20 µm a 150 µm.
4. El catalizador de la Reivindicación 1, en donde el óxido de cromo está presente a una concentración del 15 % en peso al 28% en peso basado en el peso total del catalizador.
5. El catalizador de la Reivindicación 1, en donde el óxido de sodio está presente a una concentración de desde el 0,1 % en peso al 1 % en peso de óxido de sodio basado en el peso total del catalizador.
6. El catalizador de la Reivindicación 1, en donde el óxido de sodio está presente a una concentración del 0,1 % en peso al 0,3 % en peso de óxido de sodio basado en el peso total del catalizador.
7. El catalizador de la Reivindicación 1, en donde el promotor de óxido de potasio está presente a una concentración de desde el 0,1 % en peso al 2 % en peso de óxido de potasio basado en el peso total del catalizador.
8. El catalizador de la Reivindicación 1, en donde la relación de óxido de potasio a óxido de sodio es de 0,1:1 a 10:1 en peso.
9. El catalizador de la Reivindicación 1, en donde la relación de óxido de potasio a óxido de sodio es de 0,1:1 a 3:1 en peso.
10. El catalizador de la Reivindicación 1, que además comprende al menos un promotor adicional seleccionado del grupo que consiste en compuestos de circonio y de magnesio y mezclas de los mismos.
11. Un proceso para preparar un catalizador de deshidrogenación según la reivindicación 1, que comprende mezclar alúmina con compuestos que comprenden compuestos de cromo y compuestos de metales alcalinos, que consisten en compuestos de sodio y de potasio, para formar un material precursor, y tratar térmicamente el material precursor para formar el catalizador de deshidrogenación.
12. El proceso de la Reivindicación 11, en donde el cromo se añade en la forma de una disolución de CrO<sub>3</sub> que se impregna sobre el soporte de alúmina.
13. El catalizador de la Reivindicación 11, en donde los promotores de sodio y de potasio se impregnan conjuntamente sobre el soporte con el cromo.
14. Un proceso para la deshidrogenación de una composición de hidrocarburos que comprende hacer pasar la composición de hidrocarburos sobre el catalizador de deshidrogenación de la Reivindicación 1.