

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 010**

21 Número de solicitud: 202390035

51 Int. Cl.:

**B01J 35/08** (2006.01)

**B01J 23/42** (2006.01)

**B01J 23/62** (2006.01)

12

## SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**18.11.2021**

30 Prioridad:

**04.12.2020 KR 20200168063**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**08.01.2024**

71 Solicitantes:

**HEESUNG CATALYSTS CORPORATION (100.0%)  
(Jungwang-dong) 91, Somanggongwon-ro  
15088 Siheung-si Gyeonggi-do KR**

72 Inventor/es:

**CHOI, Hyun A;  
KIM, Ho Dong;  
KANG, Dong Kun;  
SEO, Jung Min y  
YOO, Young-san**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

54 Título: **Catalizador de deshidrogenación con poros portadores controlados**

57 Resumen:

Catalizador de deshidrogenación con poros portadores controlados.

La presente divulgación se refiere a un catalizador de deshidrogenación, y más particularmente, a un catalizador de deshidrogenación que es un catalizador esférico a base de platino que contiene componentes de estaño y potasio y se usa en una reacción catalítica de deshidrogenación de hidrocarburos ligeros, tales como propano y butano, en el intervalo de C3 a C5, en el que el portador de catalizador tiene un tamaño de poro y un área de superficie controlados por tratamiento térmico, y los componentes de aleación de platino y estaño existen en forma de cáscara de huevo solo hasta una cierta profundidad desde la superficie del catalizador. En el catalizador, según la presente divulgación, el portador de catalizador es una mezcla de alúmina gamma y alúmina theta y tiene un volumen de poro de 0,5 a 0,66 cc/g, la dispersabilidad de platino del catalizador es del 30 al 50% y el tamaño de partícula promedio del platino es de 3 a 5 nm.

ES 2 957 010 A2

## DESCRIPCIÓN

Catalizador de deshidrogenación con poros portadores controlados

## 5 Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un catalizador de deshidrogenación y a un método de preparación del mismo. Más particularmente, la presente divulgación se refiere a un catalizador esférico a base de platino que incluye componentes de estaño y potasio usado para la reacción catalítica de deshidrogenación de hidrocarburos ligeros en el intervalo de C3 a C5, tales como propano, butano, y similares, en el que el portador del catalizador tiene un tamaño de poro y un área de superficie controlados por tratamiento térmico, y en el que los componentes de aleación de platino y estaño existen en forma de cáscara de huevo solo hasta una cierta profundidad desde la superficie del catalizador. En el catalizador según la presente divulgación, el portador del catalizador es una mezcla de alúmina gamma y alúmina theta y tiene un volumen de poro de 0,5 a 0,66 cc/g, la dispersabilidad de platino del catalizador es del 30 al 50 % y el tamaño de partícula promedio de platino es de 3 a 5 nm.

## Antecedentes de la técnica

Las olefinas ligeras tienen una amplia gama de aplicaciones comerciales, incluyendo plásticos, caucho sintético, productos farmacéuticos y productos químicos, y pueden producirse mediante la siguiente reacción de deshidrogenación de hidrocarburos ligeros.



Los catalizadores que promueven reacciones de deshidrogenación de hidrocarburos ligeros son principalmente portadores esféricos, moldeados con microporos en materiales tales como alúmina, zeolitas, sílice y aluminatos metálicos de tipo espinela. Estos materiales son eficaces en cuanto a resistencia al coque y selectividad de producto, pero a medida que aumenta gradualmente la cantidad de coque acumulado en el catalizador a medida que avanza la reacción, los microporos quedan bloqueados por el coque resultante, y los metales activos dentro de los poros finalmente se vuelven inactivos e incapaces de participar en la reacción, de modo que se requiere una estructura de portador que pueda reducir las reacciones secundarias tales como el craqueo y la deposición de coque. Por lo tanto, es necesario que el interior del catalizador mantenga macroporos mientras se reducen los microporos, y desde

este punto de vista, un portador de alúmina, en el que es relativamente fácil de controlar el tamaño de poro solo mediante tratamiento térmico, se aplica principalmente como portador de catalizador. Sin embargo, la alúmina gamma es vulnerable a la deposición de coque debido a su pequeño tamaño de poro, las reacciones secundarias avanzan debido a los sitios ácidos del portador, y la alúmina alfa puede ser selectiva, pero tiene la desventaja de reducir la tasa de conversión global porque la alúmina alfa dificulta la dispersabilidad del metal y provoca la aglomeración del metal.

## Divulgación

### Problema técnico

Los inventores estudiaron portadores de catalizador de deshidrogenación y descubrieron que un portador de mezcla de alúmina alfa y alúmina theta puede inhibir reacciones secundarias eliminando sitios ácidos a través de tratamiento térmico de alta temperatura y tiene buena unión a metales, minimizando la aglomeración intermetálica, lo cual es ventajoso para minimizar la tasa de conversión y la selectividad.

### Solución técnica

Un objetivo de la presente divulgación es proporcionar un catalizador con durabilidad potenciada al suprimir el fenómeno de sinterización de platino que inevitablemente se produce en catalizadores usados para la deshidrogenación de hidrocarburos ligeros. El objetivo anterior se logra mediante un catalizador de deshidrogenación que incluye un portador de alúmina porosa tratado térmicamente para formar una mezcla de alúmina gamma y alúmina theta que tiene un tamaño de poro y un área de superficie adecuados, con componentes de aleación de platino y estaño presentes en forma de cáscara de huevo solo hasta una cierta profundidad desde la superficie del catalizador. Preferiblemente, pero no limitado a, el portador de catalizador es una mezcla de alúmina gamma y alúmina theta y tiene un volumen de poro de 0,5 a 0,66 cc/g, la dispersabilidad de platino del catalizador es del 30 % al 50 %, y el tamaño de partícula promedio del platino está en un intervalo de 3 a 5 nm.

### Efectos ventajosos

El catalizador de deshidrogenación, según la presente divulgación, es una forma de cáscara de huevo de aleación de platino-estaño distribuida sobre un portador con tamaño de poro y

área de superficie controlados, y la dispersión del metal activo se maximiza de modo que la tasa de conversión y la selectividad pueden mantenerse a un alto nivel incluso durante el funcionamiento a largo plazo en el proceso de deshidrogenación.

## 5 Descripción de los dibujos

La figura 1 muestra el cambio en la tasa de conversión y la selectividad a lo largo del tiempo.

## Modo para la invención

10

El catalizador en forma de cáscara de huevo de metal activo, según la presente divulgación, es un portador de alúmina porosa. En particular, se aplica una mezcla de alúmina alfa y alúmina theta como portador, y se impregnan platino, estaño y potasio en el portador, pero la aleación de platino-estaño se distribuye en una estructura en forma de cáscara de huevo desde la superficie del portador hasta una cierta profundidad, y el potasio se distribuye uniformemente por todo el interior del portador.

15

20

25

30

Como se usa en el presente documento, el catalizador se refiere a un catalizador esférico en el que los ingredientes activos y/o los componentes metálicos auxiliares están soportados sobre un portador esférico. La presencia del ingrediente activo y/o el ingrediente activo y el metal auxiliar, estaño, en forma de cáscara de huevo es una forma en la que está presente un cierto espesor desde la superficie del catalizador hacia el centro del catalizador y forma un espesor directamente desde la superficie del catalizador. A este respecto, se distingue de la forma de anillo en la que estos componentes no están presentes en la superficie del catalizador. Aunque el principio activo se describe en el presente documento como paladio, y se ejemplifican estaño y potasio como metales auxiliares, pueden emplearse fácilmente en la presente divulgación otros componentes metálicos del mismo propósito y función tal como entienden los expertos en la técnica. El portador de catalizador como se implementa en el presente documento puede tener preferiblemente un volumen de poro de 0,5 a 0,65 cc/g, una dispersión de platino en el catalizador del 30 % al 50 % y un tamaño de partícula promedio de la aleación de platino-estaño de 3 nm a 5 nm, pero solo los ejemplos que tienen cifras representativas dentro de estas cifras se describen a modo de ejemplo.

35

El catalizador de platino en forma de cáscara de huevo que tiene una estructura única según la presente divulgación puede prepararse esquemáticamente a través de las siguientes etapas.

- 1) Preparación de una disolución mixta de platino-estaño: Disoluciones compuestas de platino y estaño provocan la precipitación de platino fácilmente en el aire debido a la alta capacidad de reducción del estaño. Por lo tanto, la selección del disolvente es importante en la  
5 preparación de una disolución compuesta y, por lo tanto, los presentes inventores prepararon una disolución precursora para mantener un estado estable a lo largo del tiempo usando un disolvente que no reduce el estaño. En primer lugar, en el proceso de mezclado de los precursores de platino y estaño, se añadieron al disolvente orgánico para evitar la rotura del complejo de platino-estaño, y se añadió ácido clorhídrico para preparar una disolución en una  
10 atmósfera ácida. El disolvente orgánico para el fin anterior es uno o dos disolventes seleccionados de metanol, etanol, butanol, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo, etilenglicol, trietilenglicol, glicol éter, glicerol, sorbitol, xilitol, dialquil éter y tetrahidrofurano y pueden usarse secuencialmente o como una disolución mixta.
- 2) Impregnación uniforme de una disolución mixta de platino-estaño en un portador de alúmina porosa: Para controlar el tamaño de poro y el volumen de poro, se usa un portador de alúmina porosa cristalina alfa y theta tratado térmicamente a de 850 °C a 1100 °C en un horno de cocción. La disolución preparada de platino-estaño se impregna sobre el portador tratado  
15 térmicamente mediante un método de soporte por pulverización. La temperatura de tratamiento térmico está estrechamente relacionada con la fase cristalina y la estructura de poros del portador, y cuando la temperatura de tratamiento térmico es de 850 °C o menos, la fase cristalina de la alúmina está dominada por la fase gamma, y el tamaño de poro del portador es pequeño, de modo que puede reducirse la velocidad de difusión de los reactivos en el portador. Cuando la temperatura de tratamiento térmico es de 1100 °C o más, la fase  
20 cristalina de la alúmina está dominada por la fase alfa, y el tamaño de poro es favorable para la reacción, pero la dispersión de metales activos distribuidos en la fase de alúmina alfa se reduce durante el proceso de inmersión del metal activo, de modo que la temperatura de tratamiento térmico se establece en de 850 °C a 1100 °C para formar un estado mixto de alúmina alfa y theta.
- 3) Fijar el metal en el portador: Después de la impregnación, después de secar en una secadora a de 100 °C a 150 °C o más durante 12 horas o más, el portador de alúmina porosa se calcina en una atmósfera de aire en el intervalo de 400 °C a 700 °C para fijar el metal en  
30 el portador.
- 4) Soporte y fijación de metal alcalino: Se soporta un metal alcalino para suprimir las  
35

reacciones secundarias provocadas por los sitios ácidos que quedan en el portador de alúmina porosa. El potasio se soporta en los poros dentro del portador mediante el método de soporte por pulverización, se seca en una secadora a de 100 °C a 150 °C durante 12 horas o más y se calcina en una atmósfera de aire a de 400 °C a 700 °C para fijar el potasio en el portador.

5) Reducción: Después de fijar el metal alcalino, se realiza un proceso de reducción usando gas hidrógeno dentro del intervalo de 400 °C a 600 °C para obtener un catalizador final. En el proceso de reducción, cuando la temperatura es de 400 °C o menos, las especies oxidantes de metales pueden no estar completamente reducidas, y cuando la temperatura es superior a 600 °C, puede producirse aglomeración y sinterización de partículas metálicas, reduciendo de ese modo los sitios activos.

Se realizó un experimento de adsorción de monóxido de carbono para confirmar el grado de dispersión del material activo metálico para el catalizador según la presente divulgación. En primer lugar, el catalizador se calienta hasta 400 °C con gas helio y luego se trata con oxígeno e hidrógeno para retirar la humedad del catalizador y reducir óxidos metálicos no reducidos. Posteriormente, después de enfriar hasta 50 °C, se inyecta gas monóxido de carbono al 7 % para analizar la cantidad de gas monóxido de carbono adsorbido en el metal precioso. Suponiendo que el monóxido de carbono y el platino se adsorben en una proporción de 1:1, finalmente se calculan la dispersabilidad y el tamaño de partícula del platino. Por otro lado, para evaluar el rendimiento de deshidrogenación, se diluyen con hidrógeno hidrocarburos que tienen de 2 a 5 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 4 átomos de carbono, incluyendo parafina, isoparafina y compuestos aromáticos de alquilo, y se someten a una reacción en fase gaseosa a de 500 °C a 680 °C, preferiblemente 570 °C, de 0 a 2 atmósferas, preferiblemente 1,5 atmósferas, y la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) del hidrocarburo de parafina es de 1-40 h<sup>-1</sup>, y la reacción de deshidrogenación se realiza como una reacción en fase gaseosa.

#### Ejemplo 1

Se usó un portador de alúmina de tipo perla mediante tratamiento térmico a 950 °C. Se usó cloruro de platino como precursor de platino y cloruro de estaño como precursor de estaño, y se mezcló cloruro de estaño al 0,2 % en peso del peso total del catalizador con ácido clorhídrico al 5 % de la disolución total. Posteriormente, se preparó la disolución de platino-estaño añadiendo 0,4 % en peso de cloruro de platino basado en el peso del catalizador y se

disolvió en etanol en una cantidad correspondiente al volumen de poro total del portador. El portador de alúmina preparado se impregnó con la disolución de platino-estaño usando un método de soporte por pulverización. Después de secar el portador soportado con la disolución de mezcla de platino-estaño a 120 °C durante 12 horas, se fijó un metal activo a través de un proceso de tratamiento térmico a 550 °C durante 3 horas en una atmósfera de aire. A continuación, se soportó nitruro de potasio en los poros internos de alúmina que contenía platino y estaño mediante un método de soporte por pulverización al 0,8 % en peso del peso total del catalizador, y el portador de metal soportado se secó a 120 °C durante 12 horas y se trató térmicamente a 550 °C durante 3 horas para preparar el catalizador de metal soportado. El proceso de reducción catalítica se realizó de manera gradual elevando la temperatura hasta 550 °C en una atmósfera de aire y manteniéndola en una atmósfera de hidrógeno durante 1 hora para completar el catalizador. En el ejemplo 1, el catalizador se preparó mediante un método de coimpregnación de platino-estaño.

#### Ejemplo comparativo 1

A diferencia del ejemplo 1, el catalizador de comparación se preparó impregnando secuencialmente platino, estaño y potasio. Se usó la misma alúmina tratada térmicamente que en el ejemplo 1. Una disolución obtenida mezclando 0,4 % en peso de platino basado en el peso total del catalizador con 5 % en peso de ácido clorhídrico se diluyó en agua desionizada correspondiente al volumen de poros total del portador y se impregnó en el portador mediante un método de soporte por pulverización. Como en el ejemplo 1, el portador de platino soportado se sometió a secado y tratamiento térmico para fijar el metal activo. A continuación, una disolución que contenía el 0,2% en peso de estaño y la misma cantidad de ácido clorhídrico que en la etapa de entrada de platino, usando cloruro de estaño como precursor de estaño, se impregna entonces de la misma manera que en la etapa de entrada de platino, seguido de secado y tratamiento térmico. A continuación, se mezcla nitruro de potasio equivalente al 0,8 % en peso del peso total del catalizador y ácido nítrico equivalente al 1 % de la disolución total y se diluye en agua desionizada, se impregna de la misma manera, se seca y se calcina. El proceso de reducción catalítica se realizó de manera gradual elevando la temperatura hasta 550 °C en una atmósfera de aire y manteniéndola en una atmósfera de hidrógeno durante 1 hora para preparar el catalizador.

#### Ejemplo comparativo 2

Se preparó un catalizador de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se trató

un portador de alúmina de tipo perla térmicamente a 850 °C y se usó.

#### Ejemplo comparativo 3

- 5 Se preparó un catalizador de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se trató un portador de alúmina de tipo perla térmicamente a 1050 °C.

#### Ejemplo comparativo 4

- 10 Se preparó un catalizador de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se trató un portador de alúmina de tipo perla térmicamente a 1100 °C y se usó.

#### Ejemplo experimental:

- 15 Se realizó una reacción de deshidrogenación de propano cargando el catalizador según los ejemplos y ejemplos comparativos en un reactor catalítico de lecho fijo. La proporción en volumen de hidrógeno y propano en la composición del gas de reacción en el reactor es de 0,61, y 95 ppm del gas total se compone de gas H<sub>2</sub>S para evitar la corrosión del reactor SUS. Después de elevar la temperatura hasta 607 °C en una atmósfera de hidrógeno a una
- 20 velocidad de 6 °C por minuto, la reacción de deshidrogenación de propano avanza mientras se añaden propano e hidrógeno a la proporción constante anterior. La tasa de conversión y la selectividad se calculan analizando el gas producto usando cromatografía de gases.

- La tabla 1 resume los resultados de la medición de la dispersión de platino y los resultados de
- 25 la reacción de deshidrogenación de propano usando la adsorción de monóxido de carbono para los catalizadores según los ejemplos y ejemplos comparativos, y la tabla 2 resume los cambios en el área de superficie y la estructura de poros de los portadores tratados térmicamente. La figura 1 muestra el cambio en la tasa de conversión y la selectividad a lo

30

[Tabla 1]

| División | Patrón de distribución del metal | Temperatura de calcinación | Dispersabilidad (%) | Tamaño de partícula | Tasa de conversión (%) | Selectividad (%)<br>S <sub>i</sub> /S <sub>f</sub> | Rendimiento (%)<br>Y <sub>i</sub> /Y <sub>f</sub> | Tasa de reducción del |
|----------|----------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------|
|----------|----------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------|

|                              | activo                  | del<br>portador<br>(°C) |      | promedio<br>del metal<br>activo | $C_i/C_f$ |           |           | rendimie<br>nto (%) |
|------------------------------|-------------------------|-------------------------|------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|
| Ejemplo<br>1                 | Cáscara<br>de huevo     | 950                     | 36,2 | 3,13                            | 37,0/36,1 | 90,1/89,9 | 33,3/32,5 | 2,65                |
| Ejemplo<br>Compar<br>ativo 1 | Distribució<br>n global | 950                     | 21,2 | 5,34                            | 36,2/34,5 | 90,0/89,6 | 32,6/30,9 | 5,12                |
| Ejemplo<br>Compar<br>ativo 2 | Cáscara<br>de huevo     | 850                     | 42   | 2,70                            | 39,1/37,9 | 82,2/77,8 | 32,1/29,5 | 8,26                |
| Ejemplo<br>Compar<br>ativo 3 | Cáscara<br>de huevo     | 1050                    | 32,8 | 3,45                            | 36,7/35,5 | 91,0/90,5 | 33,4/32,1 | 3,80                |
| Ejemplo<br>Compar<br>ativo 4 | Cáscara<br>de huevo     | 1100                    | 14,4 | 7,87                            | 35,8/32,3 | 92,7/91,1 | 33,2/29,4 | 11,33               |

[Tabla 2]

| División              | Temperatura de<br>tratamiento térmico<br>del portador<br>(°C) | Área de<br>superficie<br>(m <sup>2</sup> /g) | Volumen de<br>mesoporo<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Tamaño de poro<br>promedio<br>(Å) |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Portador de alúmina 1 | 850                                                           | 132                                          | 0,615                                          | 139                               |
| Portador de alúmina 2 | 950                                                           | 114                                          | 0,598                                          | 154                               |
| Portador de alúmina 3 | 1050                                                          | 91                                           | 0,524                                          | 170                               |
| Portador de alúmina 4 | 1100                                                          | 54                                           | 0,367                                          | 221                               |

- 5 La tabla 1 de evaluación de dispersión muestra que el ejemplo 1, preparado usando una disolución mixta de platino-estaño, tenía una mayor dispersabilidad de platino en comparación con el ejemplo comparativo 1, preparado usando el método secuencial.

### Evaluación del rendimiento del catalizador

Los catalizadores de aleación con mayor dispersabilidad presentan mayores tasas de conversión inicial y selectividad, dando como resultado mayores rendimientos de propileno, y todos los catalizadores ensayados muestran una disminución en los rendimientos de propileno debido a la sinterización del platino y a la precipitación de carbono después de 10 horas de actividad. Sin embargo, para los catalizadores de aleación de platino-estaño con mayor dispersabilidad inicial, la tasa de reducción del rendimiento fue menor en comparación con los catalizadores de comparación preparados por impregnación secuencial.

### 10 Evaluación de la estructura del portador

Comparando la estructura del portador en función de la temperatura de calcinación del portador en la tabla 2, el ejemplo 2, que tiene la temperatura de calcinación más baja, tiene una alta tasa de conversión pero baja selectividad y una gran disminución en el rendimiento de propileno a lo largo del tiempo. Sin limitarse a la teoría, se predice que este fenómeno se debe al hecho de que, debido a la baja temperatura de calcinación, hay muchos sitios ácidos en el portador, e incluso aunque la dispersión de platino sea alta, los sitios ácidos aceleran la deposición de carbono, y el carbono depositado bloquea los sitios activos del platino, dando como resultado una menor durabilidad. Por otro lado, en el caso del ejemplo 4, donde la temperatura de calcinación del portador es la más alta a 1100 °C, la mayoría de los sitios ácidos en el portador se eliminan, pero el área de superficie se reduce debido al colapso de la estructura de poros del portador, de modo que la dispersión y el área activa del platino se reducen, de forma que se reducen tanto la actividad como la durabilidad.

## REIVINDICACIONES

1. Catalizador de deshidrogenación esférico usado en la reacción catalítica de deshidrogenación de hidrocarburos ligeros,  
5 en el que un portador está compuesto por una mezcla de alúmina gamma y alúmina theta, los componentes de aleación de platino y estaño están presentes en forma de cáscara de huevo, y el potasio está distribuido uniformemente.
- 10 2. Catalizador de deshidrogenación de la reivindicación 1, en el que el portador tiene un volumen de poro de 0,5 a 0,65 cc/g.
3. Catalizador de deshidrogenación de la reivindicación 1, en el que el platino tiene una dispersabilidad en el intervalo del 30 % al 50 %, y el tamaño de partícula promedio de  
15 la aleación de platino y estaño está en el intervalo de 3 a 5 nm.

FIG. 1

