

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 057**

21 Número de solicitud: 202390036

51 Int. Cl.:

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 23/62 (2006.01)

B01J 23/58 (2006.01)

B01J 35/53 (2014.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

18.11.2021

30 Prioridad:

04.12.2020 KR 1020200168050

43 Fecha de publicación de la solicitud:

09.01.2024

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

28.05.2024

Fecha de concesión:

02.01.2025

45 Fecha de publicación de la concesión:

10.01.2025

73 Titular/es:

HEESUNG CATALYSTS CORPORATION
(100.00%)

(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 que tiene una distribución de metal de tipo anillo**

57 Resumen:

Catalizador de deshidrogenación que tiene una distribución de metal de tipo anillo.

La presente invención se refiere a un catalizador de deshidrogenación, que es un catalizador esférico de platino que contiene componentes de estaño y potasio y se usa para catálisis de deshidrogenación de hidrocarburos ligeros en un intervalo de C3 a C5, tales como propano y butano, en donde está ausente el componente de platino en la superficie del catalizador y está presente en forma de anillo con un espesor predeterminado a una cierta profundidad desde la superficie del catalizador. En el catalizador según la presente invención, el componente de estaño está presente en forma de cáscara de huevo solo hasta una cierta profundidad desde la superficie del catalizador y el componente de potasio se distribuye uniformemente a través del catalizador.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 957 057 B2

DESCRIPCIÓN

Catalizador de deshidrogenación que tiene una distribución de metal de tipo anillo

5 Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un catalizador de deshidrogenación y, más específicamente, a un catalizador esférico de platino que contiene componentes de estaño y potasio usado para la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos ligeros C3 a C5, tales como propano, butano, y similares. El catalizador tiene una distribución de metal en forma de anillo donde no está presente un componente de platino en la superficie del catalizador sino que está presente dentro del catalizador, en forma de anillo con un espesor predeterminado a una profundidad predeterminada desde la superficie del catalizador. En el catalizador según la presente divulgación, el componente de estaño está presente en forma de cáscara de huevo donde el componente de estaño está presente en una región desde la superficie hasta una profundidad predeterminada, y el componente de potasio se distribuye uniformemente por todo el catalizador.

Antecedentes de la técnica

Las olefinas ligeras son materiales usados para diversos fines comerciales relacionados con materias primas para plásticos, caucho sintético, medicinas, productos químicos, y similares y pueden producirse mediante la siguiente deshidrogenación de hidrocarburos ligeros.



Para catalizadores que catalizan la deshidrogenación de hidrocarburos ligeros, se usan principalmente portadores de forma esférica que tienen microporos, tales como alúmina gamma/theta/alfa, zeolita, sílice, aluminato metálico de tipo espinela, y similares. Estos materiales tienen un efecto satisfactorio sobre la resistencia al coque o la selectividad de producto. Sin embargo, cuando la cantidad de coque acumulado en el catalizador aumenta gradualmente a medida que avanza la reacción, los microporos se obstruyen con coque. Además, los metales activos presentes en los poros finalmente no pueden participar en la reacción y se vuelven inactivos. Por lo tanto, se requiere una estructura portadora capaz de reducir las reacciones secundarias, tales como el craqueo y similares, y la deposición de coque. Por otro lado, la pérdida de metales activos también es un factor importante en la

disminución de la tasa de conversión. En particular, en el caso de usar un reactor fluidizado, la pérdida de metales activos puede hacer que la superficie del catalizador se agriete o se desgaste debido a la abrasión que se produce entre el catalizador y el catalizador mientras fluye el catalizador, o la abrasión que se produce entre el catalizador y el reactor. Además, como se ilustra en la figura 1, cuando la cantidad del metal activo en la superficie del catalizador es alta, la superficie del catalizador puede obstruirse con coque generado por una reacción de craqueo que se produce sucesivamente. Por lo tanto, una estructura catalítica con forma de anillo que tiene una forma en la que no está presente un metal activo en la superficie puede resolver tales deficiencias.

Divulgación

Problema técnico

Un objetivo de la presente divulgación es evitar una disminución en la transferencia de masa al suprimir la deposición de coque superficial que se produce inevitablemente en un catalizador usado para la deshidrogenación de hidrocarburos ligeros, así como reducir la pérdida de sitios activos de platino debido a la abrasión resultante de un reactor de lecho fluidizado.

Solución técnica

El objetivo anterior puede lograrse mediante un catalizador usado para la deshidrogenación de hidrocarburos ligeros, teniendo el catalizador una forma en la que el platino se distribuye dentro de un portador esférico en forma de anillo con un espesor en un intervalo de 200 μm a 500 μm a una profundidad en un intervalo de 30 μm a 200 μm desde la superficie del portador. Sin limitación, en el catalizador de la presente divulgación, puede estar presente un componente de estaño en forma de cáscara de huevo donde el componente de estaño está presente en una región desde la superficie del catalizador hasta una profundidad predeterminada, y un componente de potasio puede estar soportado uniformemente en el interior del portador.

La presente divulgación se caracteriza por proporcionar un catalizador esférico de platino que contiene componentes de estaño y potasio usado para la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos ligeros. El componente de platino no está presente en la superficie del catalizador, sino que está presente dentro del catalizador, en forma de anillo con un espesor

predeterminado a una profundidad predeterminada desde la superficie del catalizador. Sin limitación, el componente de estaño puede estar presente en forma de cáscara de huevo donde el componente de estaño está presente en una región desde la superficie del catalizador hasta una profundidad predeterminada, y el componente de potasio puede distribuirse uniformemente por todo el catalizador. Preferiblemente, para formar una estructura en forma de anillo, la profundidad predeterminada puede configurarse en un intervalo de 30 um a 200 um, y el espesor predeterminado puede configurarse en un intervalo de 200 um a 500 um.

10 Efectos ventajosos

En el catalizador de deshidrogenación según la presente divulgación, el componente activo de platino no está presente en la superficie del catalizador, sino que está presente dentro del catalizador, en forma de anillo con un espesor predeterminado mientras se separa hacia dentro desde la superficie. Cuando se realiza la deshidrogenación usando un catalizador de tipo anillo de este tipo, la tasa de desactivación del catalizador se reduce en un ensayo de durabilidad mientras que se obtiene el mismo nivel de actividad, en comparación con el de los catalizadores existentes que contienen un componente activo presente en una forma que no es de anillo. Por lo tanto, incluso después de 24 horas de una prueba de abrasión, se muestra un nivel igual o mayor de actividad.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra la obstrucción de poros por coque en catalizadores en los que un componente activo está presente o no está presente en la superficie;

la figura 2 es un diagrama de imágenes de EPMA que muestran la distribución de componentes activos en un catalizador; y

la figura 3 es un gráfico que muestra los cambios en la tasa de conversión a lo largo del tiempo.

Mejor modo

Un catalizador de metal activo de tipo anillo, según la presente divulgación, es un catalizador al que se aplica un portador de alúmina porosa. El catalizador tiene una forma en la que se introducen platino, estaño y potasio. El platino se distribuye en un espesor en el intervalo de 200 μm a 500 μm a una profundidad en el intervalo de 30 μm a 200 μm desde la superficie del portador. Además, el potasio se distribuye uniformemente por todo el interior del portador.

El catalizador en el presente documento se refiere a un catalizador esférico, que tiene una forma en la que un componente activo y/o un metal auxiliar está soportado sobre un portador esférico. El componente activo presente en forma de anillo o de tipo anillo significa que el componente activo está presente en un espesor predeterminado mientras se separa hacia dentro desde la superficie del catalizador, que se distingue del componente de estaño presente en forma de cáscara de huevo. La forma de cáscara de huevo se distingue de la forma de anillo por el hecho de que la forma de cáscara de huevo con un espesor predeterminado está presente en una región desde la superficie del catalizador hasta el centro del catalizador, y el espesor del mismo se forma directamente desde la superficie del catalizador. Como se usa en el presente documento, el platino se describe principalmente como el componente activo, y el metal auxiliar se ejemplifica con los componentes de estaño y potasio. Sin embargo, la presente divulgación no se limita a los mismos, y pueden aplicarse fácilmente a la presente divulgación componentes metálicos que tienen el mismo propósito y función entendidos por los expertos en la técnica.

El catalizador de platino de tipo anillo que tiene una estructura única, según la presente divulgación, puede prepararse aproximadamente mediante las siguientes etapas.

1) Preparación de una disolución mixta de platino-estaño: Mientras se prepara una disolución mixta de platino-estaño mezclando una disolución de precursor de platino y precursor de estaño, el platino precipita fácilmente en el aire debido a la alta capacidad de reducción del estaño. Para evitar la precipitación de platino, se añade ácido clorhídrico, un ácido inorgánico, en una cantidad en el intervalo del 10 % en peso al 20 % en peso de la disolución mixta de platino-estaño. Además, para preparar una disolución mixta estable, se añade alcohol, por ejemplo, etilenglicol, que es alcohol dihidroxílico, en una cantidad en el intervalo del 5 % en peso al 10 % en peso del catalizador preparado, y se usa agua desionizada como disolvente.

2) Impregnación uniforme de portador de alúmina porosa con disolución mixta de platino-estaño: Se usa un portador de alúmina porosa tratado térmicamente a una temperatura en el intervalo de 900 °C a 1060 °C en un horno de cocción para controlar el tamaño de poro y el

volumen de poro. El portador tratado térmicamente se impregnó con la disolución mixta de platino-estaño preparada usando un método de soporte por pulverización.

3) Inmovilización de metal en portador: Después de la impregnación, se realiza un proceso de secado en una secadora a una temperatura de 120 °C o superior durante 12 horas o más, seguido de la realización de la cocción en una atmósfera de aire a una temperatura en el intervalo de 400 °C a 700 °C para inmovilizar los metales en el portador.

4) Soporte e inmovilización de metal alcalino: Se soporta un metal alcalino para evitar que se produzcan reacciones secundarias debido a los sitios ácidos que quedan en el portador de alúmina porosa. El potasio se soporta en poros dentro del portador utilizando un método de soporte por pulverización, se seca en una secadora a una temperatura de 120 °C o superior durante 12 horas o más, y se somete a cocción en una atmósfera de aire a una temperatura en el intervalo de 400 °C a 700 °C para inmovilizar potasio en el portador.

5) Reducción: Después de inmovilizar el metal alcalino, se realiza un proceso de reducción usando gas hidrógeno a una temperatura en el intervalo de 400 °C a 600 °C para obtener el catalizador final. Durante el proceso de reducción, cuando la temperatura es de 400 °C o inferior, las especies de oxidación de metales pueden no estar reducidas por completo. Cuando la temperatura es superior a 600 °C, puede producirse agregación y sinterización de partículas de metal, reduciendo de ese modo el número de sitios activos.

Se realiza análisis usando un microanalizador de rayos X de sonda electrónica (en lo sucesivo denominado EPMA) para confirmar la distribución del material activo metálico sobre el catalizador según la presente divulgación. Además, para realizar la abrasión que se produce entre el catalizador y el catalizador en un reactor fluidizado, o la abrasión que se produce entre el catalizador y el reactor, se realiza una prueba de abrasión introduciendo y haciendo rotar el catalizador y bolas de tipo SUS en una botella de plástico. Por otro lado, para evaluar el rendimiento de deshidrogenación, se diluye con hidrógeno un hidrocarburo que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, incluyendo parafina, isoparafina y compuestos aromáticos de alquilo, teniendo el hidrocarburo preferiblemente de 3 a 4 átomos de carbono, para realizar la deshidrogenación con una reacción en fase gaseosa en las condiciones: una temperatura en el intervalo de 500 °C a 680 °C, preferiblemente a 570 °C, una presión en el intervalo de 0 atm a 2 atm, preferiblemente a 1,5 atm, y una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de hidrocarburos parafínicos en el intervalo de 1 h⁻¹ a 40 h⁻¹.

Ejemplo 1

Un portador de alúmina de tipo perla se trató térmicamente a una temperatura de 1050 °C para su uso. La alúmina tratada térmicamente tiene las siguientes propiedades físicas: un área de superficie específica de 95 m²/g, un volumen de poro de 0,4 cm³/g y un tamaño de poro promedio de 12 nm. Se usó ácido cloroplatínico como precursor de platino, y se usó cloruro de estaño como precursor de estaño. Se mezclaron 0,2 % en peso de cloruro de estaño y 6 % en peso de etilenglicol, con respecto al peso total del catalizador, y ácido clorhídrico en una cantidad correspondiente al 10 % de la disolución total. A continuación, se añadió 0,4 % en peso de ácido cloroplatínico, con respecto al peso total del catalizador, para preparar una disolución mixta de platino-estaño, que se añadió a y se disolvió en agua desionizada en una cantidad correspondiente al volumen de poro total del portador. A continuación, el portador de alúmina tratado térmicamente se impregnó con la disolución mixta de platino-estaño preparada usando un método de soporte por pulverización. La composición de platino-estaño soportado se secó a una temperatura de 120 °C durante 12 horas y luego se sometió a un proceso de tratamiento térmico a una temperatura de 550 °C durante 3 horas en una atmósfera de aire para inmovilizar el metal activo. Posteriormente, se soportó 0,8 % en peso de nitrato de potasio, con respecto al peso total del catalizador, una vez más en los poros internos de alúmina que contenía platino y estaño, usando un método de soporte por pulverización. Además, la composición de metal soportado se secó a una temperatura de 120 °C durante 12 horas y luego se sometió a un proceso de tratamiento térmico a una temperatura de 550 °C durante 3 horas para preparar un catalizador de metal soportado. Se realizó un proceso de reducción catalítica para elevar la temperatura hasta 550 °C de manera gradual en una atmósfera de aire, y la temperatura elevada se mantuvo después en una atmósfera de hidrógeno durante 1 hora para preparar el catalizador.

Ejemplo comparativo 1

Mientras que se usó alúmina tratada térmicamente de la misma manera que en el ejemplo 1 como portador, se preparó un catalizador comparativo mediante un método de introducción de manera secuencial de platino, estaño y potasio. Usando ácido cloroplatínico como precursor de platino, una disolución en la que se mezclaron 0,4 % en peso de platino, con respecto al peso total del catalizador, y ácido clorhídrico en una cantidad correspondiente al 10 % en peso de la disolución total se diluyó con agua desionizada en una cantidad correspondiente al volumen de poro total del portador, y luego se introdujo en el portador usando un método de soporte por pulverización. La composición de platino soportado se

sometió a los procesos de secado y tratamiento térmico de la misma manera que en el ejemplo 1 para inmovilizar el metal activo. A continuación, usando cloruro de estaño como precursor de estaño una vez más, una disolución en la que se mezclaron 0,2 % en peso de estaño, con respecto al peso total del catalizador, y la misma cantidad de ácido clorhídrico que en la etapa de introducción de platino se soportó de la misma manera. A continuación, la disolución se sometió a procesos de secado y tratamiento térmico. A continuación, se mezclaron 0,8 % en peso de nitrato de potasio, con respecto al peso total del catalizador, y ácido nítrico en una cantidad correspondiente al 1 % de la disolución total y se diluyeron con agua desionizada para introducirse de la misma manera, seguido por someterse a secado y cocción. La reducción de catalizador se realizó elevando la temperatura hasta 550 °C de manera gradual en una atmósfera de aire, y la temperatura elevada se mantuvo después en una atmósfera de hidrógeno durante una hora para preparar el catalizador.

Ejemplo experimental

La distribución del material activo metálico confirmada por EPMA se muestra en la figura 2. En el caso del ejemplo 1, el platino no se distribuye en una región desde la superficie hasta una distancia de aproximadamente 100 μm , pero se observa que tiene una forma con un espesor predeterminado de 300 μm a una profundidad de 100 μm desde la superficie. Por el contrario, se confirmó que el estaño se distribuyó en forma de cáscara de huevo en la que el componente de estaño se distribuye en una región con un espesor predeterminado que varía directamente desde la superficie. En el caso del ejemplo comparativo, el platino y el estaño se distribuyeron uniformemente en una región que va directamente desde la superficie hasta el interior. Dependiendo del reactivo y la concentración, el componente de platino puede estar presente en forma de anillo con un espesor en un intervalo de 200 μm a 500 μm a una profundidad en un intervalo de 30 μm a 200 μm desde la superficie del portador.

La deshidrogenación de propano se realizó cargando un reactor catalítico de lecho fijo con el catalizador según la presente divulgación. La composición del gas de reacción en el reactor tiene una proporción en volumen de hidrógeno y propano de 0,61, y 95 ppm de todo el gas se compone de gas H_2S para evitar la corrosión del reactor SUS. Después de elevar la temperatura hasta 607 °C en una atmósfera de hidrógeno a una velocidad de calentamiento de 6 °C por minuto, la deshidrogenación de propano avanza mientras se añaden propano e hidrógeno a la proporción predeterminada descrita anteriormente. La tasa de conversión y la selectividad se calculan analizando el gas producto usando cromatografía de gases.

La tabla 1 resume los resultados del análisis de la deshidrogenación de propano en una etapa inicial y cuando han transcurrido 12 horas.

[Tabla 1]

5

Muestra	Tipo de preparación	Conversión (%) Ci/Cf	Selectividad (%) Ci/Cf	Rendimiento (%) Yi/Yf	Tasa de reducción de rendimiento
Ejemplo	Anillo	36,5/35,1	88,9/89,0	32,4/31,2	3,7
Ejemplo comparativo 1	Uniforme	36,2/34,5	89,2/89,2	33,3/30,8	7,5

Las tasas de conversión iniciales de los catalizadores del ejemplo y el ejemplo comparativo fueron de 36,5 y 36,2, respectivamente, que estaban al mismo nivel, pero fueron de 35,1 y 34,5, respectivamente, cuando habían transcurrido 12 horas, haciendo que la separación se ampliara. En el caso de la selectividad de propileno, los valores iniciales fueron del 88,9 % y el 89,2 %, respectivamente, e incluso después de 12 horas de reacción, se observó un nivel similar de diferencia. En el caso del ejemplo comparativo, después de 12 horas de reacción, se muestra notablemente una reducción en el rendimiento de propileno, que se determina que se debe al coque que se deposita sobre el platino distribuido directamente desde la superficie, obstruyendo de ese modo los sitios activos y bloqueando que el gas de reacción llegue al interior. Por el contrario, en el caso del ejemplo, se confirma que los sitios activos de platino no están expuestos al exterior, por lo que la reducción en la actividad debido a la deposición de coque es pequeña. La figura 3 es un gráfico que muestra los cambios en la tasa de conversión a lo largo del tiempo. Se observa que el catalizador del ejemplo permite lograr una alta tasa de conversión y mantener la alta tasa de conversión durante 12 horas.

Para evaluar la actividad posterior a la abrasión del ejemplo y el ejemplo comparativo preparados según la presente divulgación, se realizó una prueba de abrasión. Se recogieron 50 g de cada catalizador y se introdujeron en un recipiente vacío junto con 50 g de bolas de tipo SUS. A continuación, el recipiente se colocó en una herramienta de rotación para que el recipiente continuara rotando mientras se dañaba la superficie del catalizador. Esta operación duró 10 días. Como resultado, se confirmó que el tamaño promedio del catalizador se redujo en del 7% al 8% tanto en el ejemplo como en el ejemplo comparativo. La deshidrogenación

de propano se realizó usando el catalizador sometido a la prueba de abrasión, como se describió anteriormente, durante 12 horas, y los resultados se compararon con aquellos antes de someterse a la prueba de abrasión. Los resultados se muestran en la tabla 2.

5 [Tabla 2]

Muestra	Tipo de preparación	Diámetro de catalizador (mm) Di/Df	Conversión (%) Ci/Cf	Selectividad (%) Ci/Cf	Rendimiento (%) Yi/Yf
Ejemplo	Anillo	1,78/1,64	35,1/35,0	89,0/89,4	31,2/31,3
Ejemplo comparativo 1	Uniforme	1,79/1,66	34,5/33,2	89,2/89,5	30,8/29,7

No hubo diferencia en la actividad del catalizador según el ejemplo, pero se confirmó que la
 10 tasa de conversión en el caso del catalizador, según el ejemplo comparativo, disminuyó significativamente. En el caso del ejemplo, se evita la pérdida de platino provocada por la prueba de abrasión porque el platino está presente a una profundidad predeterminada de al menos 100 μm desde la superficie. Sin embargo, en el caso del ejemplo comparativo, puede
 15 inferirse que tales resultados se obtuvieron debido a la superficie dañada, así como al número reducido de sitios activos de platino.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador de deshidrogenación que es un catalizador esférico de platino que comprende componentes de estaño y potasio usado para la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos ligeros, teniendo el catalizador una distribución de metal en forma de anillo donde el componente de platino no está presente en la superficie del catalizador sino que está presente dentro del catalizador, en forma de anillo con un espesor predeterminado a una profundidad predeterminada desde la superficie del catalizador.
2. Catalizador de la reivindicación 1, en el que el componente de estaño está presente en forma de cáscara de huevo en donde el componente de estaño está presente en una región desde la superficie hasta una profundidad predeterminada.
3. Catalizador de la reivindicación 1, en el que el componente de potasio se distribuye uniformemente por todo el catalizador.
4. Catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la profundidad predeterminada está en un intervalo de 30 μm a 200 μm , y el espesor predeterminado está en un intervalo de 200 μm a 500 μm .

FIG. 1

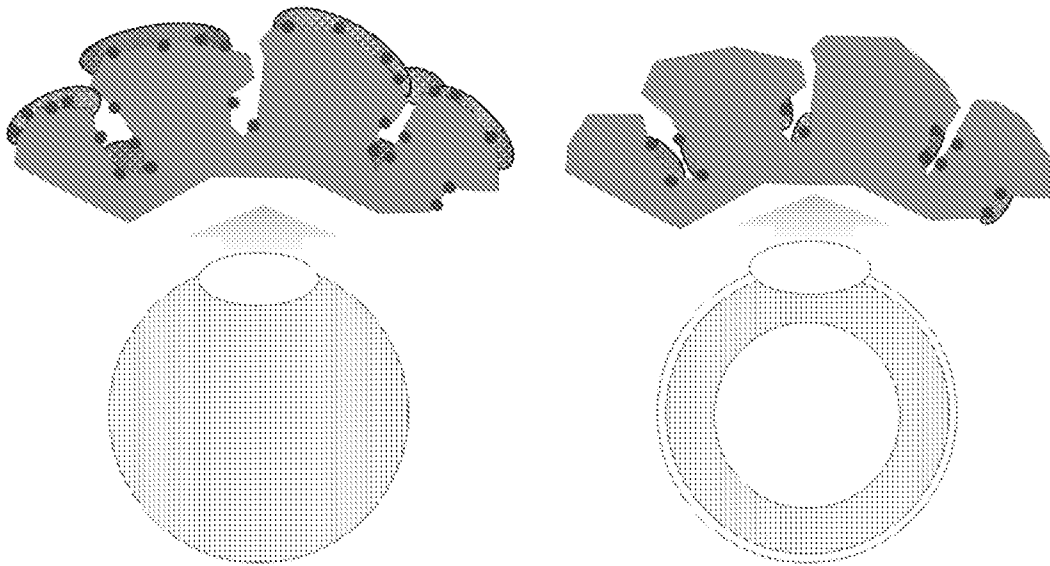
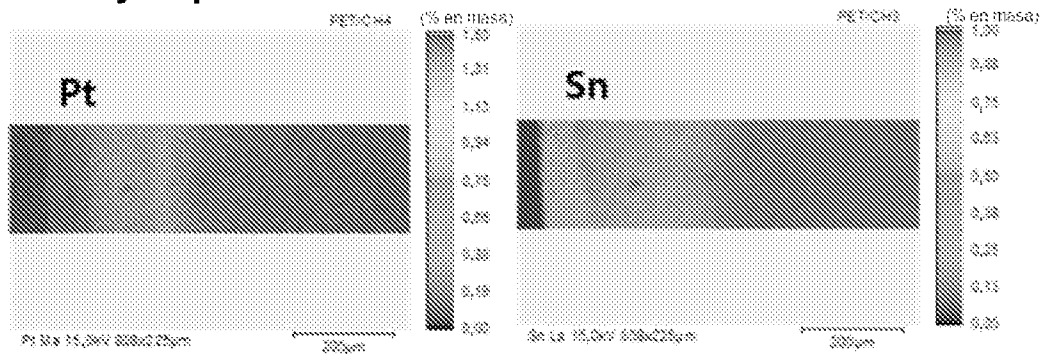


FIG. 2

● Ejemplo 1



● Ejemplo comparativo 1

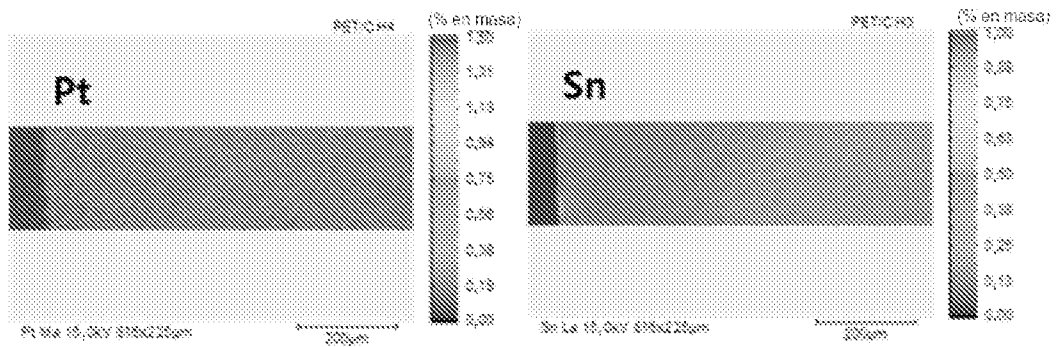


FIG. 3

