



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 218**

51 Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01) **B01J 37/00** (2006.01)
B01J 23/24 (2006.01) **B01J 23/40** (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01) **C07C 5/333** (2006.01)
C07C 5/327 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03729967 .4**

96 Fecha de presentación : **02.05.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1503855**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2005**

54

Título: **Catalizador con soporte a base de dióxido de zirconio y empleo para deshidrogenaciones.**

30

Prioridad: **03.05.2002 DE 102 19 879**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.07.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.07.2011

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72

Inventor/es: **Hofstadt, Otto;**
Hesse, Michael;
Schindler, Götz-Peter;
Harth, Klaus y
Simon, Falk

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 363 218 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 con soporte a base de dióxido de zirconio y empleo para deshidrogenaciones.

La invención se refiere a un catalizador, que comprende un soporte, así como al empleo a título de catalizador para la deshidrogenación.

5 Se sabe que el dióxido de zirconio es empleado como soporte del catalizador para los catalizadores destinados a la deshidrogenación.

10 La publicación EP-A 0 716 883 divulga un soporte del catalizador, que esencialmente está constituido por dióxido de zirconio monoclinico. Este soporte del catalizador se prepara por medio del aporte de una solución de nitrato de zirconilo o de cloruro de zirconilo a una solución acuosa de amoniaco, con lo que el valor del pH desciende desde 14 hasta 6, separación por lavado del producto precipitado, secado, calcinación y transformación en tabletas. El soporte del catalizador, preparado de este modo, está constituido en un 85 hasta un 100 % en peso por dióxido de zirconio monoclinico.

15 La publicación DE-A 196 54 391 describe la obtención de un catalizador de deshidrogenación por medio de la impregnación del ZrO_2 , esencialmente monoclinico, con una solución de $Pt(NO_3)_2$ y de $Sn(OAc)_2$ o bien por medio de la impregnación del ZrO_2 con una primera solución de $Cr(NO_3)_3$ y, a continuación, con una segunda solución de $La(NO_3)_3$. Los soportes impregnados son secados y, a continuación, son calcinados. Los catalizadores, obtenidos de este modo, son empleados como catalizadores de deshidrogenación destinados a la deshidrogenación de propano para obtener propeno.

20 La publicación EP-A 0 700 718 describe un procedimiento para llevar a cabo la obtención de un catalizador o de un soporte del catalizador, llevándose a cabo la formación de una mezcla que contiene, entre otras cosas, una masa en bruto elegida entre los materiales cerámicos y/o los tamices moleculares, y resinas de silicona a título de agente aglutinante. Esta mezcla es moldeada para dar un cuerpo verde, secada y sometida a un tratamiento térmico.

25 La aplicación EP-A 1 074 301 describe catalizadores con una distribución bimodal de los radios de los poros y con una superficie BET mayor que $70 \text{ m}^2/\text{g}$ que contiene a) desde un 10 hasta un 99,9 % en peso de dióxido de zirconio y b) desde 0 hasta un 60 % en peso de óxido de aluminio, de dióxido de silicio y/o de dióxido de titanio y c) desde 0,1 hasta un 10 % en peso, al menos, de un elemento del primer grupo principal o del segundo grupo principal, de un elemento del tercer grupo secundario, de un elemento del grupo octavo secundario del sistema periódico de los elementos, de lantano y/o de estaño. La publicación EP-A 1 074 301 describe también un procedimiento para llevar a cabo la obtención de los catalizadores, aportándose a la masa en bruto del catalizador desde un 2 hasta un 30 % en peso de poliamidas, de poliácridatos, de polialcoholes, de polisiloxanos, de hidratos de carbono o de sus mezclas y esta masa se calcina a una temperatura situada por encima de los 550°C . Los catalizadores son empleados para llevar a cabo la deshidrogenación de hidrocarburos.

Los catalizadores del estado de la técnica pueden ser mejorados todavía más en lo que se refiere a su actividad y a su tiempo de servicio.

35 La tarea de la presente invención consiste en proporcionar catalizadores de deshidrogenación con propiedades mejoradas, especialmente con una actividad mejorada del catalizador.

40 La tarea se resuelve por medio de un catalizador de conformidad con la reivindicación 1. De acuerdo con la invención se ha encontrado que pueden ser preparados soportes de catalizador con una elevada estabilidad mecánica y con una estructura porosa, que es adecuada de una manera muy buena para llevar a cabo la deshidrogenación de alcanos, por medio de la formación de una mezcla de polvo de dióxido de zirconio, que usualmente se presenta esencialmente en la modalidad monoclinica, que presenta una elevada superficie, con un compuesto orgánico del silicio a título de agente aglutinante, que forma SiO_2 cuando se lleva a cabo una calcinación, moldeado para dar cuerpos moldeados tales como tabletas, barretas y bolas y calcinación de los cuerpos moldeados. Los soportes de los catalizadores, de conformidad con la invención, son suficientemente estables como para soportar varios cientos de ciclos de regeneración por oxidación sin deterioro mecánico y sin pérdida de actividad.

45 Los compuestos orgánicos del silicio, que son empleados a título de agentes aglutinantes, son líquidos por regla general. De este modo se humedece de forma homogénea el dióxido de zirconio, que tiene una elevada superficie, cuando se lleva a cabo la formación de la mezcla con el compuesto orgánico del silicio, con lo cual las partículas de dióxido de zirconio quedan rodeadas por el compuesto orgánico del silicio y son impregnadas en parte. De aquí resulta un elevado reforzamiento de la aglutinación entre las partículas de dióxido de zirconio y una estabilidad mecánica muy buena de los cuerpos moldeados del soporte del catalizador, que son obtenidos. Cuando se lleva a cabo la calcinación de los cuerpos moldeados del soporte del catalizador se queman los restos orgánicos del agente aglutinante orgánico del silicio. En este caso se forma SiO_2 , que se presenta distribuido de una manera muy fina en

5 la matriz de dióxido de zirconio. Por medio de la combustión de los restos orgánicos del agente aglutinante orgánico del silicio se forman poros adicionales. Estos poros están distribuidos también de una manera muy homogénea como consecuencia de la distribución homogénea del agente aglutinante orgánico del silicio en la matriz de dióxido de zirconio. De este modo se aumenta la porosidad total del soporte del catalizador. Por medio de la presencia del SiO₂ se provoca, de manera adicional, una estabilización del dióxido de zirconio frente a la sinterización térmica. Esta estabilización está tanto más marcada cuanto más homogénea sea la distribución del dióxido de silicio.

El agente aglutinante orgánico del silicio se elige entre los compuestos monómeros de las formulas generales siguientes (I) hasta (VI):

	$(\text{Hal})_x\text{SiR}_{4-x}$	(I)
10	$(\text{Hal})_x\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-x}$	(II)
	$(\text{Hal})_x\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)_{4-x}$	(III)
	$\text{R}_x\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-x}$	(IV)
	$\text{R}_x\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)_{4-x}$	(V)
	$(\text{R}^1\text{O})_x\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)_{4-x}$	(VI)

15 en las que

Hal significan, independientemente entre sí, halógeno (F, Cl, Br o I),

R significan, independientemente entre sí, H o un resto alquilo, alqueniilo, alquiniilo, cicloalquilo, cicloalqueniilo, arilalquilo o arilo, en caso dado substituido,

20 R¹, R² significan, independientemente entre sí, H o un resto alquilo, acilo, arilalquilo o arilo, en caso dado substituido, y

X significa desde 0 hasta 4.

25 Los restos R, R¹ y R² pueden significar H, un resto alquilo, de manera preferente un resto alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, que puede ser lineal o ramificado. Cuando R signifique un resto alquilo, R será, de manera particular, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec.-butilo o terc.-butilo, de manera especial será metilo o etilo. De igual modo, R, R¹ y R² pueden significar un resto arilo, de manera preferente fenilo o un resto arilalquilo, de manera preferente bencilo.

Por otra parte, R puede significar un resto alqueniilo, de manera preferente un resto alqueniilo con 2 a 6 átomos de carbono, de manera especial vinilo o alilo, o un resto alquiniilo, de manera preferente etinilo.

30 Por otra parte, R¹ y R² pueden significar un resto acilo, de manera preferente un resto acilo con 2 a 6 átomos de carbono, de manera especial un resto acetilo.

Ejemplos de compuestos orgánico del silicio adecuados de la fórmula general (I) son, por ejemplo, SiCl₄, MeSiCl₃, Me₂SiCl₂ y Me₃SiCl.

Los compuestos orgánico del silicio adecuados de la fórmula general (IV) son, por ejemplo, Si(OEt)₄, MeSi(OEt)₃, Me₂Si(OEt)₂ y Me₃SiOEt.

35 Los compuestos adecuados de la fórmula general (V) son, por ejemplo, Me₃Si(NMeCOMe) y MeSi(NMeCOCH₂C₆H₅).

Un compuesto adecuado de la fórmula general (VI) es, por ejemplo, (MeO)₃SiNMe₂.

40 En una primera etapa del procedimiento se lleva a cabo la formación de una mezcla del polvo de dióxido de zirconio con el agente aglutinante orgánico del silicio, en caso dado con un agente formador de poros, en caso dado con un ácido, con agua así como, en caso dado, con otros aditivos, para formar una masa plástica. De manera preferente se mezclan

- a) desde un 50 hasta un 98 % en peso de polvo de dióxido de zirconio,
- b) desde un 2 hasta un 50 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 5 hasta un 20 % en peso del compuesto orgánico del silicio,
- 5 c) desde 0 hasta un 48 % en peso, de manera especialmente preferente desde 0 hasta un 10 % en peso de agente formador de poros, y
- d) desde 0 hasta un 48 % en peso, de manera especialmente preferente desde 0 hasta un 10 % en peso de otros aditivos, dando el 100 % en peso la suma de los componentes a) hasta d), con aporte de agua y de un ácido para formar una masa plástica.

10 El polvo de dióxido de zirconio es polvo de dióxido de zirconio con una elevada superficie, de manera usual es polvo de dióxido de zirconio esencialmente monoclinico. El polvo de dióxido de zirconio, esencialmente monoclinico, que está constituido por un 85 hasta un 100 % en peso, de manera preferente por un 90 hasta un 100 % en peso de dióxido de zirconio monoclinico, puede ser preparado, tal como ha sido descrito en la publicación EP-A 0 716 883, por medio de la precipitación de sales de zirconio con amoniaco, aportándose una solución de nitrato de zirconilo o una solución de cloruro de zirconilo a una solución acuosa de amoniaco, con lo que el valor del pH desciende desde 15 14 hasta 6, el producto precipitado se separa por lavado, se seca y se calcina. Con esta finalidad se prepara, en primer lugar, a partir de carbonato de zirconio y de ácido clorhídrico una solución de cloruro de zirconio tan concentrada como sea posible, por regla general con una concentración situada en el intervalo comprendido entre un 2 y un 5 % en moles o, de manera preferente, se prepara a partir de carbonato de zirconio y de ácido nítrico una solución de nitrato de zirconio tan concentrada como sea posible, por regla general con una concentración situada 20 en el intervalo comprendido entre un 2 y un 5 % en moles. Esta solución se aporta, por regla general a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 20 y 60°C, bajo control del valor del pH, a una solución acuosa de amoniaco, que ha sido dispuesta previamente (NH₃ al 15 % en moles aproximadamente), concluyéndose el aporte a un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 6 y 8 y el valor del pH no puede descender por debajo de 6. A continuación se prosigue la agitación durante un tiempo, que está comprendido, en general, entre 30 25 y 600 minutos.

El producto precipitado se separa por lavado por ejemplo sobre una filtro prensa y se libera esencialmente de las sales de amonio, se seca y se calcina al aire a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 300 y 600°C, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 400 y 500°C y a una presión situada en el intervalo comprendido entre 0,05 y 1 bar. Ocasionalmente el dióxido de zirconio, esencialmente monoclinico, que ha sido preparado de este modo, contiene todavía pequeñas cantidades de la modificación tetragonal o de la modificación cúbica. La proporción de la modificación tetragonal o bien de la modificación cúbica puede ser reducida hasta el límite de detección por medio de la radiografía con rayos x, cuando se lleve a cabo, como paso previo a la calcinación, un secado bajo una presión parcial de vapor de agua situada en el intervalo comprendido entre 0,2 y 0,9 30 bares. El secado se lleva a cabo, por ejemplo, a 120°C durante aproximadamente 16 horas.

35 De manera usual, se aporta agua al polvo de dióxido de zirconio y al compuesto orgánico del silicio, con objeto de obtener una masa plástica.

Por otra parte, puede ser aportado un ácido a la masa del soporte del catalizador. Esto provoca una peptización de la masa plástica. Los ácidos adecuados son, por ejemplo, el ácido nítrico y el ácido acético, siendo preferente el ácido nítrico.

40 La masa del soporte del catalizador contiene, de manera usual, un agente formador de poros. Los agentes formadores de poros adecuados son, por ejemplo, los óxidos de polialquileño, tal como el óxido de polietileno, los hidratos de carbono, tales como la celulosa y los azúcares, las fibras naturales, la pulpa o los polímeros sintéticos, tal como el alcohol polivinílico.

45 De igual modo, la masa de moldeo del soporte del catalizador puede contener otros aditivos. Otros aditivos son, por ejemplo, los compuestos conocidos, que ejercen un influjo sobre la reología.

Los componentes a) hasta f) son mezclados y homogeneizados en aparatos mezcladores usuales. Los aparatos mezcladores usuales son, por ejemplo, las amasadoras, las trituradoras de muelas, los molinos mezcladores, que garanticen un buen remezclado y una buena homogeneización de la masa plástica no homogénea inicialmente. A continuación se moldea la masa de moldeo del soporte del catalizador para dar cuerpos moldeados, por ejemplo por 50 medio de una extrusión para formar barretas o soportes huecos.

De manera usual, los cuerpos moldeados de soporte del catalizador son sometidos a continuación a un secado. El secado se lleva a cabo, por ejemplo, a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 90 y 120°C durante un periodo de tiempo situado en el intervalo comprendido entre 10 y 100 horas.

5 A continuación se lleva a cabo la calcinación de los cuerpos moldeados de soporte del catalizador, que han sido secados. La calcinación se lleva a cabo, de manera usual, a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 300 y 800°C, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 400 y 600°C durante un periodo de tiempo situado en el intervalo comprendido entre 0,5 y 6 horas. La calcinación se lleva a cabo, de manera preferente, al aire y a la presión atmosférica.

10 Los soportes del catalizador son adecuados para llevar a cabo la obtención de catalizadores de hidrogenación y de catalizadores de deshidrogenación como los que han sido descritos, por ejemplo, en la publicación DE-A 196 54 391. Estos catalizadores contienen sobre el soporte del catalizador uno o varios elementos, que son elegidos entre el grupo constituido por los elementos de los grupos VIII y/o VI secundarios y, en caso dado, contienen uno o varios elementos más, elegidos entre el grupo constituido por los elementos de los grupos I y II principales, del grupo III secundario con inclusión de los lantánidos, del grupo III principal, por el renio, por el zinc y por el estaño.

A título de elementos con actividad deshidrogenante son adecuados, de manera especial, los metales del grupo VIII secundario, de manera preferente los metales nobles constituidos por el platino y el paladio, siendo especialmente preferente el platino.

15 Cuando sea empleado un metal noble como elemento con actividad deshidrogenante, podrán estar presentes, de manera adicional, aquellos metales que ralenticen la sinterización del metal noble, tal como el Re y/o el Sn.

20 A título de otros elementos entran en consideración aquellos que son conocidos porque ejercen un influjo sobre la acidez de la superficie del catalizador o que pueden estabilizar a los metales nobles contra la sinterización. Tales elementos adicionales son los elementos de los grupos I y II principales, concretamente el Li, el Na, el K, el Rb, el Cs, el Mg, el Ca, el Sr y el Ba, así como los elementos del grupo III secundario, tales como, de manera especial, el Y y el La, con inclusión de los lantánidos. Se ha revelado que es activo también el Zn.

De igual modo, en lugar de un metal noble pueden estar presentes sobre el soporte del catalizador metales con actividad deshidrogenante del grupo VI secundario, de manera especial el cromo o el molibdeno.

25 El o los metales con actividad deshidrogenante son aplicados superficialmente, por regla general. Por medio de una impregnación con compuestos adecuados de los metales correspondientes. Los compuestos adecuados son aquellos, que pueden ser transformados en los correspondientes óxidos metálicos por medio de una calcinación. El o los compuestos metálicos también pueden ser aplicados superficialmente por pulverización. Las sales metálicas adecuadas son, por ejemplo, los nitratos, los acetatos y los cloruros de los metales, siendo posibles también aniones complejos de los metales. De manera preferente son empleados el H_2PtCl_6 o el $Pt(NO_3)_2$ para llevar a cabo la aplicación superficial del platino y son empleados el $Cr(NO_3)_3$ o el $(NH_4)_2CrO_4$ para llevar a cabo la aplicación superficial del cromo. Para llevar a cabo la aplicación superficial de los metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos son empleadas, de manera conveniente, soluciones acuosas de los compuestos, que puedan transformarse en los óxidos correspondientes por medio de una calcinación. A título de ejemplo, son adecuados los hidróxidos, los carbonatos, los oxalatos, los acetatos o los carbonatos básicos de los metales alcalinos o bien de los metales alcalinos térreos. Cuando el soporte del catalizador esté dopado con metales del grupo III principal o secundario, serán empleados, con frecuencia, los hidróxidos, los carbonatos, los nitratos, los acetatos, los formiatos o los oxalatos, que puedan ser transformados en los óxidos correspondientes por medio de una calcinación, por ejemplo el $La(OH)_3$, el $La_3(CO_3)_2$, el $La(NO_3)_3$, el acetato de lantano, el formiato de lantano o el oxalato de lantano.

40 La calcinación del soporte del catalizador, de conformidad con la invención, que está impregnado con la correspondiente solución de la sal metálica, se lleva a cabo, de manera usual, a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 350 y 650°C durante un periodo de tiempo situado en el intervalo comprendido entre 0,5 y 6 horas.

45 El objeto de la presente invención está constituido, de igual modo, por los catalizadores, que pueden ser obtenidos mediante el empleo del soporte del catalizador. Estos catalizadores son empleados, de manera preferente, a título de catalizadores de hidrogenación o a título de catalizadores de deshidrogenación. Es especialmente preferente el empleo de los catalizadores de conformidad con la invención para llevar a cabo la deshidrogenación del propano para dar propeno.

La invención se explica con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplos.

50 **Obtención del soporte del catalizador.**

Ejemplo 1.

Se amasan, durante 30 minutos, 200 g de polvo de ZrO_2 , que ha sido termostatado previamente durante 3 horas a $450^\circ C$, con 41,7 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Silan MEMO de la firma Sivent), 6 g de Zusoplast PS1 (firma Zschimmer & Schwarz), 6 ml de HNO_3 al 65 % en peso y 92 ml de agua. La masa pastosa obtenida se moldea en una extrusora de pistón para formar barretas con un diámetro externo de 3 mm. Las barretas son secadas a $120^\circ C$ y, a continuación, son calcinadas durante 4 horas a $560^\circ C$. El soporte obtenido presenta una superficie BET de $109\text{ m}^2/\text{g}$ y una porosidad de $0,48\text{ ml/g}$ (medida por medio de la porosimetría de mercurio) y tiene una distribución bimodal del diámetro de los poros con máximos a 20 y a 1.100 nm. La dureza al corte es de 25 N.

Ejemplo 2.

Se mezclan durante 20 minutos, en una trituradora de muelas, 3.680 g de polvo de ZrO_2 , que había sido termostatado previamente durante 3 horas a $450^\circ C$, con 262,6 g de metoxisilano (Silres MSE 100 de la firma Wacker), 110,4 g de óxido de polietileno (Alkox E100), 110,4 g de HNO_3 al 65 % en peso y 1.270 g de agua. La masa pastosa resultante se moldea en una extrusora de uisillo para formar barretas con un diámetro externo de 3 mm. Las barretas se someten a un secado a $120^\circ C$ y, a continuación, son termostatadas durante 4 horas a $560^\circ C$. El soporte obtenido presenta una superficie BET de $95\text{ m}^2/\text{g}$ y una porosidad de $0,36\text{ ml/g}$ (medida con ayuda de la porosimetría de mercurio) y tiene una distribución bimodal del diámetro de los poros con máximos a 20 y a 450 nm. La dureza al corte del soporte es de 35 N.

Ejemplo 3.

Se amasan durante 30 minutos 200 g de polvo de ZrO_2 , que había sido termostatado previamente durante 3 horas a $450^\circ C$, con 6 gramos de óxido de polietileno (Alkox E100), 10,1 g de Aerosil 200 (firma Degussa), 6 ml de HNO_3 al 65 % en peso y 100 ml de agua. La masa pastosa obtenida se moldea en una extrusora de pistón para formar barretas con un diámetro externo de 3 mm. Estas barretas se someten a un secado a $120^\circ C$ y, a continuación, se calcinan durante 4 horas a $560^\circ C$. El soporte obtenido presenta una superficie BET de $75\text{ m}^2/\text{g}$, una porosidad, medida por medio de la porosimetría de Hg, de $0,49\text{ ml/g}$ y una dureza al corte de 22 N.

25 Obtención del precursor del catalizador.**Ejemplo 4.**

Se fragmenta el material del soporte, que ha sido preparado de conformidad con el ejemplo 3, y se obtiene una fracción por tamizado situada en el intervalo comprendido entre 1,6 y 2 mm. El material fragmentado del soporte se recubre con los componentes activos Pt/Sn/K/Cs y La de conformidad con los métodos, que están descritos a continuación.

Se disuelven en 138 ml de etanol 0,1814 g de $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$ y 0,2758 g de $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ y son introducidos en un evaporador rotativo, que contiene 23 g del material de soporte constituido por ZrO_2/SiO_2 , que procede del ejemplo 3. El etanol sobrenadante es eliminado en el evaporador rotativo al vacío de la trompa de agua (20 mbares) a una temperatura del baño de agua de $40^\circ C$. A continuación, se seca bajo aire en reposo respectivamente, en primer lugar, durante 15 horas a $100^\circ C$ y, a continuación, se calcina durante 3 horas a $560^\circ C$. A continuación se riega el producto sólido secado con una solución de 0,1773 g de $CsNO_3$, 0,3127 g de KNO_3 y 2,2626 g de $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ en 55 ml H_2O . El agua sobrenadante es eliminado en el evaporador rotativo al vacío de la trompa de agua (20 ml) a una temperatura del baño de agua de $85^\circ C$. A continuación, se seca respectivamente bajo aire en reposo, en primer lugar, durante 15 horas a $100^\circ C$ y, a continuación, se calcina durante 3 horas a $560^\circ C$. El precursor del catalizador, que es obtenido de este modo, se denomina a continuación precursor del catalizador 1.

Ejemplo 5.

Se fragmenta el material del soporte, que ha sido preparado de conformidad con el ejemplo 2 y se obtiene una fracción por tamizados situada en el intervalo comprendido entre 1,6 y 2 mm. El material desmenuzado del soporte se recubre con los componentes activos Pt/Sn/K/Cs y La de conformidad con los métodos que están descritos a continuación:

Se disuelven 0,2839 g de $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$ y 0,4317 g de $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ en 216 ml de etanol y se introducen en un evaporador rotativo que contiene 36 g del material del soporte, que está constituido por ZrO_2/SiO_2 , que procede del ejemplo 2. El etanol sobrenadante es eliminado en el evaporador rotativo al vacío de la trompa de agua (20 mbares) a una temperatura del baño de agua de $40^\circ C$. A continuación, se seca respectivamente bajo aire en reposo, en primer lugar, durante 15 horas a $100^\circ C$ y, a continuación, se calcina durante 3 horas a $560^\circ C$. A continuación, se riega el producto sólido, que ha sido secado, con una solución de 0,2784 g de $CsNO_3$, 0,4894 g de KNO_3 y 3,5399 g de $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ en 86 ml de H_2O . El agua sobrenadante es eliminada en el evaporador rotativo al vacío de la

trompa de agua (20 mbares) a una temperatura del baño de agua de 85°C. A continuación, se seca respectivamente bajo aire en reposo, en primer lugar, durante 15 horas a 100°C y, a continuación, se calcina durante 3 horas a 560°C. El precursor del catalizador, que ha sido obtenido de este modo, se designa a continuación precursor del catalizador 2.

5 **Activación del catalizador.**

La activación de los catalizadores, que han sido preparados en los ejemplos 4 y 5, para llevar a cabo la deshidrogenación del propano se efectúa en un reactor de laboratorio bajo las siguientes condiciones:

10 Se carga un reactor tubular, situado en posición vertical, respectivamente con 20 ml de los precursores del catalizador 1 y 2 (longitud del reactor: 520 mm; espesor de la pared: 2 mm; diámetro interno: 20 mm; material del reactor: alonizado interno, es decir tubo de acero recubierto con óxido de aluminio; calefacción: eléctrica (horno BASF de montaje propio) sobre una longitud del eje axial de 450 mm; longitud de la carga a granel del catalizador: 60 mm; posición de la carga a granel del catalizador: sobre el eje longitudinal del reactor tubular; carga del volumen restante del reactor hacia arriba y hacia abajo con bolas de esteatita (material inerte) con un diámetro comprendido entre 4 y 5 mm, que está asentado hacia abajo sobre una silla de contacto).

15 A continuación se carga el tubo de reacción con una regulación de la temperatura de la pared externa a lo largo de la zona de calefacción de 500°C (referido a una tubo recorrido por una corriente de gas inerte idéntica) con 9,3 NI/h de hidrógeno durante 30 minutos. A continuación, se reemplaza la corriente de hidrógeno, manteniéndose constante la temperatura de la pared, en primer lugar durante 30 minutos por una corriente que supone 23,6 NI/h, constituida por un 80 % en volumen de nitrógeno y por un 20 % en volumen de aire y, a continuación, durante 30 minutos por una corriente idéntica, que está constituida por aire puro. A continuación, se lleva a cabo un barrido, siendo mantenida la temperatura de la pared, con una corriente idéntica de N₂ durante 15 minutos y, a continuación, se reduce de nuevo durante 30 minutos con 9,3 NI/h de hidrógeno. De este modo se concluye la activación del precursor del catalizador.

Deshidrogenación de propano en bruto.

25 El ensayo catalítico de los precursores del catalizador 1 y 2 activados, que han sido preparados en los ejemplos 4 y 5, se llevó a cabo, de manera respectiva, después de la activación del contacto en el mismo reactor con una mezcla constituida por 20 NI/h de propano en bruto, 18 g/h de vapor de agua y 1NI/h de nitrógeno. En ese caso se dosificó propano en bruto por medio de un dispositivo regulador del flujo másico de la firma Brooks, mientras que el agua se fue dosificada por medio de una bomba HPLC (firma Bischoff) en primer lugar en estado líquido en el evaporador, se evaporó en el mismo y, a continuación, se mezcló con el propano en bruto y con el nitrógeno. La mezcla gaseosa se hizo pasar a continuación a través del contacto. La temperatura de la pared era de 622°C.

Por medio de una regulación de la presión (firma REKO), que se encontraba a la salida del reactor, se ajustó la presión de salida del reactor a un valor de 1,5 bares.

35 Se llevó a cabo un enfriamiento del gas producido, que se sometió a una descompresión hasta la presión normal por detrás de la regulación de la presión, con lo que se separó por condensación el vapor de agua contenido. El gas residual, no condensado, se analizó por medio de una GC (HP 6890 con Chem-Station, detectores: FID, WLD, columnas de separación: Al₂O₃/KCl (Chrompack), Carboxen 1010 (Supelco)). De manera correspondiente fue analizado también el gas de la reacción.

40 Las tablas siguientes muestran los resultados que han sido obtenidos en función de la duración del funcionamiento. En este caso las indicaciones en % en volumen se refieren al gas calculado en estado "seco", es decir que la cantidad contenida en vapor de agua no es tomada en consideración en ninguno de los casos.

Tabla 1:

Precursor del catalizador 1 activado, que procede del ejemplo 4 (comparativo)			
	Gas de la reacción % en volumen	Gas producido (al cabo de 1 hora) % en volumen	Gas producido (al cabo de 9 horas) % en volumen
Propano	96,408	39,198	42,764

Precursor del catalizador 1 activado, que procede del ejemplo 4 (comparativo)			
	Gas de la reacción % en volumen	Gas producido (al cabo de 1 hora) % en volumen	Gas producido (al cabo de 9 horas) % en volumen
Propeno	0,014	24,598	23,741
H ₂	0	30,942	29,281
N ₂	3,5	2,648	2,875
Etano	0,078	0,544	0,450
Eteno	0	0,234	0,258
CH ₄	0	0,836	0,631

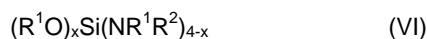
Tabla 2:

Precursor del catalizado 2 activado, que procede del ejemplo 5 (de conformidad con la invención)			
	Gas de la reacción % en volumen	Gas producido (al cabo de 1 hora) % en volumen	Gas producido (al cabo de 9 horas) % en volumen
Propano	96,408	28,924	31,934
Propeno	0,014	26,574	27,953
H ₂	0	38,530	36,011
N ₂	3,5	2,386	2,490
Etano	0,078	1,159	0,734
Eteno	0	1,166	0,677
CH ₄	0	0,261	0,201

5 Tal como puede verse por medio de las tablas, el catalizador de conformidad con la invención presenta una actividad claramente mayor que el catalizador comparativo.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador, que contiene sobre un soporte del catalizador uno o varios elementos, elegidos entre el grupo que está constituido por los elementos de los grupos VIII y/o VI secundarios y, en caso dado, uno o varios elementos más, elegidos entre el grupo que está constituido por los elementos de los grupos I y II principales, del grupo III secundario, con inclusión de los lantánidos, del grupo III principal, el renio, el zinc y el estaño, siendo preparado el soporte del catalizador por medio de la formación de una mezcla de polvo de dióxido de zirconio con un compuesto orgánico del silicio a título de agente aglutinante, en caso dado con un agente formador de poros, en caso dado con un ácido, con agua así como, en caso dado, con otros aditivos para formar una masa plástica, la homogeneización de la masa, el moldeo de la masa para formar cuerpos moldeados, el secado y la calcinación, caracterizado porque el agente aglutinante se elige entre los compuestos orgánico del silicio monómeros de las formulas generales (I) hasta (VI)



en las que

Hal significan, independientemente entre sí, halógeno (F, Cl, Br o I),

20 R significan, independientemente entre sí, H o un resto alquilo, alqueniilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalqueniilo, arilalquilo o arilo, en caso dado substituido,

R¹, R² significan, independientemente entre sí, H o un resto alquilo, acilo, arilalquilo o arilo, en caso dado substituido, y

X significa desde 0 hasta 4.

25 2. Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque para llevar a cabo la obtención del soporte del catalizador se mezclan para formar una masa plástica

a) desde un 50 hasta un 98 % en peso de polvo de dióxido de zirconio,

b) desde un 2 hasta un 50 % en peso del compuesto orgánico del silicio a título de agente aglutinante,

c) desde 0 hasta un 48 % en peso de agente formador de poros, y

30 d) desde 0 hasta un 48 % en peso de otros aditivos, dando el 100 % en peso la suma de los componentes a) hasta d), con aporte de agua y de un ácido.

3. Catalizador según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el polvo de dióxido de zirconio está constituido esencialmente por polvo de dióxido de zirconio monoclinico.

4. Empleo del catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 3 como catalizador para la deshidrogenación.

35 5. Empleo según la reivindicación 4 para llevar a cabo la deshidrogenación de propano para dar propeno.