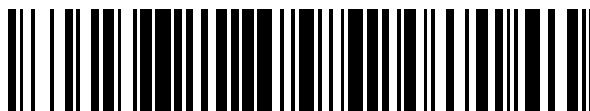


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 863**

21 Número de solicitud: 201190044

51 Int. Cl.:

**B01J 23/42** (2006.01)

**B01J 27/13** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

**B01J 23/58** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **25.05.2009**

30 Prioridad:  
**25.05.2009 KR 10-2008-0136737**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **19.10.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**19.10.2012**

71 Solicitante/s:  
**HYOSUNG CORPORATION**  
**450 Kongduk-dong, Mapo-gu**  
**Seoul 121-020, KR**

72 Inventor/es:  
**CHOI, JIN SOON;**  
**KIM, WON IL;**  
**KOH, HYONG LIM y**  
**CHOI, YOUNG GYO**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

54 Título: **CATALIZADOR DE DESHIDROGENACIÓN.**

57 Resumen:

Esta invención se relaciona con un catalizador de deshidrogenación que tiene un tamaño de macroporo y una densidad activa alta de platino, adecuado para uso en la deshidrogenación de un gas hidrocarburo. Este catalizador de deshidrogenación que tiene un tamaño de macroporo y una densidad activa alta de platino es altamente activo, tiene densidad activa alta por unidad de área de superficie catalítica, facilita la transferencia de material de reactantes y productos, retrasa la desactivación debido a la formación de coque, mantiene la actividad inicial constante después de ser regenerado gracias al desecho de coque, tiene fuerza alta y por lo tanto es resistente al impacto externo, y no se somete a los cambios estructurales debido al calor ni los cambios en las propiedades de los materiales activos.

ES 2 388 863 A1

**CATALIZADOR DE DESHIDROGENACIÓN****Campo Técnico**

La presente invención se relaciona con un catalizador de deshidrogenación que tiene un tamaño de macroporo y una densidad activa de platino alta, adecuado para ser usado en la deshidrogenación de un gas hidrocarburo.

**Antecedentes**

La deshidrogenación de gases de hidrocarburos es llevada a cabo a una alta temperatura de por lo menos 550°C. Debido a que la reacción catalítica ocurre a alta temperatura, ésta se acompaña por reacciones secundarias tales como descomposición térmica y formación de coque. El grado de dichas reacciones secundarias actúa como un factor importante que determina la selectividad y la actividad del catalizador. Entre las reacciones secundarias, la reacción de formación de coque causa que el material activo catalítico se convierta con el coque lo cual previene el contacto con un reactante, reduciendo así de forma indeseada la conversión de reacción total. Además, a medida que la formación de coque avanza, las entradas de poros del catalizador son bloqueadas, de modo tal que el material activo presente en los poros es convertido en inútil, acelerando drásticamente la desactivación del catalizador.

Adicionalmente, el catalizador de deshidrogenación para los hidrocarburos se requiere que sea térmicamente estable. Debido a la temperatura de reacción alta y al calor generado durante la regeneración del catalizador con coque, se puede producir la deformación térmica del catalizador como tal y la sinterización estructural, causando así cambios en la reactividad catalítica. Por esta razón, la compatibilidad estructural del catalizador, la estabilidad térmica de la estructura del catalizador, la estabilidad térmica de un componente activo, y la regeneración del catalizador de coque se vuelven importantes con relación a la determinación de un catalizador superior.

Típicamente, los catalizadores de deshidrogenación son clasificados en catalizadores de óxido de cromo y catalizadores de platino.

En un catalizador a base de cromo (Patente de EE.UU. No. 6,797,850), la tasa de desactivación del catalizador es atribuida rápidamente para la formación de coque y así la tasa de generación es también rápida, de modo tal que el tiempo de vida del catalizador es más corto que el de un catalizador con base de platino, y no hay problemas debido a la toxicidad del cromo como tal.

Los catalizadores a base de platino ejemplares son un catalizador que tiene una capa externa que contiene un componente activo de 40 – 60  $\mu\text{m}$ , y un catalizador con capa que incluye alúmina gama (Patente de EE.UU. No. 6,756,515) o alúmina alfa (Patente de EE.UU. No. 6,486,370) como capa interna, pero la capa interna que define la superficie de área específica del catalizador por medio de los poros no tiene componente de metal activo resultando en una dispersibilidad baja y área activa baja. Para la preparación de los catalizadores, existe un catalizador a base de platino divulgado que no tiene clorina la cual es aplicada a la deshidrogenación de etano (Patente de EE.UU. No. 7,375,049). Cuando la clorina no se encuentra contenida de esta forma, la actividad inicial de la reacción puede ser alta. Sin embargo, en el caso donde este catalizador sea utilizado por un largo periodo de tiempo para llevar a cabo el proceso, el componente de metal activo puede ser sinterizado y así la dispersabilidad puede reducirse, deteriorando de forma indeseada la actividad catalítica (Catálisis Hoy 111 (2006) 133-139).

Los catalizadores a base de platino son preparados utilizando sílice (Patente de EE.UU. No. 7,432,406), zeolita o silicato de boro (Patente de EE.UU. No. 6,555,724) como portador del mismo, pero estos catalizadores están compuestos principalmente de poros que tienen un diámetro de poro promedio de 10 nm o menos, y por lo tanto actos muy sensitivos para la estructura atribuidos a la formación de coque, desactivando de forma drásticamente indeseable el catalizador.

Los catalizadores de deshidrogenación convencionales con relación a patentes incluyen contenido relacionado con varios tipos de componentes activos y portadores de catalizadores, y distribución de poros lo cual es una de las propiedades físicas de los catalizadores que aún no ha sido introducida. El volumen de poro y el tamaño de poro son factores importantes que determinan el coeficiente de transferencia de material de los reactantes y los productos, y la resistencia de difusión de un material

bajo condiciones de una tasa de reacción química rápida determina la tasa de reacción total, y así una estructura que tiene poros grandes puede ser favorable en términos de mantener alta la actividad del catalizador, y el uso de un portador que tiene un tamaño de poro grande hace difícil el almacenar o apilar coque en y así es favorable en el mantenimiento de la actividad del catalizador.

Por lo tanto, se requiere el desempeño de un catalizador de deshidrogenación que tiene un tamaño de macroporo y que es superior en actividad, selectividad y estabilidad de coque.

### **Divulgación**

#### **Problema Técnico**

Los presentes inventores han estudiado los catalizadores de deshidrogenación que tienen un tamaño de macroporo y actividad, selectividad y estabilidad de coque altas y descubrieron el hecho que un catalizador de deshidrogenación que tiene un tamaño de macroporo y una densidad activa alta de platino puede ser preparado utilizando un portador de alúmina deformado térmicamente utilizando absorción a temperatura ambiente/temperatura alta, y también la deshidrogenación de propano usando el catalizador preparado puede resultar en conversión, selectividad y rendimiento altos, complementando de esta manera la presente invención.

#### **Solución Técnica**

La presente invención tiene por objeto suministrar un catalizador de deshidrogenación que tiene un tamaño de macroporo y una densidad activa de platino alta, adecuado para ser usado en la deshidrogenación de un gas de hidrocarburo.

#### **Descripción de las Figuras**

La Figura 1 muestra los resultados de la medición de cristalinidad de alúmina de los catalizadores B y D de acuerdo con la presente invención utilizando análisis de rayos X;

La Figura 2 muestra imágenes microscópicas de escaneo de electrones (SEM) de las secciones cruzadas de los catalizadores B y D de acuerdo con la presente invención; y

La Figura 3 muestra la conversión de propano y la selectividad para propileno en un producto de reacción, a medida que se analiza usando cromatografía de gas después de la deshidrogenación de propano usando los catalizadores B y D de acuerdo con la presente invención.

### **Mejor Modo**

La presente invención suministra un catalizador de deshidrogenación, adecuado para ser usado en la deshidrogenación de un gas de hidrocarburo, el cual comprende platino, un metal asistente, un metal álcali o metal alcalino térreo, y un componente halógeno, los cuales se encuentran soportados en un portador, en donde el portador tiene mesoporos de 5 – 100 nm y macroporos de 0.1 – 20  $\mu\text{m}$ , una densidad activa de platino de 0.001 – 0.009% en peso/ $\text{m}^2$ .

El hidrocarburo es un hidrocarburo lineal  $\text{C}_2\text{-C}_5$  o etilbenzeno.

De acá en adelante, la presente invención se describe en detalle.

De acuerdo con la presente invención, el catalizador de deshidrogenación comprende, basado en el peso total del catalizador, de 0.05 – 1.5% en peso de platino, 0.05 – 2.0% en peso del metal asistente, 0.05 – 3.0% en peso del metal álcali o metal alcalino térreo, y 0.1 – 3.0% en peso del componente halógeno, los cuales se encuentran soportados en el portador que utiliza absorción a temperatura ambiente/temperatura alta.

El platino es utilizado como un metal principal, y el metal asistente es seleccionado del grupo que consiste de estaño, germanio, galio, indio, zinc y manganeso. Particularmente útil es el estaño. El metal álcali o metal alcalino térreo se selecciona del grupo que consiste de calcio, potasio, sodio, magnesio, litio, estroncio, bario, radio y berilio. El componente halógeno es seleccionado del grupo que consiste de clorina, fósforo, y fluorina, y la clorina es particularmente útil.

En el catalizador de acuerdo con la presente invención, el portador puede incluir alúmina, sílice, y una mezcla de los mismos. La alúmina es particularmente útil. La cristalinidad teta de la alúmina es un factor que determina el grado de la formación de coque, y puede ser establecida en 90% o más.

El portador tiene un área de superficie específica de 50 – 170  $\text{m}^2/\text{g}$ , e incluye mesoporos de 5 – 100 nm y macroporos de 0.1 – 20  $\mu\text{m}$ . Si el área de superficie

específica del portador es menor a  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , la dispersabilidad de un componente activo de metal puede disminuir. En contraste, si el área de superficie específica del mismo supera los  $170 \text{ m}^2/\text{g}$ , la cristalinidad gama de la alúmina puede ser mantenida alta y las reacciones secundarias pueden de esta forma aumentar. Además, el volumen de poro y el tamaño de poro del portador son factores principales que determinan el coeficiente de transferencia de material de los reactantes y productos. También debido a que la resistencia de difusión de un material bajo condiciones de una tasa de reacción química rápida determina la tasa de reacción total, una estructura que tiene poros grandes es favorable en términos de mantener alta la actividad del catalizador. Así, el uso de un portador que tiene poros grandes hace difícil almacenar o apilar coque y aumentar una tasa de transferencia de material, y así aunque cuando se aumenta la velocidad espacial de líquido por horas (LHSV), la actividad reactiva alta puede resultar. Si los poros del portador son menos de  $5 \text{ nm}$ , la tasa de transferencia de material puede ser reducida por la difusión de Knudsen. En contraste, si los poros del portador son mayores a  $20 \text{ }\mu\text{m}$ , la fuerza del portador puede ser reducida. Específicamente, debido a la difusión de Knudsen en un tamaño de poro de  $10 \text{ nm}$  o menor, la difusión de transición a un tamaño de poro de  $10 - 1000 \text{ nm}$  y difusión de volumen a un tamaño de poro de  $1000 \text{ nm}$  o más, el uso de macroporos de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  o más puede exhibir una tasa de transferencia de material 20 veces o mayor que en comparación cuando se utilizan poros de  $10 \text{ nm}$  (“Heterogeneous Catalysis In Practice” Charles No. Satterfield, p.334-344 (1980, McGraw-Hill)).

El catalizador de deshidrogenación de acuerdo con la presente invención tiene alta dispersabilidad de platino, y densidad activa de platino que actúa como un sitio activo puede ser de  $0.001 - 0.009\%$  en peso/ $\text{m}^2$ . Si la densidad activa del platino es menor a  $0.001\%$  en peso/ $\text{m}^2$ , los sitios activos no son suficientes y así la conversión de reacción puede disminuir. En contraste, si la densidad activa de éste excede el  $0.009\%$  en peso/ $\text{m}^2$ , la dispersabilidad del platino puede disminuir y así la formación de coque puede aumentar, y las reacciones secundarias pueden aumentar y la selectividad de reacción puede disminuir. La densidad activa del platino es un factor importante que determina el tamaño de la partícula. La distribución de las caras de la

esquina, borde y plana varía dependiendo en el tamaño de las partículas de platino, y está directamente relacionado con la conversión de reacción y la selectividad. En el caso en donde las partículas de platino tienen un tamaño de 1.35 nm, se puede suministrar una esquina de 50%. En contraste, si el tamaño de partícula es 2.15 nm, se puede resultar una esquina de 18%, borde de 45%, y una cara plana de 27%. Si el tamaño de las partículas es 5.1 nm, se obtiene una esquina de 3%, un borde de 27%, y una cara plana de 70%, de modo tal que las propiedades de las mismas puede cambiar, causando así cambios en la conversión y la selectividad en la reacción catalítica (“Catalyst Preparation”, John Regabulto, p.422-448 (2006, CRC Press)).

El catalizador de acuerdo con la presente invención puede ser preparado mediante el control de la cantidad del componente halógeno de 0.1 – 30% en peso con base en el peso total del mismo. Si la cantidad del halógeno es menor a 0.1% en peso, la tasa de formación de coque puede aumentar rápidamente en el catalizador, y la regeneración del catalizador con coque puede disminuir y la dispersabilidad del platino puede ser reducida con la regeneración del catalizador. En contraste, si la cantidad del halógeno excede el 3.0% en peso, la actividad del catalizador puede disminuir debido al envenenamiento del metal noble por el halógeno. Específicamente, el componente halógeno, en particular, clorina, se une al elemento de aluminio del portador de alúmina, de modo tal que las propiedades del ácido de Lewis de la alúmina como tal, disminuye, haciéndola fácil de desorber un producto, con lo que se suprime la formación de coque. Como tal, el coque puede ser formado de tal forma que la reacción se completa con el coque absorbido en el portador, o el producto o subproducto principal formado en los sitios activos pueden ser separados y almacenados o apilados en el portador y las reacciones adicionales de formación de coque suceden. Sin embargo, cuando el ácido de Lewis se debilita para facilitar la desorción del producto, la cantidad de coque almacenado o apilado en el portador puede disminuir, reduciendo así la formación de coque. También, aún cuando la fase de alúmina es transformada de gama en teta o alfa de modo tal que los sitios de ácido de la alúmina cristalina disminuyen, los mismos efectos de reducir los sitios de ácido pueden manifestarse por sí solos. Además, la clorina es utilizada para controlar la sinterización del platino durante la regeneración del catalizador (“Reactivation of

Sintered Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidation catalysts” F. Cabello Galisteo y otros, Appl. Catal. B 59 (2005) 227-233).

El catalizador de acuerdo con la presente invención puede tener una densidad total de 0.5 – 0.8 g/cc. La densidad total del catalizador determina la cantidad de catalizador empacado en el proceso, estableciendo o definiendo así la densidad activa total del catalizador alimentado en el proceso.

El catalizador de acuerdo con la presente invención puede tener una fuerza de 15 – 70 N, y tiene que tener una fuerza alta de modo tal que es rígido aún cuando es regenerado o circulado. Si la fuerza del catalizador está por debajo de 15 N, éste se puede quebrar fácilmente, haciéndolo difícil de aplicar a un sistema de reacción continuo. Debido a que la reacción del catalizador de deshidrogenación está acompañada por la formación de coque, éste es regenerado por medio de la incineración de coque mediante oxigenación después de una reacción predeterminada. Durante este proceso, se puede presentar el quebramiento térmico. Cuando el catalizador circula con el fin de operar, fricción o impacto puede ser aplicado al mismo con el transporte. En el caso donde se utiliza un catalizador que se debilita con el impacto, éste dificulta el flujo del producto y aumenta la presión interna del reactor, reduciendo de forma indeseada la conversión del catalizador. Así, el catalizador que tiene fuerza alta es muy ventajoso en términos de la operación de proceso.

El catalizador de deshidrogenación de acuerdo con la presente invención tiene un tamaño de macroporo y una densidad activa alta de platino, y por lo tanto es altamente activo, tiene densidad activa alta por unidad de área de superficie catalítica, facilita la transferencia de material de los reactantes y productos, retrasa la desactivación debido a la formación de coque, mantiene la actividad inicial constante después de ser regenerado gracias al desecho de coque, tiene fuerza alta y por lo tanto es resistente al impacto externo, y no se somete ninguno de los cambios estructurales debido al calor ni a los cambios en las propiedades de los materiales activos.

### **Modo para la Invención**



presente invención se logra por medio de los siguientes ejemplos los cuales están establecidos para ilustrar, pero no deben ser tenidos en cuenta como limitantes de la presente invención.

**Ejemplo 1: Preparación del catalizador de deshidrogenación**

La alúmina que tiene cristalinidad gama esférica preparado de acuerdo con la Patente de EE.UU. No. 4,542,113 fue comprado de Sasol, Alemania, y fue térmicamente deformado utilizando un quemador de tubo eléctrico (disponible de Korea Furnace) bajo una corriente de aire de 300 ml/min a 1050 °C por 6 horas y luego usado como un portador para un catalizador. La cristalinidad de la alúmina fue medida usando análisis de rayos X. Los resultados se muestran en la Figura 1, con una cristalinidad teta de 90% o más.

Usando el portador de alúmina deformado térmicamente, un catalizador fue preparado por medio de absorción a temperatura ambiente/alta temperatura. Específicamente, 0.0717 g de cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2 > 99\%$ , Sigma), 0.5714 g de ácido hidroclicórico ( $\text{HCl}, >35\%$ , JUNSEI), y 0.0714 g de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3, 70\%$ , Yakuri) fueron disueltos en 24 g de agua destilada, y luego soportados en 20 g de la alúmina deformada térmicamente. La solución soportada fue secada utilizando un evaporador de rotación (HAHNSHIN Scientific Co.), mezclada a temperatura ambiente por 1.5 horas a 25 rpm, y rotada bajo presión reducida a 80 °C por 1.5 horas a 25 rpm y así secada. Con el fin de secarla completamente, ésta fue secada en un horno a 105 °C por 15 horas, y tratada térmicamente en un quemador a 700 °C por 3 horas. Subsecuentemente, 15 g de la alúmina soportada en estaño fue adicionada a una solución de 0.3319 g de ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 99.95\%$ , Aldrich), 0.2143 g de ácido hidroclicórico, y 0.0536 g de ácido nítrico en 18.0552 g de agua destilada de modo tal que éstos estaban soportados en la alúmina. La solución soportada fue secada utilizando un evaporador rotador, mezclada a temperatura ambiente por 1.5 horas a 25 rpm, y rotada bajo presión reducida a 80 °C por 1.5 horas a 25 rpm y así secada, secada adicionalmente en un horno a 105 °C por 15 horas, y tratada térmicamente en un quemador a 600 °C por 3 horas. Subsecuentemente, soportada en 10 g de alúmina soportada en estaño/platino se encontraba una solución de 0.1933 g de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3, >99\%$ , Sigma-Aldrich) y 0.1629 g de ácido

hidroclórico en 12.1136 g de agua destilada. La solución soportada fue secada utilizando un evaporador rotador, mezclada a temperatura ambiente por 1.5 horas a 25 rpm, y rotada bajo presión reducida a 80 °C por 1.5 horas a 25 rpm y así secada, adicionalmente secada en un horno a 105 °C por 15 horas, y tratada térmicamente en un quemador a 600 °C por 3 horas, preparando así un catalizador de deshidrogenación.

Los catalizadores A, B y C fueron obtenidos por medio del método de preparación anterior utilizando alúmina que tiene propiedades físicas diferentes (área de superficie, volumen de poro, fuerza específicos) como se muestra en la Tabla 1 a continuación. El área de superficie específica y el volumen de poro de los catalizadores A, B y C fueron directamente proporcionales, y el volumen de poro y la fuerza del catalizador fueron inversamente proporcionales al mismo.

TABLA 1

Propiedades Físicas del Portador de Alúmina (Área de Superficie, Volumen de Poro y Fuerza Específicos)

Portador	Catalizador A	Catalizador B	Catalizador C
Área de Superficie Específica (m <sup>2</sup> /g)	96	124	150
Volumen de Poro (cc/g)	0.34	0.70	0.86
Fuerza (N)	48	31	15

### **Ejemplo 2: Preparación del catalizador de deshidrogenación**

La alúmina antes de la deformación térmica utilizada para preparar el catalizador del Ejemplo 1 fue deformada térmicamente a 1100 °C por 6 horas bajo corriente de aire de 300 ml/min utilizando un quemador de tubo eléctrico y luego usado como un portador para el catalizador. La cristalinidad de la alúmina fue medida utilizando análisis de rayos X. Los resultados se muestran en la Figura 1, con una cristalinidad teta de 90% o más.

Un catalizador D fue obtenido usando el portador de alúmina deformado térmicamente de la misma forma como en el Ejemplo 1.

**Ejemplo Comparativo 1: Preparación del catalizador de deshidrogenación usando portador que no tiene macroporos**

Un catalizador E fue preparado por medio del tratamiento térmico y el soporte de componentes activos de la misma forma como en el Ejemplo 1, con la excepción que se utilizó un portador que no tiene macroporos a comparación del portador de alúmina del Ejemplo 1.

**Ejemplo de Prueba 1: Evaluación de la actividad del catalizador de deshidrogenación**

Las actividades de los catalizadores B, D y E de los Ejemplos 1 – 2 y el Ejemplo Comparativo 1 fueron evaluados. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación. Los resultados de la observación de las secciones cruzadas de los catalizadores B, D y E utilizando SEM se muestran en la Figura 2.

TABLA 2

	Catalizador B	Catalizador D	Catalizador E
Contenido CI (% en peso)	1.12	0.94	1.15
Volumen Mesoporo (cc/g)	0.47	0.32	0.58
Volumen Macroporo (cc/g)	0.23	0.25	-
Fuerza (N)	31	38	29
Densidad Activa Pt (% peso/m <sup>2</sup> )	0.0036	0.0048	0.0054
Densidad Total (g/cc)	0.63	0.70	0.59

Como es evidente a partir de la Tabla 2, los catalizadores B, D y E tuvieron macroporo bien desarrollado, fuerza alta, densidad activa de Pt alta por unidad de área, y densidad total alta. Mientras, el catalizador E tubo volumen de poro más pequeño que el catalizador B, y la estructura de poro alta no fue observada allí.

**Ejemplo de Prueba 2: Prueba de desempeño del catalizador de deshidrogenación**

Con el fin de evaluar el desempeño del catalizador de deshidrogenación de acuerdo con la presente invención, se llevo a cabo la siguiente prueba.

Un reactor de cuarzo que tiene un volumen de 7 ml fue empacado con 3.2 ml de cada uno de los catalizadores B, D de los Ejemplos 1 y 2 y el catalizador E, después de lo

cual una mezcla de gas de propano e hidrógeno fue alimentada allí de modo tal que se llevó a cabo la deshidrogenación. Como tal, la proporción de hidrógeno y propano fue establecida a 1:1, y la temperatura de reacción fue 620 °C bajo condiciones adiabáticas, la presión absoluta fue 1.5 atm, y el LHSV fue de 15 hr<sup>-1</sup>. Después de la reacción, la composición de gas fue analizada utilizando un cromatógrafo de gas (GC) conectado al reactor, y la conversión de propano y la selectividad para el propileno en el producto de reacción fue determinada.

Los resultados se muestran en la Figura 3.

Como se muestra en la Figura 3, el catalizador D de acuerdo con la presente invención que tiene dispersabilidad alta exhibió selectividad de reacción superior, y conversión de propano aumentada gracias a la densidad activa aumentada de platino. Las cantidades promedio de coque formado por 8 horas en los catalizadores B, D y E fue respectivamente 0.328%/hr, 0.251%/hr y 0.355%/hr.

**Ejemplo de Prueba 3: Prueba de desempeño del catalizador de deshidrogenación a diferentes LHSVs y densidades activas de Pt**

La deshidrogenación fue llevada a cabo de la misma forma que en el Ejemplo de Prueba 2, con la excepción que el LHSV fue mantenido a 10 hr<sup>-1</sup> y 20 hr<sup>-1</sup> usando el catalizador B. Después de la reacción, la composición de gas fue analizado usando el GC conectado al reactor, y la conversión de propano y cesión de propileno fueron determinados.

Los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación.

	Tiempo de Reacción							
	1 hr		5 hr		10 hr		20 hr	
LHSV	Conve rsión (% peso)	Rendim iento (%peso )	Conve rsión (% peso)	Rendim iento (%peso )	Conve rsión (% peso)	Rendim iento (%peso )	Conve rsión (% peso)	Rendim iento (%peso )
Cataliz ador E (15 hr <sup>-1</sup> )	31.8	30.4	29.6	28.3	28.2	27.0	26.6	25.4

1)								
Catalizador B (10 hr <sup>-1</sup> )	39.9	36.3	37.9	35.1	36.7	34.2	35.1	32.8
Catalizador B (20 hr <sup>-1</sup> )	36.4	34.2	34.2	32.5	32.4	30.9	30.3	29.0

Como es evidente a partir de la Tabla 3, el catalizador B de acuerdo con la presente invención tuvo una densidad activa de Pt de 0.0036 % en peso/m<sup>2</sup>, y el catalizador E tuvo una densidad activa de Pt de 0.0054% en peso/m<sup>2</sup> (Tabla 2). A pesar que la densidad activa de Pt del catalizador E es mayor, el catalizador E tuvo conversión de propano y cesión de propileno menores, y por lo tanto actividad baja. El rendimiento del catalizador E con la deshidrogenación a LHSV de 15 hr<sup>-1</sup> fue menor que el rendimiento del catalizador B con deshidrogenación a LHSV de 20 hr<sup>-1</sup>. Esto es considerado debido a que el catalizador de acuerdo con la presente invención incluye macroporos y así la actividad del mismo es mayor.

#### **Aplicabilidad Industrial**

De acuerdo con la presente invención, un catalizador de deshidrogenación tiene un tamaño de macroporo y una densidad activa alta de platino, y así altamente activo, tiene densidad activa alta por unidad de área de superficie catalítica, facilita la transferencia de material de los reactantes y productos, puede demorar la desactivación debida a la formación de coque, mantiene la actividad inicial constante después de ser regenerado gracias al desperdicio de coque, tiene fuerza alta y por lo tanto es resistente al impacto externo, y no se somete a los cambios estructurales debido al calor ni los cambios en las propiedades de los materiales activos.

### REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de deshidrogenación para uso en la deshidrogenación de un gas de hidrocarburo, que comprende platino, un metal asistente, un metal alcali o metal alcalino térreo, y un componente halógeno, los cuales están soportados en un portador, el portador tiene mesoporos de 5 – 100 nm y macroporos de 0.1 – 20  $\mu\text{m}$ , y una densidad activa de platino que es de 0.001 – 0.009 % en peso/ $\text{m}^2$ .
2. El catalizador de deshidrogenación de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo es un hidrocarburo lineal de  $\text{C}_2\text{-C}_5$  o etilbenzeno.
3. El catalizador de deshidrogenación de la reivindicación 1, que comprende con base en el peso total del catalizador, de 0.05 – 1.5/ en peso de platino, 0.05 – 2.0% en peso del metal asistente, 0.05 – 3.0% en peso del metal alcali o metal alcalino térreo, y 0.1 – 3.0% en peso del componente halógeno, los cuales están soportados en el portador.
4. El catalizador de deshidrogenación de la reivindicación 1, en donde el metal asistente es uno o más seleccionados del grupo que consiste de estaño, germanio, galio, indio, zinc, y manganeso.
5. El catalizador de deshidrogenación de la reivindicación 1, en donde el metal alcali o metal alcalino térreo es uno o más seleccionados del grupo que consiste de calcio, potasio, sodio, magnesio, litio, estroncio, bario, radio, y berilio.
6. El catalizador de deshidrogenación de la reivindicación 1, en donde el componente halógeno es uno o más seleccionados del grupo que consiste de clorina, fósforo, y fluorina.
7. El catalizador de deshidrogenación de la reivindicación 1, en donde el portador se selecciona del grupo que consiste de alúmina, sílice, y una mezcla de los mismos.
8. El catalizador de deshidrogenación de la reivindicación 7, en donde la alúmina tiene una cristalinidad teta de 90% o más.
9. El catalizador de deshidrogenación de la reivindicación 1, en donde el portador tiene un área de superficie específica de 50 – 170  $\text{m}^2/\text{g}$ .
10. El catalizador de deshidrogenación de la reivindicación 1, en donde el catalizador tiene una densidad total de 0.5 – 0.8 g/cc.

11. El catalizador de deshidrogenación de la reivindicación 1, en donde el catalizador tiene una fuerza de 15 – 70 N.

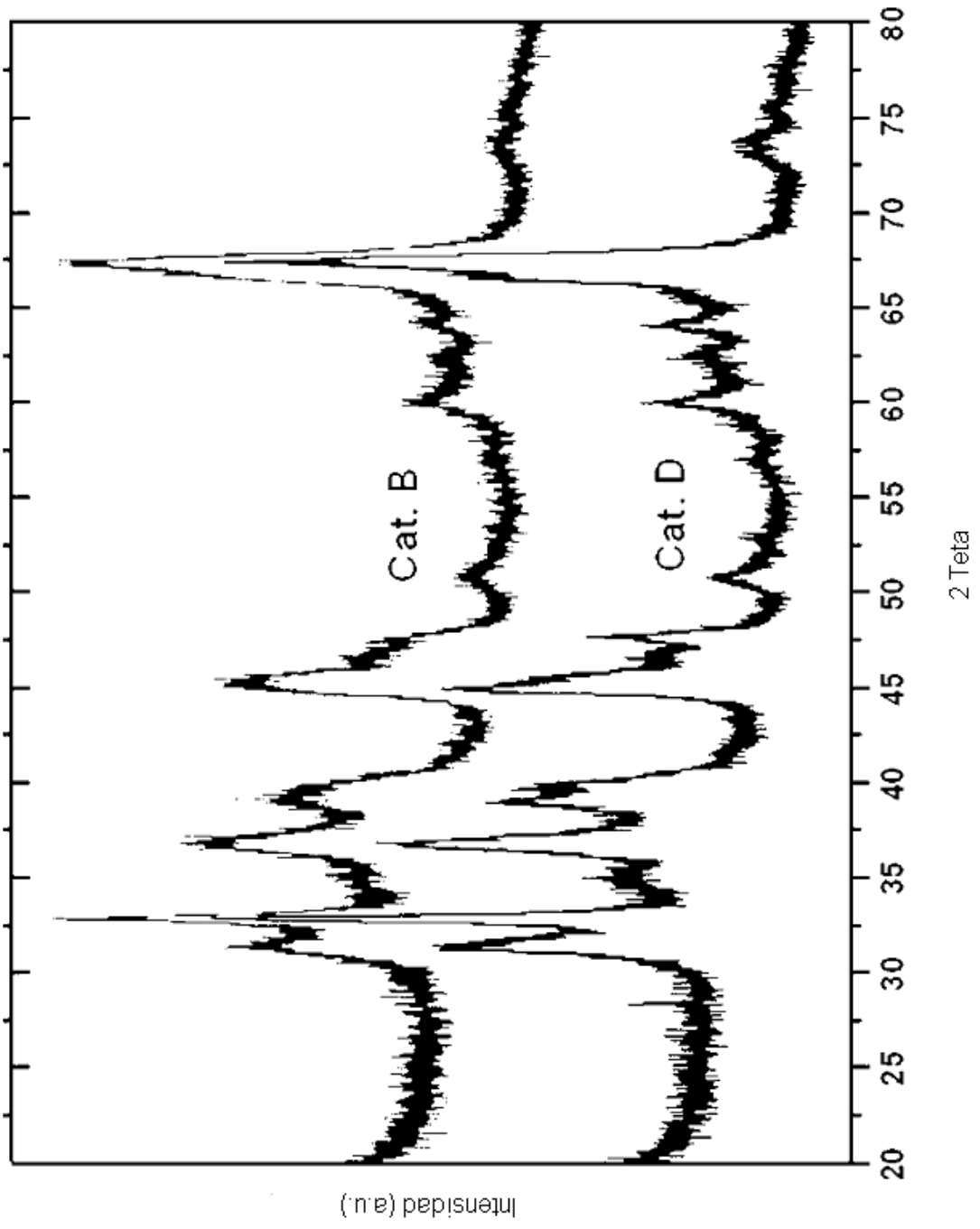
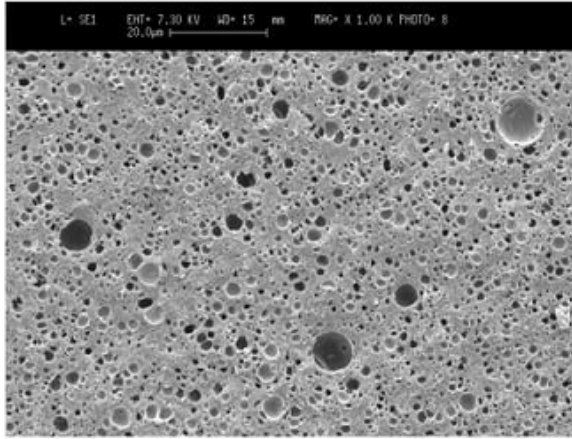


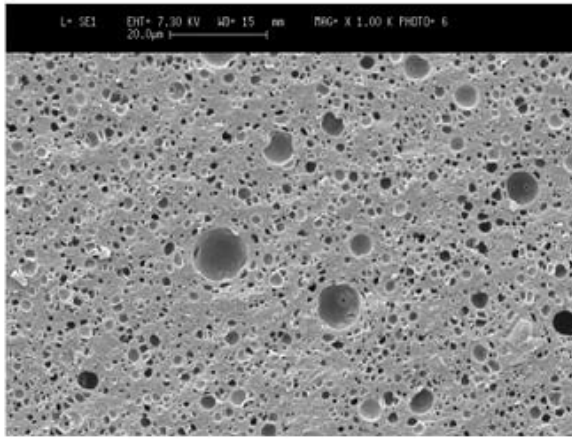
FIG. 1



Cat. B



Cat. D



Cat. E

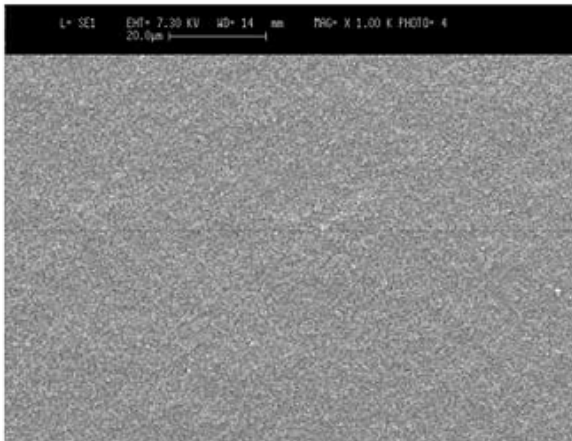


FIG. 2

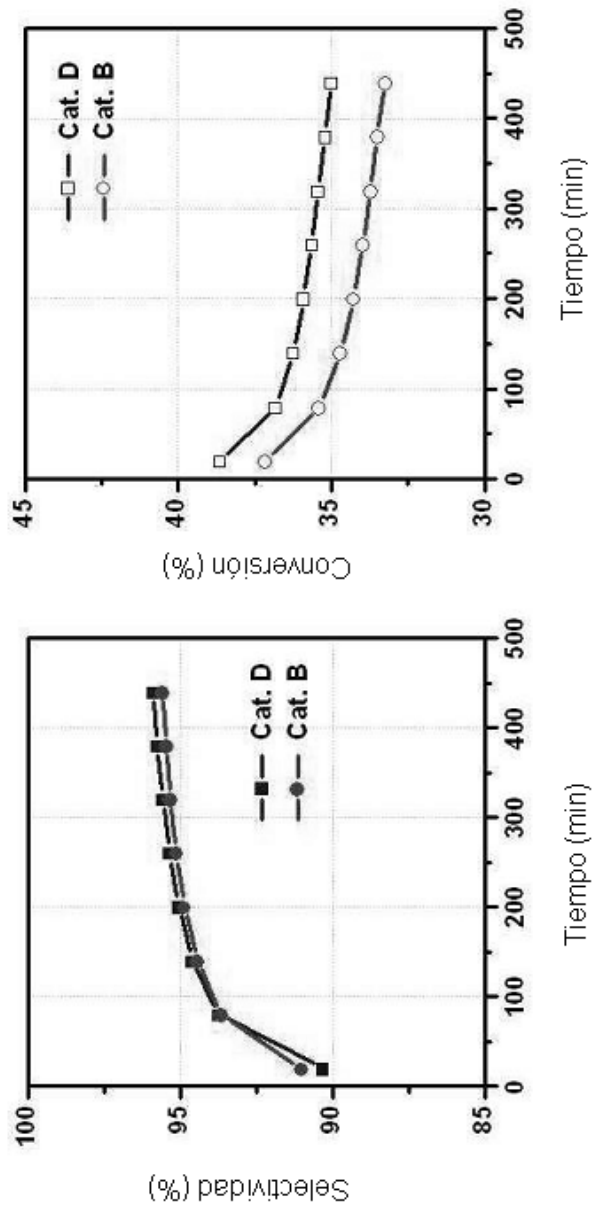


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201190044

②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.05.2009

③② Fecha de prioridad: **25-05-2009**

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2005033101 A1 (VOSCOBOYNIKOV) 10.02.2005, párrafos [0007],[0011],[0017],[0019],[0022-0023],[0028],[0030],[0033],[0039].	1-11
X	US 2008051618 A1 (KIM et al.) 28.02.2008, párrafos [0012],[0019],[0021],[0022],[0025],[0029].	1-11
X	US 2002022755 A1 (DONGARA et al.) 21.02.2002, resumen; ejemplo I-II; figura 1.	1-11
A	SONGOBO HE et al. "Dehydrogenation of long chain paraffins over supported Pt-Sn-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts: A study of the alumina support effect" Applied Catalysis A: General. 25.12.2008 [online] Vol. 356 páginas 88-98; apartado 2.1, Tabla 2.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
04.10.2012

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J23/42** (2006.01)

**B01J27/13** (2006.01)

**B01J35/10** (2006.01)

**B01J23/58** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.10.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-11	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-11	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2005033101 A1 (VOSCOBOYNIKOV)	10.02.2005
D02	US 2008051618 A1 (KIM et al.)	28.02.2008
D03	US 2002022755 A1 (DONGARA et al.)	21.02.2002

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un catalizador para la deshidrogenación de un gas hidrocarburo que comprende platino, un metal asistente ( Sn, Ge, Ga, In, Zn, etc.), un metal alcalino o alcalinotérreo Ca, K, Na, Mg, etc.) y un componente halógeno (Cl,Fl, P) los cuales soportados sobre alúmina o sílice.

El documento D01 describe un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos lineales C2-C6 que comprende platino (0.1%-2% en peso), un metal asistente (Sn, Ge, In, etc. en un 0.1%-5% en peso), un componente alcalino o alcalinotérreo (0.95% -1.1 % en peso) y un componente halógeno (0.1%-15% en peso). Dichos metales se encuentran soportados sobre alúmina que se trata térmicamente en un paso previo para conseguir una cristalinidad, fundamentalmente, teta y que presenta una superficie de 120m<sup>2</sup>/g y una densidad de 0.5g/cm<sup>3</sup> (párrafo [0007], [0011], [0017], [0019], [0022 - 0023], [0028], [0030], [0033], [0039]).

El documento D02 divulga un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos que comprende Pt en un 0.05%-2.5% en peso, Sn o In en un 0.1%-3.0%, K, Mg o Cs en un 0.5%-15.0% en peso, con un volumen de poros comprendido entre 0.4-1 cm<sup>3</sup>/g y un tamaño de poro comprendido entre 20nm-300nm. Dichos metales se encuentran soportados sobre alúmina con una cristalinidad teta que presenta un área superficial comprendida entre 25-150m<sup>2</sup>/g ([0012],[0019],[0021],[0022],[0025],[0029]).

En el documento D03 se describe un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos que comprende platino (1%-5%), indio (0.1%-6%), litio (0.1%-10%) y cloro (0.01%-10%) soportados sobre gamma alúmina con un área superficial comprendida entre 150 - 220 m<sup>2</sup>/g una distribución bimodal de poros (con tamaños comprendidos entre 0.5nm-100 nm) y una densidad total en el rango de 0.25 -0.4g/cm<sup>3</sup> (resumen, ejemplos I-II y Figura 1).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-11 son conocidas de los documentos D01-D03. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.