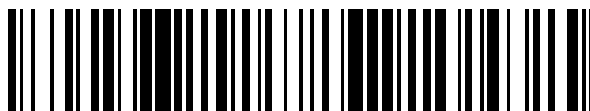


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 038**

51 Int. Cl.:

B01J 23/34 (2006.01)

B01J 23/656 (2006.01)

B01J 23/96 (2006.01)

C07C 5/333 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2002 E 02796748 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 1455935**

54 Título: **Composición catalítica para la deshidrogenación de hidrocarburos alquilaromáticos**

30 Prioridad:

20.12.2001 IT MI20010270

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

26.12.2013

73 Titular/es:

**SAIPEM S.P.A. (100.0%)
Via Martiri di Cefalonia, 67
20097 San Donato Milanese (Milano), IT**

72 Inventor/es:

**BARTOLINI, ANDREA;
SANFILIPPO, DOMENICO y
IEZZI, RODOLFO**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 436 038 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

Composición catalítica para la deshidrogenación de hidrocarburos alquilaromáticos

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición catalítica para la deshidrogenación de hidrocarburos alquilaromáticos.

[0002] Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición catalítica para la deshidrogenación de hidrocarburos alquilaromáticos, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte o de hidrocarburo.

10 **[0003]** Todavía más específicamente, la presente invención se refiere a una composición catalítica para la deshidrogenación de etilbenceno, opcionalmente diluido en un producto inerte o etano.

15 **[0004]** Se conocen procesos para la deshidrogenación de hidrocarburos alquilaromáticos. La patente U.S. 6.031.143, por ejemplo, describe un proceso para la deshidrogenación simultánea de etilbenceno y etano en presencia de un sistema catalítico que está compuesto por un portador inorgánico, tal como alúmina, en el cual se han impregnado varios metales con la finalidad de activar las reacciones químicas implicadas en el proceso.

20 **[0005]** En la patente europea 885.654 y en la solicitud de patente internacional WO 01/23336 se proporcionan otros ejemplos de procesos para la deshidrogenación de hidrocarburos alquilaromáticos.

25 **[0006]** En estos documentos, la deshidrogenación del hidrocarburo alquilaromático, en particular etilbenceno a estireno, se lleva a cabo en una unidad que está compuesta por un sistema de reactor/regenerador que funcionan, ambos, bajo condiciones de lecho fluido. En este tipo de sistema, la unidad de deshidrogenación comprende un primer reactor de deshidrogenación de lecho fluido y un segundo reactor de regeneración del catalizador que contiene coque. Este último se extrae en continuo desde la parte inferior del primer reactor, y se alimenta a la parte superior del segundo reactor, en donde se mantiene bajo condiciones de fluidez por medio de una mezcla de gas combustible, por ejemplo metano, y aire precalentado. De esta manera, el sólido desciende lentamente en contracorriente con el flujo gaseoso que sube, y, durante este lento descenso, se regenera a medida que los residuos carbonosos se queman. El paso del catalizador desde un reactor al otro queda garantizado por un gas portador tal como, por ejemplo, aire o nitrógeno.

30 **[0007]** Las condiciones óptimas de temperatura en el regenerador están comprendidas entre 500 y 700°C, y se mantienen como resultado de la oxidación catalítica de gas combustible (por ejemplo, metano). El sistema catalítico comprende por lo tanto metales activos en la reacción de deshidrogenación, tales como galio o cromo combinados con un metal alcalino tal como potasio, e igualmente en la oxidación catalítica de metano, tales como platino.

35 **[0008]** Tal como ocurre con frecuencia en sistemas catalíticos heterogéneos que contienen múltiples componentes activos, la actividad de los componentes individuales puede reducirse con tiempos diferentes. En el caso de la deshidrogenación, cuando se trabaja con el sistema de reactor/regenerador, la actividad catalítica del platino es considerablemente inferior a la de otros metales tales como galio o cromo. Este hecho tiene una cierta influencia sobre la economía de procesos de deshidrogenación, ya que la sustitución del catalizador de platino también implica la de los otros catalizadores metálicos, todavía activos, en la medida en la que todos están impregnados sobre el mismo portador.

40 **[0009]** El solicitante ha observado ahora que el manganeso, ya sea solo o combinado con el propio platino, si se impregna sobre un portador inorgánico tal como el descrito en la técnica conocida, junto con otros catalizadores de deshidrogenación, es no solamente activo en la oxidación catalítica de metano, sino que también tiene una duración comparable a la de metales activos en la deshidrogenación catalítica.

50 **[0010]** El objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a una composición catalítica para la deshidrogenación de hidrocarburos alquilaromáticos opcionalmente mezclados con etano, en un sistema de reactor/regenerador, que comprende:

- 55 a) un portador que está compuesto por alúmina en fase delta o en fase theta o en una mezcla de fases delta + theta, theta + alfa o delta + theta + alfa, modificado con sílice, y que tiene un área superficial menor que 150 m²/g, determinada con el método BET;
- b) entre un 0,1 y un 35% en peso de galio expresado como Ga₂O₃;
- c) entre un 0,01 y un 5% en peso de manganeso expresado como Mn₂O₃;
- 60 d) entre 0 y 100 ppm en peso de platino;
- e) entre un 0,05 y un 4% en peso de un óxido de un metal alcalino o alcalinotérreo;

calculándose los porcentajes con respecto al total de la composición.

[0011] Según una realización preferida de la presente invención, la composición catalítica para la deshidrogenación de hidrocarburos alquilaromáticos opcionalmente mezclados con etano, en un sistema de reactor/regenerador, comprende:

- 5 a) un portador que está compuesto por alúmina en fase delta o en fase theta o en una mezcla de fases delta + theta, theta + alfa o delta + theta + alfa, modificado con sílice, y que tiene un área superficial menor que 150 m²/g, determinada con el método BET;
- b) entre un 0,2 y un 3,8% en peso de Ga₂O₃;
- c) entre un 0,15 y un 1,5% en peso de manganeso expresado como Mn₂O₃;
- 10 d) entre 5 y 90 ppm en peso de platino;
- e) entre un 0,1 y un 3% en peso de un óxido de un metal alcalino o alcalinotérreo;

calculándose los porcentajes con respecto al total de la composición.

[0012] El proceso para preparar el sistema catalítico antes descrito se puede llevar a cabo sustancialmente por medio de las siguientes etapas:

- preparar una o más soluciones de los componentes a sustentar;
- dispersar las soluciones sobre el portador de alúmina modificado con sílice;
- secar el portador impregnado; y
- 20 - calcinar el portador secado a una temperatura comprendida entre 500 y 900°C;
- opcionalmente repetir las etapas anteriores una o dos veces.

[0013] En la preparación de los catalizadores objeto de la presente invención, el portador de alúmina modificado está en forma de partículas clasificadas como pertenecientes al Grupo A según Geldart (*Gas Fluidization Technology*, D. Geldart, John Wiley & Sons).

[0014] La dispersión de los componentes del catalizador sobre el portador se puede llevar a cabo de acuerdo con las técnicas convencionales, tales como impregnación, intercambio iónico, "deposición de vapor" o adsorción superficial. Preferentemente se usa la técnica de impregnación por humedad incipiente.

[0015] El catalizador, objeto de la presente invención, también ha demostrado ser sorprendentemente eficaz en forma de mezcla mecánica de los respectivos componentes metálicos activos sustentados. Se da a conocer también una composición catalítica para la deshidrogenación de hidrocarburos alquilaromáticos opcionalmente mezclados con etano, en un sistema de reactor/regenerador, que comprende una mezcla mecánica de:

- 35 i) entre un 70 y un 99,5% en peso, preferentemente entre un 80 y un 95%, de una primera fase activa compuesta esencialmente por un portador sólido basado en alúmina en fase delta o en fase theta o en una mezcla de fases delta + theta, theta + alfa o delta + theta + alfa, modificado con sílice, y que tiene un área superficial menor que 150 m²/g, determinada con el método BET, galio, expresado como Ga₂O₃, y un óxido de un metal alcalino o alcalinotérreo sustentados sobre alúmina, en cantidades, calculadas con respecto al total, comprendidas entre un 0,1 y un 35% en peso y entre un 0,05 y un 4% en peso, respectivamente;
- 40 ii) entre un 0,5 y un 30% en peso, preferentemente entre un 5 y un 20%, de una segunda fase activa compuesta esencialmente por un portador sólido basado en alúmina en fase delta o en fase theta o en una mezcla de fases delta + theta, theta + alfa o delta + theta + alfa, modificado con sílice, y que tiene un área superficial menor que 150 m²/g, determinada con el método BET, modificado con manganeso, expresado como Mn₂O₃, platino y un óxido de un metal alcalino o alcalinotérreo sustentados sobre alúmina, en cantidades, calculadas con respecto al total, comprendidas entre un 0,1 y un 10% en peso, entre 0 y 1.000 ppm en peso, y entre un 0,025 y un 3,95% en peso, respectivamente.

50 **[0016]** La mezcla mecánica catalítica preferida es aquella en la cual la cantidad de galio está comprendida entre un 0,2 y un 3,8% en peso, la cantidad de manganeso está comprendida entre un 0,15 y un 1,5% en peso, la cantidad de platino está comprendida entre 5 y 50 ppm en peso y la cantidad total de óxido de metal alcalino o alcalinotérreo está comprendida entre un 0,1 y un 3% en peso.

55 **[0017]** También se da a conocer una composición catalítica para la deshidrogenación de hidrocarburos alquilaromáticos opcionalmente mezclados con etano, en un sistema de reactor/regenerador, que comprende una mezcla mecánica de:

- 60 i) entre un 70 y un 99,5% en peso, preferentemente entre un 80 y un 95%, de una primera fase activa compuesta esencialmente por un portador sólido basado en alúmina en fase delta o en fase theta o en una mezcla de fases delta + theta, theta + alfa o delta + theta + alfa, modificado con sílice, y que tiene un área superficial menor que 150 m²/g, determinada con el método BET, galio, expresado como Ga₂O₃, y un óxido de un metal alcalino o alcalinotérreo sustentados sobre alúmina, en cantidades, calculadas con respecto al total, comprendidas entre un 0,1 y un 35% en peso y entre un 0,025 y un 2% en peso, respectivamente;

ii) entre un 0 y un 30% en peso, preferentemente entre un 5 y un 20%, de una segunda fase activa compuesta esencialmente por un portador sólido basado en alúmina en fase delta o en fase theta o en una mezcla de fases delta + theta, theta + alfa o delta + theta + alfa, modificado con sílice, y que tiene un área superficial menor que 150 m²/g, determinada con el método BET, manganeso, expresado como Mn₂O₃, y un óxido de un metal alcalino o alcalinotérreo sustentados sobre alúmina, en cantidades, calculadas con respecto al total, comprendidas entre un 0,1 y un 10% en peso y entre un 0,025 y un 3,95% en peso, respectivamente;

iii) entre un 0 y un 30% en peso, preferentemente entre un 5 y un 20%, de una tercera fase activa compuesta esencialmente por un portador sólido basado en alúmina en fase delta o en fase theta o en una mezcla de fases delta + theta, theta + alfa o delta + theta + alfa, modificado con sílice, y que tiene un área superficial menor que 150 m²/g, determinada con el método BET, platino, y un óxido de un metal alcalino o alcalinotérreo sustentados sobre alúmina, en cantidades, calculadas con respecto al total, comprendidas entre 5 y 1.000 ppm en peso y entre un 0,025 y un 3,95% en peso, respectivamente.

[0018] En esta segunda mezcla mecánica catalítica, la cantidad de galio puede estar comprendida entre un 0,2 y un 3,8% en peso, la cantidad de manganeso puede estar comprendida entre un 0,15 y un 1,5% en peso, la cantidad de platino entre 5 y 50 ppm en peso y la cantidad total de óxido de metal alcalino o alcalinotérreo está comprendida entre un 0,1 y un 3% en peso.

[0019] En la composición catalítica, objeto de la presente invención, ya esté compuesta por un único portador sobre el cual se impregnan los metales activos o por varios portadores impregnados por separado y a continuación mezclados mecánicamente, el portador de alúmina está modificado con entre un 0,08 y un 5% en peso de sílice, mientras que el metal alcalino o alcalinotérreo preferido es potasio o magnesio.

[0020] También en el caso de una composición catalítica que está compuesta por una mezcla mecánica de portadores impregnados por separado con metales activos, la alúmina se usa en forma de partículas que son tales que se clasifican como pertenecientes al grupo A según Geldart (*Gas Fluidization Technology*, D. Geldart, John Wiley & Sons).

[0021] El sistema catalítico, objeto de la presente invención, ya sea como una única fase activa o como una mezcla mecánica de varias fases activas, se puede usar en un proceso para la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos alquilaromáticos opcionalmente mezclados con etano, en un sistema de reactor/regenerador, que comprende:

A) deshidrogenar la corriente de hidrocarburo, opcionalmente mezclada con un gas inerte, en un reactor de lecho fluido en presencia de una composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones, a una temperatura comprendida entre 400 y 650°C, a una presión total comprendida entre 0,1 y 3 ata y con una GHSV (Velocidad Espacial del Gas por Hora) comprendida entre 50 y 10.000 NI/h·I_{cat.}; y

B) regenerar y calentar el catalizador, por medio de combustión catalítica, en un regenerador de lecho fluido a una temperatura superior a 500°C.

[0022] El hidrocarburo alquilaromático preferido es generalmente etilbenceno.

[0023] Como gas inerte se puede usar nitrógeno, metano, hidrógeno, dióxido de carbono y gases nobles, preferentemente nitrógeno y metano, con una relación de volumen de gas inerte/corriente de hidrocarburo comprendida entre 1 y 10, preferentemente entre 2 y 6.

[0024] En el sistema de reactor/regenerador, el catalizador en un estado fluidificado circula continuamente entre los dos aparatos, permitiendo que el proceso se lleve a cabo en continuo.

[0025] El calor necesario para la deshidrogenación es suministrado por el catalizador regenerado, que llega al reactor a una temperatura mayor que la temperatura de reacción. El catalizador se mantiene en un estado fluidificado en el reactor mediante la mezcla de reactivos, incluyendo el gas inerte opcional.

[0026] El gas que ha reaccionado, después de pasar a través de un sistema de ciclones u otro sistema de separación de los polvos, sale del reactor por arriba. El gas se puede enviar posteriormente a un intercambiador de calor para el precalentamiento de la alimentación y a continuación a la sección de separación, en donde los productos de deshidrogenación se separan de la carga que no ha reaccionado, la cual se recicla. Los subproductos de reacción se pueden usar como gas combustible en el regenerador.

[0027] En el reactor de deshidrogenación, el catalizador en un estado fluidificado se mueve en contracorriente con respecto a la fase gaseosa. Entra en el lecho catalítico por arriba, y sale del reactor por abajo, pasando por acción de la gravedad a una zona de desorción de manera que el gas desplazado, desorbido, vuelve a entrar en el reactor, evitando la pérdida de reactivos o productos.

[0028] En el reactor de lecho fluido, la reacción de deshidrogenación de la etapa (A) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 450 y 650°C, a presión atmosférica o un valor ligeramente mayor, con una GHSV comprendida entre

100 y 1.000 NI/h·I_{cat.}, preferentemente entre 150 y 400 NI/h·I_{cat.}, y con tiempos de residencia del catalizador comprendidos entre 5 y 30 minutos, preferentemente entre 10 y 15 minutos.

5 **[0029]** Dentro del reactor de deshidrogenación pueden disponerse horizontalmente dispositivos internos apropiados, tales como rejillas o barras cilíndricas, con capacidad de evitar el re-mezclado del gas y el catalizador, de manera que la corriente de gas dentro del reactor se aproxime a un flujo de pistón. El uso de estos dispositivos internos permite maximizar la conversión y la selectividad de los hidrocarburos.

10 **[0030]** El catalizador se envía posteriormente al regenerador por acción de la gravedad o a través de un sistema de transporte neumático que está compuesto por:

- una línea de transporte con por lo menos un área en la cual el catalizador se mueve en sentido descendente, opcionalmente con una alimentación de gas (nitrógeno o metano); y
- 15 - un área en la cual el catalizador se mueve en sentido ascendente, hasta que llega al lecho del regenerador, por la introducción de gas.

20 **[0031]** La regeneración del catalizador se lleva a cabo por la combustión de los residuos carbonosos con aire u oxígeno, mientras que su calentamiento se efectúa por combustión catalítica, usando metano, un gas combustible o subproductos de la reacción de deshidrogenación, hasta una temperatura mayor que el valor de reacción máximo.

[0032] El movimiento del gas y el sólido tiene lugar en contracorriente también en el regenerador. Aire, oxígeno o aire diluido en nitrógeno se carga en el lecho catalítico, mientras que el gas combustible se carga a diferentes alturas a lo largo del lecho.

25 **[0033]** El gas que sale del regenerador, que está compuesto esencialmente por nitrógeno y productos de combustión, pasa a través de un sistema de ciclones, u otro sistema, situado en la parte superior del aparato, para separar los polvos arrastrados.

30 **[0034]** La regeneración del catalizador en la etapa (B) se efectúa a una temperatura mayor con respecto a la temperatura de deshidrogenación, a presión atmosférica o un valor ligeramente superior, una GHSV comprendida entre 100 y 1.000 NI/h·I_{cat.} y con un tiempo de residencia del catalizador comprendido entre 5 y 120 minutos. En particular, la temperatura de regeneración está comprendida entre 500 y 700°C, y el tiempo de residencia está comprendido entre 20 y 40 minutos.

35 **[0035]** El catalizador regenerado y calentado es transportado al reactor por medio de un sistema neumático análogo al descrito para el transporte desde el reactor al regenerador.

40 **[0036]** El proceso de deshidrogenación, objeto de la presente invención, es particularmente adecuado para la deshidrogenación simultánea de etano y etilbenceno. En este caso, en la etapa de deshidrogenación (A), una mezcla de etilbenceno-etano se alimenta al reactor, obteniendo la deshidrogenación simultánea de los mismos para proporcionar estireno y etileno. A continuación, el estireno se separa, y el etileno, junto con una corriente de benceno, se alimenta a una unidad de alquilación para producir etilbenceno.

45 **[0037]** Algunos ejemplos ilustrativos y no limitativos se proporcionan para entender mejor la presente invención y para su realización.

[0038] Las pruebas de combustión catalítica de los siguientes ejemplos se llevan a cabo en un reactor de lecho fluido de cuarzo, con septos porosos también realizados con cuarzo, calentado por medio de resistencias eléctricas externas.

50 **[0039]** El combustible (metano) y el agente auxiliar de combustión (aire) llegan al lecho catalítico desde dos distribuidores diferentes, ambos en la base de lecho catalítico, con el fin de evitar cualquier contacto antes de entrar en el propio lecho catalítico. La composición total de la alimentación es de un 3% en volumen de metano, estando compuesto el resto por aire.

55 **[0040]** El efluente del reactor se enfría a temperatura ambiente y el agua condensada se separa del componente gaseoso, que se recoge en una bolsa de muestreo multicapa.

[0041] El contenido de la bolsa se analiza finalmente por medio de cromatografía de gases, para determinar el contenido de CO, CO₂, CH₄, O₂ y N₂.

60 **[0042]** La conversión de metano se calcula finalmente de la manera siguiente:

$$\text{Conv. CH}_4 = 1 - (\% \text{CH}_4 / (\% \text{CH}_4 + \% \text{CO} + \% \text{CO}_2))$$

en donde:

%CH₄ = concentración de metano (% Vol.) en la muestra recogida;

%CO = concentración de monóxido de carbono (% Vol.) en la muestra recogida;

%CO₂ = concentración de dióxido de carbono (% Vol.) en la muestra recogida.

[0043] Las pruebas de deshidrogenación catalítica se llevan a cabo con equipos y procedimientos análogos a los descritos en la patente europea 905.112.

Ejemplo 1 (comparativo) - portador no promovido

[0044] Se prepara una pseudobohemita microesferoidal a la cual se ha adicionado sílice (1,2% en peso), con un diámetro de partícula comprendido entre 5 y 300 µm, mediante el secado por atomización de un sol de hidrato de alúmina y sílice Ludox.

[0045] Una muestra de la pseudobohemita se calcina a 450°C durante 1 hora, y a continuación a 1.140°C durante 4 horas en una corriente de aire saturado con vapor. El producto obtenido tiene una superficie específica de 74 m²/g, una porosidad de 0,23 cc/g y está compuesto por alúminas de transición delta, theta y alfa.

[0046] Una alícuota de este material se somete a ensayo en una prueba de combustión catalítica. Los resultados se indican en la Tabla 1, a partir de los cuales se puede deducir que el rendimiento catalítico es insatisfactorio.

Ejemplo 2 (referencia) - Catalizador basado en Galio solo, sin promotores

[0047] 150 g de alúmina microesferoidal preparada tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 se impregnan, por medio del procedimiento de "humedad incipiente", con 35 ml de una solución acuosa que contiene 24,5 g de una solución de Ga(NO₃)₃ (10,71% en peso de Ga) y 14,3 g de una solución de KNO₃ (6,445% en peso de K), estando compuesto el resto por agua desionizada.

[0048] El producto impregnado se mantiene a temperatura ambiente durante 4 horas, y posteriormente se seca a 120°C durante 24 horas. El producto secado se calcina a continuación, en una corriente de aire seco, a 750°C y se mantiene a esta temperatura durante 4 horas.

[0049] La composición en peso del catalizador es: 2,3% de Ga₂O₃, 0,7% de K₂O, 1,6% de SiO₂, y Al₂O₃ el complemento hasta 100.

[0050] Los rendimientos catalíticos en la combustión catalítica de metano, efectuada tal como se ha descrito antes, se indican en la tabla 1, a partir de la cual se puede deducir que la adición de galio al portador hace evolucionar los rendimientos en la combustión catalítica.

Ejemplo 2B

[0051] El catalizador del Ejemplo 2, después de una semana de envejecimiento en ciclos de deshidrogenación, se somete a prueba de nuevo en la combustión catalítica de metano, bajo las mismas condiciones de trabajo antes descritas.

[0052] Los resultados, indicados en la Tabla 1, muestran una caída muy limitada en los rendimientos.

Ejemplo 3A - Catalizador basado en Galio promovido con platino

[0053] 150 g de alúmina microesferoidal preparada tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 se impregnan, por medio del procedimiento de "humedad incipiente", con 35 ml de una solución acuosa que contiene 24,5 g de una solución de Ga(NO₃)₃ (10,71% en peso de Ga), 14,3 g de una solución de KNO₃ (6,445% en peso de K), 1,07 g de una solución de Pt(NO₃)₂ al 1,45% de Pt, estando compuesto el resto por agua desionizada.

[0054] El producto impregnado se seca y se calcina tal como en el ejemplo anterior.

[0055] La composición en peso del catalizador es: 2,3% de Ga₂O₃, 0,7% de K₂O, 100 ppm de Pt, 1,6% de SiO₂, Al₂O₃ el complemento hasta 100.

[0056] Los rendimientos catalíticos en la combustión catalítica de metano, efectuada tal como se ha descrito antes, se indican en la Tabla 1.

[0057] Se puede observar una mejora significativa de los rendimientos catalíticos, debido a la presencia de platino.

Ejemplo 3B

5 [0058] La misma formulación del Ejemplo 3A, al final de la prueba de combustión catalítica, se somete a prueba en la deshidrogenación de una corriente de etilbenceno y etano para proporcionar estireno y etileno. La Tabla 2 indica los resultados de los rendimientos catalíticos.

Ejemplo 3C

10 [0059] El catalizador del Ejemplo 3B, después de una semana de envejecimiento en ciclos de deshidrogenación, se somete a prueba de nuevo en la combustión catalítica de metano, bajo las mismas condiciones de trabajo antes descritas.

15 [0060] Los resultados, indicados en la Tabla 1, muestran que el componente de platino pierde su capacidad de promover la combustión durante un periodo de tiempo.

Ejemplo 4A (manganeso)

20 [0061] 150 g de alúmina microesferoidal preparada tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 se impregnan, tal como anteriormente, con una solución compuesta por 24,5 g de una solución de Ga (NO₃)₃ (10,71% en peso de Ga), 14,3 g de una solución de KNO₃ (6,445% de K), 1,61 g de una solución de Mn(NO₃)₃ al 14,45% de Mn, estando compuesto el resto por agua desionizada.

25 [0062] El producto impregnado se seca y se calcina como en el ejemplo anterior.

[0063] La composición en peso del catalizador es: 2,3% de Ga₂O₃, 0,7% de K₂O, 0,2% de Mn (como Mn₂O₃), 1,6% de SiO₂, Al₂O₃ el complemento hasta 100.

30 [0064] Los rendimientos catalíticos en la combustión catalítica de metano, efectuada tal como se ha descrito antes, se indican en la Tabla 1. Los resultados indican que el manganeso, como el platino, también actúa como promotor de la combustión.

Ejemplo 4B

35 [0065] La misma formulación del Ejemplo 4, al final de la prueba de combustión catalítica, se somete a prueba en la deshidrogenación de una corriente de etilbenceno y etano para proporcionar estireno y etileno. La Tabla 2 indica los resultados de los rendimientos catalíticos.

Ejemplo 4C

40 [0066] El catalizador del Ejemplo 4B, después de una semana de envejecimiento en ciclos de deshidrogenación, se somete a prueba de nuevo en la combustión catalítica de metano, bajo las mismas condiciones de trabajo que el Ejemplo 4.

45 [0067] Los resultados, indicados en la Tabla 1, muestran que el componente de manganeso tiene una mejor estabilidad en su actividad como promotor de la combustión, durante un periodo de tiempo.

Ejemplo 5 (Manganeso y platino)

50 [0068] 150 g de alúmina microesferoidal preparada tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 se impregnan con una solución compuesta por 24,09 g de una solución de Ga(NO₃)₃ (10,93% de Ga), 14,4 g de una solución de KNO₃ (6,445% de K), 5,33 g de una solución de Mn(NO₃)₃ al 4,37% de Mn, y 1,07 g de una solución de Pt (NO₃)₂ al 1,45% de Pt.

55 [0069] El producto impregnado se seca y se calcina como en el ejemplo anterior.

[0070] La composición en peso del catalizador es: 2,3% de Ga₂O₃, 0,7% de K₂O, 100 ppm de Pt, 0,2% de Mn (como Mn₂O₃), 1,6% de SiO₂, y Al₂O₃ el complemento hasta 100.

60 [0071] La formulación se somete a prueba en la reacción de combustión catalítica, proporcionando los resultados indicados en la Tabla 1. Se puede deducir que la combinación de platino/manganeso también es activa en combustión catalítica.

Ejemplo 6 (Mezcla compuesta)

5 [0072] 100 g de alúmina microesferoidal, preparada tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se impregnan con 24 cc de una solución acuosa que contiene 10,11 g de una solución de KNO_3 (6,445% de K) y 25,57 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. El producto impregnado se trata a continuación tal como se ha descrito en el Ejemplo 2.

[0073] La composición en peso del catalizador es: 0,8% de K_2O , 7,8% de Mn (como Mn_2O_3), 1,5% de SiO_2 , y Al_2O_3 el complemento hasta 100.

10 [0074] 3,5 g de esta formulación se adicionan a 122 g de la formulación del Ejemplo 2. La mezcla compuesta tiene una composición similar a la del Ejemplo 4, es decir, 2,2% de Ga_2O_3 , 0,2% de Mn (como Mn_2O_3), 0,72% de K_2O , estando compuesto el resto por el portador.

15 [0075] Esta mezcla se somete a prueba en la combustión catalítica de metano, y los resultados se indican en la Tabla 1.

[0076] Se puede deducir que la adición de manganeso, en forma tanto de producto co-impregnado como de una mezcla compuesta mejora la combustión catalítica.

Ejemplo 7 (comparativo) - Muestra con un alto contenido de platino

20 [0077] 150 g de alúmina microesferoidal preparada según se ha descrito en el Ejemplo 1 se impregnan como anteriormente con una solución compuesta por 24,09 g de una solución de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (10,93% de Ga), 14,3 g de una solución de KNO_3 (6,445% de K), 10,7 g de una solución de $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ al 1,45% de Pt y 1,6 g de una solución de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ al 14,45% de Mn.

25 [0078] El producto impregnado se seca y se calcina como en el ejemplo anterior.

[0079] La composición en peso del catalizador es: 2,3% de Ga_2O_3 , 0,7% de K_2O , 1.000 ppm de Pt, 0,2% de Mn (como Mn_2O_3), 1,6% de SiO_2 , y Al_2O_3 el complemento hasta 100.

30 [0080] La formulación sometida a prueba en la deshidrogenación de una mezcla de etilbenceno/etano proporciona los resultados indicados en la Tabla 2. Se puede deducir que incluso si el alto contenido de platino puede, por un lado, promover adicionalmente la combustión catalítica, por otro lado, reduce los rendimientos durante la deshidrogenación.

Ejemplo 8 (prueba con una composición variable)

35 [0081] 150 g de alúmina microesferoidal preparada según se ha descrito en el Ejemplo 1 se impregnan como anteriormente con una solución compuesta por 10,228 g de Ga (NO_3)₃ · H₂O (25,8% de Ga), 2,445 g de KNO_3 , 2,123 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,031 g de Pt (HCO_3)₂ (NH_3)₄, estando compuesto el resto por agua desionizada.

40 [0082] El producto impregnado se seca y se calcina como en el ejemplo anterior.

[0083] La composición en peso del catalizador es: 2,3% de Ga_2O_3 , 0,7% de K_2O , 70 ppm de Pt, 0,4% de Mn (como Mn_2O_3), 1,6% de SiO_2 , Al_2O_3 el complemento hasta 100.

45 [0084] La formulación se somete a prueba en la reacción de combustión catalítica, y proporciona los resultados indicados en la Tabla 1. Se puede deducir que el incremento del contenido de manganeso ha conseguido que mejoren adicionalmente las propiedades catalíticas en la combustión catalítica.

Ejemplo 8B

[0085] La misma formulación que en el Ejemplo 8A se somete a prueba en la deshidrogenación de etilbenceno en presencia de etano. Los resultados se indican en la Tabla 2.

Ejemplo 8C

[0086] La misma formulación que en el Ejemplo 8A se somete a prueba en la deshidrogenación de etilbenceno en presencia de nitrógeno. Los resultados se indican en la Tabla 2.

Ejemplo 8D

60 [0087] La misma formulación que en el Ejemplo 8A, después de un tiempo de ejecución total de 450 horas en deshidrogenación, se somete a prueba de nuevo en la combustión catalítica de metano, bajo las mismas condiciones de

trabajo que el Ejemplo 8A. Los resultados, indicados en la Tabla 1, confirman la estabilidad de la formulación durante un periodo de tiempo.

5

Tabla 1

EJEMPLO	Tiempo de reacción (°C)	GHSV (NI/lcat/h)		
		200	400	600
1	620	69,7	48,5	39,7
	640	84,5	61,8	50,9
	650	88,8	67,3	57,0
2A	620	91,9	76,0	65,6
	640	95,8	84,2	74,8
	650	97,9	87,9	79,7
2B	620	90,8	73,4	62,7
	640	95,4	83,6	74,0
	650	97,2	87,2	78,7
3A	640	98,9	91,7	81,5
	670	99,9	97,5	90,4
3C	620	91,2	71,9	59,3
	640	95,7	84,3	73,9
	650	97,2	87,3	77,9
4A	620	98,5	87,1	78,4
	640	99,3	92,5	85,5
	650	99,5	94,6	88,9
4C	620	97,4	83,1	72,9
	640	99,2	90,4	82,7
	650	99,0	93,5	86,6
	670	99,9		
5	620	98,7	90,2	81,9
	650	99,7	97,2	92,7
6	620	93,6	80,3	70,0
	640	97,9	88,0	81,3
	650	99,0	91,7	84,7
8A	600	97,6	89,1	90,8
	620	99,4	95,6	
8D	600	97,8	89,2	81,5
	620	99,7	94,8	90,1
	650		99,0	

Tabla 2

Ej.	Alimentación (V%)			Pres. (ata)	T reacción (°C)	GHSV (NI/lcat/h)	HOS	Conv. (%)		Select. (M%) STY
	EB	N ₂	C ₂ H ₆					EB	C ₂ H ₆	
3B	15	-	85	1,02	590	500	110	45,5	7,2	91,1
4B	15	-	85	1,02	590	400	119	49,1	6,9	92,6
7	20	-	80	1,02	590	400	22	39,5	4,1	93,3
7	15	-	85	1,02	590	400	45	41,1	4,3	93,5
8B	15	-	85	1,02	590	400	53	48,5	6,8	88,3
8C	15	85	-	1,02	590	400	222	53,8	-	90,6

REIVINDICACIONES

1. Composición catalítica para la deshidrogenación de hidrocarburos alquilaromáticos opcionalmente mezclados con etano, que comprende

- 5 a) un portador que está compuesto por alúmina en fase delta o en fase theta o en una mezcla de fases delta + theta, theta + alfa o delta + theta + alfa, modificado con sílice, y que tiene un área superficial menor que 150 m²/g, determinada con el método BET;
- b) entre un 0,1 y un 35% en peso de galio expresado como Ga₂O₃;
- 10 c) entre un 0,01 y un 5% en peso de manganeso expresado como Mn₂O₃;
- d) entre 0 y 100 ppm en peso de platino;
- e) entre un 0,05 y un 4% en peso de un óxido de un metal alcalino o alcalinotérreo;

calculándose los porcentajes con respecto al total de la composición.

15 2. Composición catalítica según la reivindicación 1, que comprende:

- a) un portador que está compuesto por alúmina en fase delta o en fase theta o en una mezcla de fases delta + theta, theta + alfa o delta + theta + alfa, modificado con sílice, y que tiene un área superficial menor que 150 m²/g;
- 20 b) entre un 0,2 y un 3,8% en peso de Ga₂O₃;
- c) entre un 0,15 y un 1,5% en peso de manganeso expresado como Mn₂O₃;
- d) entre 5 y 90 ppm en peso de platino;
- e) entre un 0,1 y un 3% en peso de un óxido de un metal alcalino o alcalinotérreo;

calculándose los porcentajes con respecto al total de la composición.

25 3. Composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el portador de aluminio está modificado con entre un 0,08 y un 5% en peso de sílice.

30 4. Composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el metal alcalino o alcalinotérreo es potasio o magnesio.

5. Proceso para la preparación de la composición catalítica según la reivindicación 1 ó 2, que comprende:

- 35 - preparar una o más soluciones de los componentes a sustentar;
- dispersar las soluciones sobre el portador de alúmina modificado con sílice;
- secar el portador impregnado; y
- calcinar el portador secado a una temperatura comprendida entre 500 y 900°C;
- opcionalmente repetir las etapas anteriores una o dos veces.

40 6. Proceso para la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos alquilaromáticos opcionalmente mezclados con etano, que comprende:

- 45 A) deshidrogenar la corriente de hidrocarburo, opcionalmente mezclada con un gas inerte, en un reactor de lecho fluido en presencia de una composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, a una temperatura comprendida entre 400 y 650°C, a una presión total comprendida entre 0,1 y 3 ata y con una GHSV (Velocidad Espacial del Gas por Hora) comprendida entre 50 y 10.000 NI/h · l_{cat.}; y
- B) regenerar y calentar el catalizador, por medio de combustión catalítica, en un regenerador de lecho fluido a una temperatura superior a 500°C.

50 7. Proceso según la reivindicación 6, en el que el hidrocarburo alquilaromático es etilbenceno.

8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, en el que el gas inerte se selecciona de nitrógeno, metano, hidrógeno, dióxido de carbono y gases nobles.

55 9. Proceso según la reivindicación 8, en el que el gas inerte se selecciona de nitrógeno y metano.

10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que la relación de volumen gas inerte/corriente de hidrocarburo está comprendida entre 1 y 10.

60 11. Proceso según la reivindicación 10, en el que la relación está comprendida entre 2 y 6.

12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que la reacción de deshidrogenación de la etapa (A) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 450 y 650°C, a presión atmosférica o un valor ligeramente mayor,

a una GHSV comprendida entre 100 y 1.000 $\text{NI/h}\cdot\text{l}_{\text{cat.}}$, y con tiempos de residencia del catalizador comprendidos entre 5 y 30 minutos.

5 13. Proceso según la reivindicación 12, en el que la GHSV está comprendida entre 150 y 400 $\text{NI/h}\cdot\text{l}_{\text{cat.}}$, y los tiempos de residencia del catalizador están comprendidos entre 10 y 15 minutos.

10 14. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, en el que la regeneración del catalizador se efectúa con aire, oxígeno o aire diluido en nitrógeno, mientras que su calentamiento se efectúa usando metano, un gas combustible o subproductos de la reacción de deshidrogenación, trabajando a una temperatura superior con respecto a la temperatura de deshidrogenación, a presión atmosférica o un valor ligeramente mayor, una GHSV comprendida entre 100 y 1.000 $\text{NI/h}\cdot\text{l}_{\text{cat.}}$, y con un tiempo de residencia del catalizador comprendido entre 5 y 120 minutos,

15 15. Proceso según la reivindicación 14, en el que la temperatura de regeneración está comprendida entre 500 y 700°C y el tiempo de residencia está comprendido entre 20 y 40 minutos.

16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15, en el que, en la etapa de deshidrogenación (A), una mezcla de etilbenceno-etano se alimenta al reactor, obteniendo la deshidrogenación simultánea de los mismos, usando el etileno en una mezcla con benceno para proporcionar el alquilaromático correspondiente.