

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 724**

51 Int. Cl.:

B01J 37/18	(2006.01) B01J 23/96	(2006.01)
B01J 38/12	(2006.01) C07C 5/333	(2006.01)
B01J 23/00	(2006.01) C07C 6/10	(2006.01)
B01J 23/28	(2006.01)	
B01J 23/30	(2006.01)	
B01J 23/36	(2006.01)	
B01J 23/656	(2006.01)	
B01J 23/652	(2006.01)	
B01J 37/04	(2006.01)	
B01J 23/92	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2016 PCT/EP2016/065087**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17001448**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2016 E 16732668 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3277421**

54 Título: **Catalizador de deshidrogenación y procedimiento que utiliza el catalizador**

30 Prioridad:

29.06.2015 EP 15174327

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

06.02.2020

73 Titular/es:

**SMH Co., Ltd. (100.0%)
1 Siam Cement Road, Bangsue
10800 Bangkok, TH**

72 Inventor/es:

**SURIYE, KONGKIAT;
JANTHARASUK, AMNART y
JAREEWATCHARA, WUTTITHEP**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 740 724 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 de deshidrogenación y procedimiento que utiliza el catalizador

- 5 La presente invención se refiere a un catalizador de conversión de hidrocarburos y a un procedimiento para la conversión de una alimentación de hidrocarburos que comprende compuestos hidrocarbonados saturados en productos de olefina.
- 10 Las olefinas, especialmente las olefinas ligeras que incluyen etileno y propileno, son productos hidrocarbonados valiosos. Son útiles para preparar una amplia variedad de productos finales, incluyendo óxido de etileno, óxido de propileno, etilbenceno, acetona, fenol, polietileno, polipropileno, otros polímeros y otros productos petroquímicos. Aunque sus precios han fluctuado a lo largo del tiempo, las demandas en la industria siguen creciendo de manera continua.
- 15 Para satisfacer las necesidades industriales, se han usado muchos métodos para producir olefinas. Sin embargo, normalmente resulta más atractivo económicamente producir olefinas a partir de materias primas de menor valor tal como las parafinas. Un método convencional para convertir parafinas saturadas en olefinas es el craqueo térmico. Se trata de un método de gran consumo de energía y la selectividad del producto es difícil de ajustar y controlar.
- 20 El craqueo catalítico es un método desarrollado posteriormente. Con materiales catalíticos apropiados, generalmente materiales basados en zeolita, el craqueo de hidrocarburos puede producirse en condiciones de funcionamiento menos rigurosas.
- 25 En la técnica, también se conocen procedimientos para convertir parafinas saturadas en olefinas con un número correspondiente de átomos de carbono mediante deshidrogenación utilizando un catalizador apropiado. La deshidrogenación puede ir seguida por una etapa de reacción apropiada para convertir adicionalmente la olefina obtenida en producto(s) deseados(s). Por ejemplo, la deshidrogenación puede ir seguida por una etapa metátesis para convertir la olefina obtenida a partir de la etapa de deshidrogenación en olefinas diferentes.
- 30 Durante la deshidrogenación y la siguiente etapa de reacción, por ejemplo metátesis, pueden tener lugar diversas reacciones secundarias, por ejemplo la (re)hidrogenación de etileno, propileno o buteno que son productos finales preferidos de una reacción de deshidrogenación de etano, propano o butano. Dicho de otro modo, el desarrollo de hidrógeno puede ser un inconveniente en la reacción adicional de las olefinas obtenidas.
- 35 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de conversión de hidrocarburos y un procedimiento respectivo que lo utiliza, en el que pueden disminuirse o sustancialmente evitarse las reacciones secundarias de hidrógeno.
- 40 Este objeto se logra mediante un catalizador de conversión de hidrocarburos que comprende i) un catalizador en forma oxidada, que comprende metales M1, M2, M3 y M4, en el que: M1 se selecciona de Si, Al, Zr, y mezclas de los mismos; M2 se selecciona de Pt, Cr, y mezclas de los mismos; M3 se selecciona de W, Mo, Re y mezclas de los mismos; M4 se selecciona de Sn, K, Y, Yb y mezclas de los mismos; en el que la fracción másica de M1 está en el intervalo de 0,1 a 0,8; la fracción másica de M2 está en el intervalo de 0,001 a 0,2; la fracción másica de M3 está en el intervalo de 0,001 a 0,2; la fracción másica de M4 está en el intervalo de 0,0001 a 0,2; y la fracción másica de oxígeno está en el intervalo de 0,1 a 0,8; y ii) un eliminador de hidrógeno seleccionado de al menos un derivado de metal alcalino y/o alcalinotérreo, preferiblemente en forma metálica, de hidruro, de sal, de complejo o de aleación.
- 45 Según la invención, también es un procedimiento para la conversión de una alimentación de hidrocarburos que comprende compuestos hidrocarbonados saturados en productos de olefina, que comprende poner en contacto una corriente de alimentación de hidrocarburos con el catalizador de conversión de hidrocarburos inventivo.
- 50 Las realizaciones preferidas se dan a conocer en las reivindicaciones secundarias.
- 55 En otra realización de la presente invención, la fracción másica de M1 está en el intervalo de 0,2 a 0,6, la fracción másica de M2 está en el intervalo de 0,0015 a 0,15, preferiblemente de 0,0015 a 0,05, la fracción másica de M3 está en el intervalo de 0,005 a 0,15, preferiblemente de 0,01 a 0,1, y/o la fracción másica de M4 está en el intervalo de 0,00015 a 0,03, preferiblemente de 0,0003 a 0,01. En otra realización, la fracción másica de oxígeno está en el intervalo de 0,2 a 0,6.
- 60 En otra realización, M2 es Pt y/o M3 es W.
- 65 En una realización, el procedimiento para la conversión de la alimentación de hidrocarburos de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 200-700°C, preferiblemente de 300-650°C, más preferiblemente de 400-600°C.
- En otra realización, el catalizador en forma oxidada comprende además metal M5 (es decir un catalizador de fórmula

M1M2M3M4M50).

Preferiblemente, M5 se selecciona de Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, y mezclas de los mismos; y la fracción másica de M5 está preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 0,1, más preferiblemente de 0,005 a 0,05.

Las fracciones másicas de M1-M4 y O, y de M1-M5 y O, respectivamente, suman 1 en el catalizador de la presente invención.

En una realización, el al menos un metal alcalino y/o alcalinotérreo se selecciona de Li, Na, K, Mg, Ca, y mezclas de los mismos, preferiblemente Na y Mg.

Se encontró sorprendentemente que un eliminador de hidrógeno utilizado en el catalizador de conversión de hidrocarburos inventivo puede eliminar hidrógeno en situaciones no deseadas. El eliminador de hidrógeno seleccionado para la presente invención contiene cierta capacidad de almacenamiento de hidrógeno. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno del eliminador de hidrógeno puede ser o bien reversible o bien irreversible.

El catalizador en forma oxidada puede prepararse mezclando todos los precursores de los elementos M1 a M4 o M1 a M5 entre sí, seguido por un tratamiento térmico adecuado con el fin de obtener la composición deseada de múltiples metales. Los precursores de elementos son compuestos de partida que contienen los elementos deseados que pueden convertirse en la forma deseada de elementos, preferiblemente óxidos, en el catalizador final mediante un tratamiento térmico adecuado. Por ejemplo, el precursor de M1 a M5 puede incluir óxidos, haluros, alcóxidos, nitratos, carbonatos, formiatos, oxalatos, aminas o hidróxidos de los elementos.

La mezcla de precursores de elementos puede producirse en forma seca o en forma húmeda. Cuando se mezclan en forma seca, los precursores de elementos pueden proporcionarse convenientemente en forma de polvo. El polvo de los precursores de elementos puede mezclarse fácilmente mediante mezclado físico en una mezcladora. La mezcla de precursores de elementos se somete entonces a un tratamiento térmico adecuado, preferiblemente calcinación, para obtener el catalizador final en forma oxidada. Cuando se mezclan en forma húmeda, los precursores de elementos pueden proporcionarse en forma de disolución y/o suspensión. Entonces se seca una mezcla de las disoluciones y/o suspensiones de precursores de elementos para retirar los disolventes. Posteriormente, la mezcla seca se somete a un tratamiento térmico adecuado, preferiblemente calcinación, para obtener el catalizador final. De manera alternativa, y preferible, algunos de los precursores de elementos pueden proporcionarse en forma seca y algunos de los precursores de elementos pueden proporcionarse en forma húmeda. Los precursores de elementos secos y húmedos pueden combinarse mediante métodos convencionales incluyendo impregnación, humedad incipiente, intercambio iónico u otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla obtenida se somete entonces a un tratamiento térmico adecuado, preferiblemente calcinación, para obtener el catalizador final. Un tratamiento térmico adecuado implica una atmósfera seleccionada y una temperatura seleccionada que puede retirar y/o convertir al menos una parte de los precursores de elementos en la forma deseada de los elementos correspondientes en el catalizador final. Se prefiere particularmente que los elementos estén en forma oxidada en el catalizador final. La atmósfera seleccionada puede incluir atmósfera oxidante, atmósfera reductora y atmósfera inerte. En una realización preferida, el polvo de catalizador preparado se somete a calcinación en aire a una temperatura en el intervalo de 300°C a 800°C durante de 1 a 24 horas, incluso más preferiblemente de 400°C a 700°C durante de 2 a 10 horas.

El catalizador en forma oxidada también puede prepararse mediante calcinación por separado de uno o más de los precursores de elementos, combinando luego los precursores de elementos oxidados respectivos y finalmente calcinando. Por ejemplo, se usan soportes de zirconia, alúmina, sílice y/o zeolita (M1) para impregnar individual o simultáneamente M2, M3 y M4 y/o M5 en los mismos. Entonces se mezclan físicamente las composiciones individuales preparadas respectivamente y finalmente se calcinan. El eliminador de hidrógeno o bien puede añadirse a estas mezclas o bien puede añadirse cuando se prepara la mezcla final de todos los metales M1-M5 y el eliminador de hidrógeno.

En una realización preferida, el catalizador de conversión de hidrocarburos se prepara mezclando físicamente el catalizador en forma oxidada, que se calcina y se proporciona en forma sólida, con el eliminador de hidrógeno, que preferiblemente también se proporciona en forma sólida.

De manera adecuada para la invención, el eliminador de hidrógeno es una forma derivada de un metal alcalino y/o alcalinotérreo, preferiblemente en forma metálica, de hidruro, de sal, de complejo, de aleación, o mezclas de las mismas.

El eliminador de hidrógeno se prepara preferiblemente sometiendo un precursor de eliminador de hidrógeno a un tratamiento térmico apropiado, preferiblemente calcinación a una temperatura en el intervalo de 300°C a 700°C, más preferiblemente de 400°C a 600°C, durante 2 a 24 horas.

El precursor de eliminador de hidrógeno puede ser un compuesto de un metal alcalino y/o alcalinotérreo, preferiblemente sal de un metal alcalino y/o alcalinotérreo.

En una realización, el precursor de eliminador de hidrógeno se selecciona de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$, y mezclas de los mismos.

Se encontró que a una temperatura de tratamiento térmico y/o temperatura de conversión de hidrocarburos apropiada, el precursor de eliminador de hidrógeno se descompone para ser una forma derivada del metal alcalino y/o alcalinotérreo. A este respecto, en una realización de la presente invención, el eliminador de hidrógeno no está presente en forma oxidada en el catalizador de conversión de hidrocarburos, pero está presente en una forma derivada del metal alcalino y/o alcalinotérreo, preferiblemente en forma metálica, de hidruro, de sal, de complejo, de aleación o mezclas de las mismas.

En otra realización, la preparación del catalizador de conversión de hidrocarburos según la presente invención puede implicar además conformar el polvo de catalizador para dar una forma adecuada para un reactor comercial. Las formas adecuadas para un reactor comercial pueden incluir gránulos, productos extruidos, esferas, y similares. Pueden añadirse además materiales aglutinantes suficientes a la composición de catalizador para facilitar la conformación del catalizador.

La puesta en contacto de la corriente de alimentación de hidrocarburos con el catalizador i) y el eliminador de hidrógeno ii) puede producirse por separado o simultáneamente. En una realización preferida, el catalizador i) y el eliminador de hidrógeno ii) se mezclan, y la puesta en contacto de la corriente de alimentación de hidrocarburos con el catalizador i) y el eliminador de hidrógeno ii) se produce simultáneamente. El mezclado del catalizador i) y el eliminador de hidrógeno ii) puede realizarse a nivel microscópico o a nivel macroscópico. En una realización, el eliminador de hidrógeno o su precursor se añade a la etapa de preparación del catalizador i). Preferiblemente, los polvos del catalizador i) y el eliminador de hidrógeno ii) se mezclan físicamente antes de ponerse en contacto con la corriente de alimentación de hidrocarburos. La mezcla de polvos puede conformarse para dar una forma adecuada, opcionalmente con un aglutinante adecuado añadido, antes de ponerse en contacto con la corriente de alimentación de hidrocarburos. También se prefiere que el catalizador i) y el eliminador de hidrógeno ii) se mezclen físicamente en una razón en peso adecuada antes de ponerse en contacto con la corriente de alimentación de hidrocarburos. Una razón en peso adecuada de catalizador i) y eliminador de hidrógeno ii) a este respecto puede ser de desde 1-99 hasta 99-1. Una razón en peso preferida de catalizador i) con respecto a eliminador de hidrógeno ii) está en el intervalo de 1-30 a 1, más preferiblemente de 2-25 a 1, incluso más preferiblemente de 4-20 a 1, de manera adicional incluso más preferiblemente de 5-15 a 1.

Con el fin de lograr el producto de olefinas, es favorable que la corriente de alimentación de hidrocarburos comprenda un hidrocarburo parafínico. En una realización preferida, la corriente de alimentación de hidrocarburos comprende una parafina que tiene de 2 a 5 átomos de carbono. En una realización más específica, la corriente de alimentación de hidrocarburos comprende una parafina seleccionada de etano, propano, butano, pentano y mezclas de los mismos, preferiblemente propano, butano, y una mezcla de los mismos.

El procedimiento de conversión de hidrocarburos puede hacerse funcionar en un amplio intervalo de condiciones de funcionamiento. Sin embargo, algunos intervalos específicos de condiciones de funcionamiento pueden dar como resultado una alta selectividad de producción de olefinas. En una realización, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 200°C a 700°C, preferiblemente de 300°C a 650°C, incluso más preferiblemente de 400°C a 600°C. En otra realización, el procedimiento se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,01 a 10 bar de presión manométrica, preferiblemente de 0,05 a 5 bar de presión manométrica. El tiempo de contacto necesario para obtener un rendimiento deseable de producto de olefinas depende de varios factores tales como la temperatura de funcionamiento, la presión de funcionamiento y la actividad del catalizador. En una realización, el procedimiento se lleva a cabo a una velocidad espacial horaria másica (WHSV) en el intervalo de 0,01 a 20 h⁻¹, preferiblemente de 0,05 a 5 h⁻¹. El procedimiento puede realizarse de manera discontinua o continua. Para escala comercial, resulta favorable que el procedimiento se haga funcionar de manera continua. El funcionamiento continuo puede realizarse con lecho fijo, lecho fluidizado u otras técnicas conocidas en la técnica, prefiriéndose normalmente el lecho fijo.

Antes de ponerse en contacto con la corriente de alimentación de hidrocarburos, el catalizador i) y el eliminador de hidrógeno ii) pueden pretratarse opcionalmente. La condición de pretratamiento puede incluir poner en contacto el catalizador i) y el eliminador de hidrógeno ii) con un gas inerte, un gas oxidante, un gas reductor, un hidrocarburo, preferiblemente un hidrocarburo alifático C₂-C₆, y cualquier mezcla de los mismos. El pretratamiento puede dividirse en varias etapas, en el que etapa puede emplear diferentes condiciones y atmósferas. Generalmente se prefiere que el pretratamiento se realice a una temperatura elevada, preferiblemente de 200°C a 700°C, más preferiblemente de 300°C a 600°C, incluso más preferiblemente de 350°C a 550°C.

Después del contacto con la corriente de alimentación de hidrocarburos en la condición de funcionamiento, pueden depositarse algunas sustancias tóxicas, hidrocarburos pesados y coque sobre la superficie del catalizador y el eliminador de hidrógeno. Normalmente esto afecta a la actividad de la mezcla de catalizador que va disminuyendo gradualmente a lo largo del tiempo. Puede realizarse una regeneración adecuada en la mezcla usada del catalizador y el eliminador de hidrógeno para recuperar al menos algo de su actividad. En una realización, el procedimiento de conversión de hidrocarburos comprende una etapa de regeneración en el que la etapa de regeneración incluye poner en contacto el catalizador de conversión de hidrocarburos con un agente oxidante a alta temperatura. La etapa de

regeneración debe controlarse cuidadosamente para evitar el sobrecalentamiento y la destrucción de la estructura del catalizador. En una realización, la etapa de regeneración se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 200°C a 700°C, preferiblemente de 300°C a 600°C. Pueden emplearse otras técnicas de regeneración sin limitación.

5 Una variedad de catalizadores de conversión de hidrocarburos según la invención se han preparado y sometido a prueba según la divulgación anterior. Los inventores encontraron sorprendentemente que los sistemas de catalizador (del catalizador inventivo y del eliminador de hidrógeno inventivo) que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones caracterizaban mejor la actividad catalítica y la selectividad en comparación con los sistemas de catalizador no inventivos.

10 Además, se encontró sorprendentemente que los sistemas de catalizador según la invención pueden hacerse funcionar en condiciones leves, es decir a temperaturas significativamente más bajas que las conocidas en la técnica.

Resultados experimentales:

15 En la sección de ejemplos a continuación, se ha investigado la conversión de propano en olefinas, preferiblemente etileno y buteno, usando catalizadores de conversión de hidrocarburos según la presente invención y catalizadores comparativos.

20 **EJEMPLO A**

Se pretrató cada catalizador de ejemplo poniéndolo en contacto con aire a aproximadamente 500°C durante 30 minutos y con hidrógeno a aproximadamente 500°C durante 90 minutos antes de ponerse en contacto con C₃H₈ a aproximadamente 500°C, 0,1 bar de presión manométrica, y WHSV de 0,2 h⁻¹. Los resultados se midieron a lo largo del tiempo en la corriente durante aproximadamente 60-65 horas. Los efluentes procedentes de la reacción se dirigieron a un aparato de cromatografía de gases para medir su composición química. Las composiciones medidas de los efluentes se usaron para calcular la conversión y la selectividad. Se calculó la conversión de C₃H₈ en porcentaje a partir del peso de C₃H₈ convertido durante la reacción, dividido entre el peso de C₃H₈ en la corriente de alimentación y luego multiplicado por 100. Se calculó la selectividad en porcentaje de los otros productos también partiendo del peso de ese producto específico producido a partir de la reacción dividida entre el peso de todos los productos producidos a partir de la reacción y luego multiplicado por 100. La composición de catalizador se calculó a partir de la cantidad de precursor usado para preparar el catalizador. La fracción másica puede calcularse a partir del porcentaje en peso dividido entre 100.

Ejemplo	Catalizador (% en peso)	Resultado								
		Conversión de C ₃ H ₈ (% en peso)	Selectividad (% en peso)							
			Olefinas totales	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ +
1 (comparación)	0,811 Al 1,792 Mg 50,495 O 0,501 Pt 42,526 Si 3,396 W 0,076 Yb 0,403 Zr	10,858	77,279	6,038	8,505	14,252	54,499	13,243	2,429	1,032
2 (comparación)	0,649 Al 6,977 B 3,903 H 1,433 Mg 9,040 N 40,438 O 0,401 Pt 34,058 Si 2,716 W 0,061 Yb 0,323 Zr	10,481	86,695	4,854	2,902	6,837	78,846	4,946	0,907	0

ES 2 740 724 T3

3 (inventivo)	0,649 Al 1,433 Mg 3,283 N 5,388 Na 51,687 O 0,401 Pt 34,058 Si 2,716 W 0,061 Yb 0,323 Zr	11,451	84,668	4,172	9,877	8,216	53,427	19,648	1,075	1,715
4 (inventivo)	0,725 Al 1,600 Mg 1,800 N 2,955 Na 51,143 O 0,445 Pt 37,873 Si 3,032 W 0,068 Yb 0,358 Zr	14,783	79,676	6,146	9,675	12,457	53,146	15,526	1,716	1,327
5 (inventivo)	0,722 Al 4,306 K 1,594 Mg 1,543 N 50,156 O 0,444 Pt 37,787 Si 3,021 W 0,068 Yb 0,358 Zr	10,695	84,389	5,830	9,803	8,688	59,617	13,965	1,091	1,003

Ejemplo 1 (comparativo)

5 Se calcinó una muestra de catalizador que contenía el 0,811% en peso de Al, el 1,792% en peso de Mg, el 50,495% en peso de O, el 0,501% en peso de Pt, el 42,526% en peso de Si, el 3,396% en peso de W, el 0,076% en peso de Yb y el 0,403% en peso de Zr, a 550°C durante 3 horas en aire antes de someterse a la prueba de reacción.

10 Este catalizador es un catalizador convencional para la conversión de parafinas en olefinas sin añadir eliminador de hidrógeno.

Ejemplo 2 (comparativo)

Se preparó la muestra de catalizador:

15 1) Proporcionando un catalizador en polvo que contenía el 0,810% en peso de Al, el 1,789% en peso de Mg, el 50,497% en peso de O, el 0,5% en peso de Pt, el 42,53% en peso de Si, el 3,391% en peso de W, el 0,076% en peso de Yb y el 0,403% en peso de Zr.

20 2) Calcinando el catalizador en polvo en la etapa 1) a 550°C durante 3 horas en aire.

3) Calcinando NH₃BH₃ a 550°C durante 3 horas en aire.

25 4) Mezclando físicamente el 80% en peso del catalizador calcinado de la etapa 2) con el 20% en peso de NH₃BH₃ calcinado de la etapa 3).

El uso de este catalizador muestra una mayor selectividad de olefinas, sin embargo parece que NH₃BH₃ suprimió la actividad de metátesis del W y por tanto la selectividad del etileno y el butileno disminuyeron significativamente.

Ejemplo 3

30 Se preparó la muestra de catalizador:

35 1) Proporcionando un catalizador en polvo que contenía el 0,811% en peso de Al, el 1,791% en peso de Mg, el 50,448% en peso de O, el 0,501% en peso de Pt, el 42,573% en peso de Si, el 3,395% en peso de W, el 0,076% en peso de Yb y el 0,403% en peso de Zr.

2) Calcinando el catalizador en polvo en la etapa 1) a 550°C durante 3 horas en aire.

3) Calcinando Na(NO₃) a 550°C durante 3 horas en aire.

4) Mezclando físicamente el 80% en peso del catalizador calcinado de la etapa 2) con el 20% en peso del Na(NO₃) calcinado de la etapa 3).

5 El uso de este catalizador puede suprimir la reacción secundaria de hidrogenación. Esto se pone de manifiesto por una mayor selectividad de C₂H₄ y C₄H₈ pero una menor selectividad de C₂H₆ y C₄H₁₀ en comparación con el catalizador convencional en el ejemplo 1.

10 Ejemplo 4

Se preparó la muestra de catalizador mediante las mismas etapas que en ejemplo 3, pero se usó el 10% en peso de Na(NO₃).

15 El uso de este catalizador puede suprimir la reacción secundaria de hidrogenación. Esto se pone de manifiesto por una mayor selectividad de C₂H₄ y C₄H₈ pero una menor selectividad de C₂H₆ y C₄H₁₀ en comparación con el catalizador convencional en el ejemplo 1.

20 Ejemplo 5

Se preparó la muestra de catalizador mediante las mismas etapas que en el ejemplo 3, pero se usó el 10% en peso de K(NO₃) en lugar de (NO₃).

25 El uso de este catalizador puede suprimir la reacción secundaria de hidrogenación. Esto se pone de manifiesto por una mayor selectividad de C₂H₄ y C₄H₈ pero una menor selectividad de C₂H₆ y C₄H₁₀ en comparación con el catalizador convencional en el ejemplo 1.

EJEMPLO B

30 Se pretrató cada catalizador de ejemplo poniéndolo en contacto con aire a aproximadamente 500°C durante 30 minutos y con hidrógeno a aproximadamente 500°C durante 90 minutos antes de ponerse en contacto con C₃H₈ a aproximadamente 550°C, 0,05-0,1 bar de presión manométrica, y WHSV de aproximadamente 0,4-0,7 h⁻¹. Los resultados se midieron a lo largo del tiempo en la corriente aproximadamente 155-160 horas.

Ejemplo	Catalizador (% en peso)	Resultado								
		Conversión de C ₃ H ₈ (% en peso)	Selectividad (% en peso)							
			Olefinas totales	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ +
6 (comparación)	0,324 Al 0,715 Mg 49,624 O 4,277 Pt 42,700 Si 1,355 W 0,390 Yb 0,641 Zr	27,719	75,199	1,519	6,934	17,655	44,806	20,063	3,512	3,394
7 (inventivo)	0,649 Al 6,093 B 11,294 Ca 2,272 H 1,432 Mg 39,375 O 2,159 Pt 33,131 Si 2,715 W 0,574 Yb 0,307 Zr	24,276	93,554	1,311	8,276	3,353	69,419	14,841	0,722	1,016
8 (inventivo)	0,753 Al 2,518 B 0,939 H 4,492 Mg 45,930 O 2,531 Pt 38,654 S 3,151 W 0,673 Yb 0,360 Zr	27,504	86,788	1,874	14,874	7,912	46,881	20,795	1,474	4,402

35 Ejemplo 6 (comparativo)

Se calcinó una muestra de catalizador que contenía el 0,324% en peso de Al, el 0,715% en peso de Mg, el 49,624% en peso de O, el 4,277% en peso de Pt, el 42,700% en peso de Si, el 1,355% en peso de W, el 0,390% en peso de Yb y el 0,641% en peso de Zr a 550°C durante 3 horas en aire antes de someterse a la prueba de reacción.

5

Ejemplo 7

Se preparó la muestra de catalizador:

10 1) Proporcionando un catalizador en polvo que contenía el 0,801% en peso de Al, el 1,782% en peso de Mg, el 49,009% en peso de O, el 2,687% en peso de Pt, el 41,237% en peso de Si, el 3,379% en peso de W, el 0,714% en peso de Yb y el 0,382% en peso de Zr.

15

2) Calcinando el catalizador en polvo en la etapa 1) a 550°C durante 3 horas en aire.

3) Calcinando $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ a 550°C durante 3 horas en aire.

20

4) Mezclando físicamente el 80% en peso del catalizador calcinado de la etapa 2) con el 20% en peso de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ calcinado de la etapa 3).

El uso de este catalizador puede suprimir la reacción secundaria de hidrogenación. Esto se pone de manifiesto por una menor selectividad de C_2H_6 y C_4H_{10} en comparación con el catalizador convencional en el ejemplo 6.

25

Ejemplo 8

Se preparó la muestra de catalizador mediante las mismas etapas que en el ejemplo 7, pero se usó el 6,5% en peso de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ en lugar de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$.

30

El uso de este catalizador puede suprimir la reacción secundaria de hidrogenación. Esto se pone de manifiesto por una menor selectividad de C_2H_6 y C_4H_{10} en comparación con el catalizador convencional en el ejemplo 6.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador de conversión de hidrocarburos que comprende,
- 5 i) un catalizador en forma oxidada, que comprende metales M1, M2, M3 y M4, en el que:
- M1 se selecciona de Si, Al, Zr, y mezclas de los mismos;
- 10 M2 se selecciona de Pt, Cr, y mezclas de los mismos;
- M3 es W;
- M4 se selecciona de Sn, K, Y, Yb, y mezclas de los mismos;
- 15 en el que la fracción másica de M1 está en el intervalo de 0,1 a 0,8;
- la fracción másica de M2 está en el intervalo de 0,001 a 0,2;
- 20 la fracción másica de M3 está en el intervalo de 0,001 a 0,2;
- la fracción másica de M4 está en el intervalo de 0,0001 a 0,2; y
- 25 la fracción másica de oxígeno está en el intervalo de 0,1 a 0,8;
- y
- ii) un eliminador de hidrógeno seleccionado de al menos un derivado de metal alcalino y/o alcalinotérreo, en forma metálica, de hidruro, de sal, de complejo o de aleación.
- 30 2. Catalizador de conversión de hidrocarburos según la reivindicación 1, en el que el al menos un metal alcalino y/o alcalinotérreo se selecciona de Li, Na, K, Mg, Ca, y mezclas de los mismos, preferiblemente Na y Mg.
3. Catalizador de conversión de hidrocarburos según la reivindicación 1 o 2, en el que la razón en peso de catalizador i) y eliminador de hidrógeno ii) es de desde 1-99 hasta 99-1.
- 35 4. Catalizador de conversión de hidrocarburos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que M2 es Pt.
5. Uso de un catalizador de conversión de hidrocarburos según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, para la conversión de una alimentación de hidrocarburos que comprende compuestos hidrocarbonados saturados en productos de olefina, que comprende poner en contacto una corriente de alimentación de hidrocarburos con el catalizador de conversión de hidrocarburos.
- 40 6. Uso según la reivindicación 5, en el que la corriente de alimentación de hidrocarburos comprende al menos una parafina que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, seleccionada preferiblemente de propano, n-butano, y una mezcla de los mismos.
- 45 7. Uso según la reivindicación 5 o 6, que comprende adicionalmente una etapa de regeneración del catalizador de conversión de hidrocarburos que comprende calentar el catalizador de conversión de hidrocarburos con un agente oxidante a una temperatura de aproximadamente 200-700°C.
- 50 8. Uso según la reivindicación 7, en el que el agente oxidante comprende aire u oxígeno.