

Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

132
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 03-UN0677-00006-0000
Feb: 2006-11-08 16:38:44 Dep. 2080 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTE VII
Ere: 379 FABRICACIONALI
Act 444 RESPUESTAREQUE Folio 52

SEÑORES

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E.

S.

D.

COD: 008

RE.: SOLICITUD DE PATENTE EN COLOMBIA

EXPEDIENTE N° 03000677

TITULO: PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE
OLEFINAS

SOLICITANTE: BP CHEMICALS LIMITED

FECHA SOLICITUD: 8 DE ENERO DE 2003

ASUNTO: CONTESTACIÓN A REQUERIMIENTO OFICIAL

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante, por el presente escrito doy respuesta a su auto notificado por estado de 11 de agosto de 2006 y vence 7 de noviembre de 2006 y me permito presentar las siguientes aclaraciones:

En primer lugar, para superar los cuestionamientos sobre claridad, novedad y nivel inventivo establecidas en la acción oficial emitida el 11 de agosto de 2006, el solicitante presenta un nueva descripción y nuevo capítulo reivindicatorio en los cual se ha mejorado la traducción y precisado las condiciones del procedimiento que aqui se reivindica.

El nuevo capítulo reivindicatorio se modifica en virtud del artículo 34 toda vez que constituye una delimitación de la invención que no implica una ampliación del objeto divulgado inicialmente.

Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

1. Claridad

Para superar las objeciones de claridad se revisó y corrigió la traducción tanto de la descripción como de las reivindicaciones, reemplazando el término cracking por craqueo y la expresión "más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible" por "por encima del límite superior de explosividad del combustible".

En relación con la sugerencia de esa oficina de orientar las reivindicaciones para que se reclame el catalizador en lugar del proceso, con todo respeto nos permitimos aclarar que aunque la descripción define la zona catalítica detalladamente, es claro que esto es necesario pues dicha zona es clave para que los compuestos usados en el proceso y el orden en que ellos se adicionan sean diferentes. Adicionalmente, como se establece en los argumentos que se exponen a continuación los pasos del proceso de las reivindicaciones son importantes en orden de distinguirlo de los pasos seguidos en el proceso que reporta D1. En esencia una primera etapa es la alimentación simultánea del hidrocarburo con el gas que contiene oxígeno en una cantidad específica para que se presente la reacción, etapa que de ninguna manera había sido considerada en D1, una segunda etapa es el paso de esta mezcla por un primer lecho catalítico de donde inmediatamente y sin la adición de ninguna otra sustancia es transportada al segundo lecho catalítico en donde se genera directamente la olefina.

En cuanto a las reivindicaciones fueron modificadas para que ahora sea más evidente que el objeto de la solicitud es un proceso caracterizado por presentar una condición particular, un catalizador que permite que el proceso sea en sí diferente pues se caracteriza por comprender una sola zona catalítica que comprende dos lechos catalíticos diferentes que permiten que en el proceso introduzca simultáneamente hidrocarburo y un gas que contienen oxígeno en una relación molar de hidrocarburo a un gas que contiene oxígeno es 5 a 16 veces la relación estequiométrica de hidrocarburo a gas que contiene oxígeno requerida para una combustión completa a dióxido de carbono y agua.

138

Clarke, Modet & C^o
COLOMBIA

Los cambios realizados en las reivindicaciones son los siguientes:

Reivindicación 1: se definió que el primer lecho catalítico comprende un catalizador que es capaz de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible, la base de esta modificación se encuentra en la antigua reivindicación 2, y que el segundo lecho catalítico comprende uno cualquiera de un catalizador que es sustancialmente incapaz de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible y es un catalizador de deshidrogenación, o un catalizador que es un catalizador metálico del grupo VIII optimizado.

La base para la primera opción se encuentre en las reivindicaciones 10 y 11 tal como fueron originalmente presentadas, y la base para la segunda alternativa se encuentra en la página 7 tercer párrafo tal como se presentó en un inicio.

La reivindicación 1 también ha sido enmendada para indicar que la relación molar de hidrocarburo a un gas que contiene oxígeno es 5 a 16 veces la relación estequiométrica de hidrocarburo a gas que contiene oxígeno requerida para una combustión completa a dióxido de carbono y agua, esta modificación está basada en la información de la antigua reivindicación 30.

Las reivindicaciones 12 y 13 son ahora las reivindicaciones 9 y 10 y han sido enmendadas para aclarar que el catalizador a que se hace referencia es un catalizador de deshidrogenación.

Las reivindicaciones 17 y 18 son ahora las reivindicaciones 13 y 14 y han sido enmendadas para aclarar que el metal del grupo VIII se refiere al catalizador del segundo lecho catalítico.

Las nuevas reivindicaciones 17 a 20 han sido adicionadas.

La reivindicación 17 está basada en la reivindicación 1 original, en combinación con las



reivindicaciones 4, 6, 16 y 30 como se presentaron inicialmente.

La reivindicación 18 se basa en la reivindicación 5 original.

La reivindicación 19 se basa en la página 5 párrafo 2 como se presentó inicialmente.

La reivindicación 20 se basa en la reivindicación 7 original.

La reivindicación 24, actual reivindicación 23 fue modificada para indicar que el catalizador usado para los lechos adicionales son los mismos que se usan para el segundo lecho, la base para este cambio se encuentra en la página 11 tercer párrafo.

La reivindicación 28, actual reivindicación 27 se ha eliminado la palabra hidrocarbilo especificando que se hace referencia a hidrocarburo que es la materia prima utilizada en el proceso.

Las reivindicaciones 2, 10, 11, 16, 21 y 30 han sido eliminadas.

Como se observa en las nuevas reivindicaciones, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de olefinas, el cual requiere dos lechos catalíticos, el primero que comprende un catalizador capaz de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible, y el segundo que puede ser un catalizador de deshidrogenación (el cual es incapaz que es capaz de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible) o un catalizador metálico del grupo VIII optimizado.

En el proceso de la presente invención se ha encontrado que la selectividad de la zona catalítica que comprende el primer lecho catalítico puede incrementarse mediante la ubicación de un segundo lecho catalítico corriente abajo del primer lecho catalítico. Ver página 4 párrafo 3.

Al parecer dicha selectividad, sin desear emitir una teoría, puede deberse al hecho que el gas existente en el primer lecho catalítico ha sido calentado a alta temperatura por las reacciones de combustión que consumen el oxígeno alimentado a la zona del

Clarke, Modet & C^o
COLOMBIA

primer lecho catalítico. Por consiguiente, el catalizador en el segundo lecho catalítico puede ser seleccionado para aprovechar el hecho que no necesita ser capaz de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible, y los catalizadores selectivos puede ser usados aun cuando ellos no son capaces de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible o no sean de otra manera especialmente activos. Catalizadores adecuados son catalizadores de deshidrogenación que son incapaces de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible (por ejemplo, aquellos que no hacen una buena catálisis en procesos de craqueo auto-térmico en ausencia de un primer catalizador capaz de soportar la combustión) o catalizadores metálicos del grupo VIII optimizados (el uso de promotores para aumentar la selectividad de la catálisis han sido descritos en la página 2 último párrafo).

Los beneficios de la invención son mostrados en los ejemplos. En particular, en los ejemplos 3 a 6 y 8 a 11 muestran la invención para un número de catalizadores de deshidrogenación dentro del alcance de la reivindicación 1 y los ejemplos 1, 2 y 7 muestran la invención para un número de metales del grupo VIII promovidos, como segundo lecho catalítico.

La reivindicación 17 también se relaciona con un proceso para la producción de una olefina usando al menos dos lechos catalíticos. En particular, en el proceso de la reivindicación 17, la selectividad de la zona catalítica que comprende un primer lecho catalítico puede ser aumentada por la ubicación de un segundo lecho catalítico corriente abajo del primer lecho catalítico, donde el primer lecho catalítico seleccionado comprende un metal del grupo VIII y un segundo metal del grupo VIII o un promotor adecuado. El segundo metal del grupo VIII y/o el promotor adecuado pueden ser seleccionados para mejorar la tolerancia del primer lecho catalítico a los componentes del alimento pasado por la zona de catálisis, protegiendo al segundo lecho catalítico que puede ser seleccionado sin tal o con un reducido cuidado.

Por ejemplo, un primer lecho de platino/paladio provee una tolerancia al monóxido de

137

Clarke, Modet & C^o
COLOMBIA

carbono del alimento que no se observa cuando el platino esta solo, mejorando la estabilidad del catalizador y por tanto la selectividad en el tiempo. Los lechos secuenciales permiten que el segundo lecho sea seleccionado sin los requerimientos del primer lecho, lo cual permite que más zonas catalíticas selectivas puedan ser usadas.

Novedad

El documento D1 se relaciona con un proceso para la producción de olefinas por craqueo auto-térmico. En particular, el proceso revelado en D1 comprende los pasos de:

- a. Proporcionar un primer flujo de alimentación que comprende un combustible gaseoso y un gas que contienen oxígeno,
- b. Contactar dicho primer flujo con un primer catalizador bajo condiciones necesarias para producir un flujo de producto y oxígeno que no reaccionó,
- c. Proveer un segundo flujo de alimento, que comprende la materia prima hidrocarburo, y
- d. Contactar dicho segundo flujo, dicho flujo de producto del paso b) y dicho oxígeno que no reaccionó del paso b) con un segundo catalizador que es capaz de soportar oxidación, por tanto consume al menos parte del oxígeno que no había reaccionado para producir olefina.

El proceso de D1 difiere del proceso de la presente invención en que no divulga el paso a través de una zona catalítica (por ejemplo el primer lecho catalítico, ver página 14 segundo párrafo de la versión original) de una mezcla de hidrocarburo y gas que contienen oxígeno con una relación molar de hidrocarburo a gas que contiene oxígeno de 5 a 16 veces la relación estequiométrica de hidrocarburo a gas que contiene oxígeno requerida para una combustión completa a dióxido de carbono y agua. En particular, aun si pudiera considerarse que D1 revela un sola zona catalítica que comprende al menos un primer y un segundo lecho catalítico, la única rata de

Clarke, Modet & C^o
COLOMBIA

combustible a oxígeno pasada por la zona catalítica que se revela en D1 es de 1.5 a 4 veces la relación estequiométrica requerida para una combustión completa a dióxido de carbono y agua (ver página 3 líneas 17 a 20 del D1).

Entonces el proceso de la reivindicación 1 y sus reivindicaciones dependientes es nuevo sobre la información reportada en D1.

Nivel Inventivo

En el proceso para producir olefinas descrito en D1 el combustible y el oxígeno son puestos en contacto con un primer catalizador para producir una corriente de producto y oxígeno que no reaccionó. Subsecuentemente, dicho flujo de producto y dicho oxígeno que no reaccionó son mezclados con un segundo flujo que comprende la materia prima hidrocarburo y entonces, son puestos en contacto con el segundo catalizador que es capaz de soportar la oxidación, por consiguiente consume al menos una parte del oxígeno que no había reaccionado para producir un producto olefina.

El proceso D1 "proporciona medios para minimizar la cantidad de materia prima hidrocarburo consumida para generar el calor requerido para conducir el craqueo de la materia prima hidrocarburo" (página 2, líneas 28 a 30 de D1). Esto es logrado mediante la combustión de un combustible gaseoso con oxígeno en contacto con un primer catalizador para generar calor para el craqueo de la materia prima de hidrocarburo adicionada subsecuentemente.

Por lo tanto, el solicitante considera que una característica inherente de las enseñanzas de D1 es que el combustible gaseoso debería ser diferente de la materia prima de hidrocarburo y que la materia prima hidrocarburo no debe ser pasada a través del primer catalizador (puesto que de modo contrario el hidrocarburo sería consumido en la primera reacción y el beneficio de D1 sería perdido)

Ya que el combustible gaseoso está presente para proveer calor para el subsiguiente craqueo de la materia prima hidrocarburo que es adicionada por separado, D1 no

139

Clarke, Modet & C^o
COLOMBIA

brinda ninguna motivación para aumentar la cantidad de combustible gaseoso que se introduce al primer catalizador. De hecho, esto sería inútil o contraproducente toda vez que el paso de combustión de D1 debe dejar oxígeno que no reacciona para la subsiguiente reacción con el hidrocarburo, por tanto si se adicionara más combustible podría no tomar parte en la reacción o podría requerir más oxígeno, reduciendo de esta manera la cantidad de oxígeno que pasa a la siguiente reacción.

En consecuencia, es claro que la presente invención tiene nivel inventivo en relación con las revelaciones realizadas en D1.

En vista de los argumentos expuestos, se solicita respetuosamente a la Oficina de Patentes Colombiana retirar todas las objeciones.

Agradezco continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,


DILIA RODRIGUEZ D'ALEMA
MRO/srch


FORMULARIO ÚNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES
2000-10

1) SOLICITUD DE:

☐ Corrección de error material

☒ Modificación a una solicitud

2) SOLICITANTE

Nombre: INEOS Europe Limited

Dirección: Compass Point, 79-87
Kingston Road, Staines, Middlesex
TW 18 1 DT, England

Nacionalidad o Domicilio:
Middlesex, Inglaterra

Lugar de Constitución: Inglaterra

Teléfono:

Fax:

E. Mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT: ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

NÚMERO _____

3) REPRESENTANTE APODERADO

Nombre: DILIA MARÍA
RODRÍGUEZ D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 N°. 86-53
Piso 6 Bogotá D.C.

Teléfono: 6181088 Fax: 6350824
E. Mail: info@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT: ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

NÚMERO: 41.654.882
TP: 20824 CSJ

4) NUMERO DE EXPEDIENTE: 03000677

5) DESCRIPCIÓN DE LA CORRECCIÓN O MODIFICACIÓN SOLICITADA:

Se presenta nuevo capítulo descriptivo y reivindicatorio

6) Comprobante de pago No. 06-81,196 Fecha: Octubre 20, 2006

7) Anexos:

☒ Comprobante de la tasa

☐ Poderes, si fuere el caso

☐ Certificado de Existencia y Representación legal, cuando el solicitante sea persona Jurídica

8)

8)

Nombre: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

Firma: _____

C.C.: 41.654.882 TP: 20824 CSJ

P471 10
141

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 ~ 81,196
FECHA : OCTUBRE 20 DE 2006

CONSIGNACION

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE RODET Y CD. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	50108904	19/10/2006	9,531,000.00

CONCEPTO

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LENAS COMERCIALES	95,000.00
		TOTAL :	\$ 95,000.00

SON: NOVENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de una olefina, caracterizado porque comprende pasar una mezcla de un hidrocarburo y un gas que contiene oxígeno a través de una zona catalítica que es capaz de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible para producir dicha olefina, dicha zona catalítica comprende al menos un primer lecho catalítico y un segundo lecho catalítico, en donde el primer lecho catalítico comprende un catalizador que es capaz de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible, donde el segundo lecho catalítico está situado corriente abajo del primer lecho catalítico, es de una composición diferente a la del primer lecho catalítico y comprende al menos un metal seleccionado del grupo consistente en Mo, W y Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica, y donde el segundo lecho catalítico comprende uno cualquiera de:
 - i. Un catalizador que es sustancialmente incapaz de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible y es un catalizador de deshidrogenación, o
 - ii. Un catalizador que es un catalizador metálico del grupo VIII promovido,donde la relación molar de hidrocarburo a un gas que contiene oxígeno es 5 a 16 veces la relación estequiométrica de hidrocarburo a gas que contiene oxígeno requerida para una combustión completa a dióxido de carbono y agua.
2. Un proceso según la reivindicación 1 caracterizado porque el primer lecho catalítico comprende un metal del Grupo VIII.
3. Un proceso según la reivindicación 1 caracterizado porque el primer lecho catalítico comprende un metal del Grupo VIII seleccionado entre rodio, platino, paladio o mezclas de los mismos.
4. Un proceso según la reivindicación 1 caracterizado porque el primer lecho catalítico comprende platino.

5. Un proceso según la reivindicación 1 caracterizado porque el primer lecho catalítico comprende un catalizador promovido.
6. Un proceso según la reivindicación 1 caracterizado porque el promotor se elige entre los metales de transición y entre los Grupos IIIA, IVA y VA de la Tabla Periódica y mezclas de los mismos, con la condición de que cuando el promotor es un metal de transición, el metal de transición usado como promotor es diferente del metal de transición usado como catalizador.
7. Un proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque el promotor se elige del grupo consistente en cobre y estaño.
8. Un proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer lecho catalítico se elige del grupo consistente en Pt/Ga, Pt/In, Pt/Ge, Pt/Cu, Pt/Sn, Pd/Ge, Pd/Sn, Pd/Cu y Rh/Sn.
9. Un proceso según la reivindicación 1 caracterizado porque el catalizador de deshidrogenación comprende un metal seleccionado del grupo consistente en Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ni, Co, Ir y mezclas de los mismos.
10. Un proceso según la reivindicación 1 caracterizado porque el catalizador de deshidrogenación está promovido con al menos un promotor seleccionado entre metales del Grupo IV A de la Tabla Periódica y entre los metales del transición.
11. Un proceso según la reivindicación 1 caracterizado porque el promotor se elige del grupo consistente en Sn, Cr y Cu.
12. Un proceso según la reivindicación 1 caracterizado porque el segundo lecho de catalizador se elige del grupo consistente en Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn, Fe/Sn, Ru/Sn, Ni/Cu, Cr/Cu, Ir/Cu, Fe/Cu, Ru/Cu y Cu.
13. Un proceso según la reivindicación 1 caracterizado porque el metal del Grupo VIII del segundo lecho catalítico se elige entre rodio, platino, paladio o mezclas de los mismos.
14. Un proceso según la reivindicación 13 caracterizado porque el metal de Grupo VIII

segundo lecho catalítico está promovido con al menos un promotor seleccionado del grupo consistente de los metales de transición y de los metales de los Grupos IIIA, IVA y VA de la Tabla Periódica y mezclas de los mismos, con la condición de que cuando el promotor es un metal de transición, el metal de transición usado como promotor es diferente del metal o metales del Grupo VIII usados como catalizador.

15. Un proceso según la reivindicación 14 caracterizado porque el promotor se elige entre Sn, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd y Hg.
16. Un proceso según la reivindicación 1 caracterizado porque el segundo lecho catalítico se elige del grupo consistente en Pt/Ga, Pt/In, Pt/Ge, Pt/Cu, Pt/Sn, Pd/Ge, Pd/Sn, Pd/Cu y Rh/Sn.
17. Un proceso para la producción de una olefina, caracterizado porque comprende pasar una mezcla de un hidrocarburo y un gas que contiene oxígeno a través de una zona catalítica que es capaz de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible, para producir dicha olefina, dicha zona catalítica comprende al menos un primer lecho catalítico y un segundo lecho catalítico, en donde el primer lecho catalítico comprende un catalizador metálico del grupo VIII, siendo dicho catalizador una mezcla de al menos dos seleccionado entre rodio, platino y paladio y/o un catalizador metálico del grupo VIII promovido, donde el segundo lecho catalítico está situado corriente abajo del primer lecho catalítico, es de una composición diferente a la del primer lecho catalítico y comprende un metal del grupo VIII, y donde la relación molar de hidrocarburo a un gas que contiene oxígeno es 5. a 16 veces la relación estequiométrica de hidrocarburo a gas que contiene oxígeno requerida para una combustión completa a dióxido de carbono y agua.
18. Un proceso según la reivindicación 17 caracterizado porque el primer lecho catalítico comprende platino.
19. Un proceso según la reivindicación 17 caracterizado porque el primer lecho catalítico comprende platino y paladio.
20. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 17 caracterizado porque el metal del Grupo VIII del segundo lecho catalítico comprende seleccionado entre rodio,

145 14

platino, paladio o mezclas de los mismos.

21. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 17 caracterizado porque el primer lecho catalítico y/o el segundo lecho catalítico están soportados.
22. Un proceso según la reivindicación 21 caracterizado porque el soporte es un soporte cerámico.
23. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 17 caracterizado porque la zona catalítica comprende además otros lechos catalíticos, el catalizador usado para los lechos catalíticos adicionales son los mismos del segundo lecho catalítico.
24. Un proceso según la reivindicación 23, caracterizado porque la zona catalítica comprende de 3 a 10 lechos.
25. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 17 caracterizado porque el primero y el segundo lechos catalíticos están situados en posición directamente adyacente entre sí.
26. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 17 caracterizado porque se proporciona un espacio entre el primero y el segundo lechos catalíticos.
27. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 17 caracterizado porque el hidrocarburo es una fuente de hidrocarburo que contiene parafina con al menos 2 átomos de carbono.
28. Un proceso según la reivindicación 27 caracterizado porque el hidrocarburo se elige del grupo consistente en etano, propano, butano, nafta, gasóleo, gasóleo de vacío y mezclas de los mismos.
29. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 17 caracterizado porque se co-alimenta hidrógeno.
30. Un proceso según la reivindicación 29, caracterizado porque la relación molar de hidrógeno a gas que contiene oxígeno es de 0,2 a 4.

146 ~~15~~

31. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 17 caracterizado porque el proceso se efectúa a una velocidad espacial horaria del gas mayor que 10.000/h.

14X
16

PROCESO PARA LA PRODUCCION DE OLEFINAS

La presente invención se relaciona con un proceso para la producción de olefinas.

Las olefinas tales como etileno y propileno se pueden producir mediante la deshidrogenación catalítica o craqueo de una fuente de hidrocarburo. En esta descripción, el término "craqueo" se utilizará para abarcar ambas reacciones químicas.

El craqueo de hidrocarburos es un proceso endotérmico. Por tanto, ha de consumirse calor para que tenga lugar la reacción. En un proceso conocido como craqueo auto-térmico, el calor requerido para el craqueo es generado a través de la combustión de una porción del material de la fuente original. Esto se consigue pasando una mezcla de una fuente de hidrocarburo y de un gas que contiene oxígeno por un catalizador capaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad. La fuente de hidrocarburo se quema parcialmente y el calor producido por la reacción de combustión se utiliza para impulsar el craqueo del remanente de la fuente. Un ejemplo de un proceso de craqueo auto-térmico es el descrito en EP-A-0332289.

En general, en los procesos de craqueo auto-térmico conocidos, una corriente reactante de un hidrocarburo y un gas que contiene oxígeno se pasan por un solo lecho catalítico para producir una olefina. Habitualmente, el lecho catalítico comprende al menos un metal del grupo del platino, por ejemplo, platino, soportado sobre un soporte catalítico. Recientemente, se han efectuado investigaciones en cuanto a la forma de mejorar la selectividad de estos catalizadores a productos olefinicos. Uno de los métodos consiste en modificar los catalizadores con un metal promotor proveniente de los Grupos IIIA, IV A,

VA de la Tabla Periódica y/o de los metales de transición. Por ejemplo, en WO 97/26987 se describe que la selectividad de los catalizadores de platino puede ser mejorada incorporando estaño o cobre en el catalizador de platino soportado.

En WO 97/26987, los catalizadores de platino promovidos se preparan por impregnación de un soporte catalítico en una solución que contiene platino y posteriormente en una solución que contiene el estaño o cobre promotor. Como resultado, el platino y el cobre o estaño promotor se distribuyen uniformemente por todo el soporte. Sin embargo, después de un uso prolongado, la concentración de promotor en el soporte puede disminuir como resultado de la evaporación, conllevando a una pérdida de actividad.

De acuerdo con el Journal of Catalysis 191,62-74 (2000), el problema de la pérdida de promotor se puede tratar añadiendo el estaño al catalizador o mediante una técnica de adición en línea. Más concretamente, se puede añadir una solución acuosa de SnCl_2 al soporte catalítico caliente en operación para depositar un revestimiento fino de metal sobre la superficie frontal del soporte. Ello compensa la pérdida de estaño debida a la evaporación y restablece el rendimiento inicial del catalizador. Esta técnica de regeneración *in situ* se describe también en Catalysis Letters 63 (1999), 113-120.

En Applied Catalysis A (1999), 187(1), 13-24 se estudia en detalle el comportamiento catalítico del catalizador soportado de Cr_2O_3 . Esta referencia propone la teoría de que el catalizador de Cr_2O_3 presenta un límite distintivo entre el entorno oxidante frente al catalizador y el entorno reductor en la parte posterior del catalizador. En el entorno oxidante cerca de la cara frontal del catalizador, el catalizador actúa como un catalizador de

deshidrogenación oxidativa. Sin embargo, una vez que se ha consumido la mayor parte del oxígeno en el extremo frontal del catalizador, el Cr_2O_3 actúa como un catalizador de deshidrogenación, empleando el calor generado por las reacciones de oxidación en la parte frontal del catalizador para craquear la fuente de hidrocarburo. Para apoyar esta premisa, se colocó un monolito revestido con Pt frente a una serie de monolitos de Cr_2O_3 . La disposición mostró mayores selectividades de C_2H_4 que el monolito de Pt por si solo, a elevadas relaciones de $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$, confirmando que el Cr_2O_3 puede utilizar el calor generado por las reacciones oxidativas exotérmicas que ocurren en el monolito de Pt para craquear cualquier hidrocarburo sin reaccionar que se encuentre en la fuente.

Sin embargo, lo que se explica en Applied Catalysis A (1999), 187(1), 13-24 es muy específico para el Cr_2O_3 . No hay ninguna referencia que sugiera que pudieran utilizarse otros lechos catalíticos para aumentar la selectividad a olefinas de manera correspondiente.

Ya hemos encontrado que la selectividad de una zona catalítica que comprende un lecho catalítico (un primer lecho catalítico) se puede mejorar situando, en el flujo, adelante del primer lecho catalítico, un segundo lecho catalítico que comprende al menos un metal seleccionado del grupo consistente en Mo, W y Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica.

En particular, se ha comprobado de manera sorprendente que el uso de una zona catalítica que comprende, como segundo lecho catalítico, un catalizador que es sustancialmente incapaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad (es decir, un catalizador que es prácticamente inactivo bajo las condiciones del proceso auto-térmico)

y el uso, como primer lecho catalítico, de un catalizador que es sustancialmente capaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad, generalmente permite una mayor selectividad de olefinas en comparación con la obtenida solamente el primer lecho catalítico.

En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso para la producción de una olefina, el cual comprende pasar una mezcla de un hidrocarburo y un gas que contiene oxígeno a través de una zona catalítica que es capaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad, para producir dicha olefina, comprendiendo dicha zona catalítica al menos un primer lecho catalítico y un segundo lecho catalítico, y en donde el segundo lecho catalítico está situado, en el flujo, adelante del primer lecho catalítico y es de una composición diferente a la del primer lecho catalítico, que contiene al menos un metal seleccionado del grupo consistente en Mo, W, y Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica

Preferiblemente, el primer lecho catalítico comprende un catalizador que es capaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad. De forma adecuada, el primer lecho catalítico puede comprender un metal del Grupo VIII. Algunos de los metales adecuados de este Grupo incluyen platino, paladio, rutenio, rodio, osmio e iridio. Con preferencia, el metal del Grupo VIII se elige entre rodio, platino, paladio o mezclas de los mismos. En especial, se prefieren platino, paladio o sus mezclas. Las cargas típicas del metal del Grupo VIII están entre 0.01 a 100% en peso, con preferencia entre 0.01 a 20% en peso y más preferentemente entre 0.01 a 10% en peso; por ejemplo, 1 a 5% en peso, así como 3 a 5% en peso. De forma adecuada, el primer lecho catalítico es platino o paladio, en

especial platino.

Como alternativa, el primer lecho catalítico puede contener un catalizador promovido tal como un catalizador de un metal del Grupo VIII promovido. El promotor se puede seleccionar entre los elementos de los Grupos IIIA, IV A Y VA de la Tabla Periódica y mezclas de los mismos. Alternativamente, el promotor puede ser un metal de transición, siendo éste un metal diferente de aquel(los) del Grupo VIII seleccionado(s) como componente catalítico.

Los metales preferidos del Grupo IIIA incluyen Al, Ga, In y Tl. Entre estos, se prefieren Ga e In. Los metales preferidos del Grupo IVA incluyen Ge, Sn y Pb. Entre estos, se prefieren Ge y Sn y, en especial, Sn. El metal preferido del Grupo VA es Sb. La relación atómica del metal del Grupo VIII al metal del Grupo IIIA, IVA o VA puede ser de 1:0.1-50.0. con preferencia de 1:0.1-12.0. así como de 1:0.3-5.0.

Los metales de transición apropiados como promotores pueden seleccionarse entre uno o más de los Grupos IB a VIII de la Tabla Periódica. En particular, se prefieren los metales de transición seleccionados entre los Grupos IB, IIB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica. Algunos ejemplos de tales metales de transición promotores incluyen Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, y Hg. Los metales de transición promotores preferidos son Mo, Rh, Ru, Ir, Pt, Cu, y Zn y, en especial, Cu. La relación atómica del metal del Grupo VIII al metal de transición promotor puede ser de 1:0.1-50.0. con preferencia de 1:0.1-12.0.

Algunos ejemplos específicos de catalizadores del Grupo VIII promovidos para utilizarse como primer lecho catalítico incluyen Pt/Ga, Pt/In, Pt/Sn, Pt/Ge, Pt/Cu, Pd/Sn, Pd/Ge, Pd/Cu y Rh/Sn. Cuando el metal del Grupo VIII es Rh, Pt o Pd, dicho metal puede constituir de 0.01 a 5% en peso, con preferencia entre 0.01 y 2% en peso y más preferentemente entre 0.05 y 1% en peso del peso total del catalizador. La relación atómica de Rh, Pt o Pd con el promotor del Grupo IIIA, IVA, VA o con el metal de transición puede ser de 1:0.1-50.0. con preferencia de 1:0.1-12.0. Por ejemplo, las relaciones atómicas de Rh, Pt o Pd a Sn pueden ser de 1:0.1 a 50.0. con preferencia de 1:0.1-12.0. más preferentemente de 1:0.2-3.0 y muy particularmente de 1:0.5-1.5. Las relaciones atómicas de Pt o Pd a Ge pueden ser de 1:0.1 a 50.0. con preferencia de 1:0.1-12.0 y más preferentemente de 1:0.5-8.0. Las relaciones atómicas de Pt o Pd a Cu pueden ser de 1:0.1-3.0. con preferencia de 1:0.2-2.0 y más preferentemente de 1:0.5-1.5.

El segundo lecho catalítico comprende al menos un metal seleccionado del grupo consistente en Mo, W y Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica. En particular, el segundo lecho catalítico puede comprender un metal del Grupo VIII como catalizador. Algunos metales adecuados del Grupo VIII incluyen platino, paladio, rutenio, rodio, osmio, iridio, cobalto y níquel. Con preferencia, el metal del Grupo VIII se elige entre rodio, platino, paladio o mezclas de los mismos. Particularmente, los preferidos son el platino, el paladio o sus mezclas, en especial el platino. Las cargas típicas del metal del Grupo VIII son de 0.01 a 100% en peso, con preferencia de 0.01 a 20% en peso y más preferentemente de 0.01 a 10% en peso, por ejemplo 1-5% en peso tal como 3-5% en peso.

De preferencia, el segundo lecho catalítico comprende un catalizador promovido tal como

un catalizador de un metal del Grupo VIII promovido. El promotor se puede seleccionar entre los elementos de los Grupos IIIA, IV A y VA de la Tabla Periódica y mezclas de los mismos. Como alternativa, el promotor puede ser un metal de transición, siendo dicho metal diferente a aquel(los) del Grupo VIII usado(s) como componente catalítico.

Metales preferidos del Grupo IIIA incluyen Al, Ga, In y Tl. Entre estos, se prefieren Ga e In. Metales preferidos del Grupo IV A incluyen Ge, Sn y Pb, entre estos se prefieren Ge y Sn en especial Sn. El metal preferido del Grupo VA es Sb. La relación atómica de metal del Grupo VIII a metal del Grupo IIIA, IV A o VA puede ser de 1 :0.1-50. con preferencia de 1 :0.1-12 tal como de 1 :0.3-5.

Los metales de transición promotores adecuados se pueden seleccionar entre uno o más de los Grupos IB a VIII de la Tabla Periódica. En particular, se prefieren los metales de transición seleccionados de los Grupos IB, IIB VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica. Ejemplos de tales metales de transición promotores incluyen Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd y Hg. Metales de transición promotores preferidos son Mo, Rh, Ru, Ir, Pt, Cu y Zn, en especial Cu. La relación atómica del metal del Grupo VIII al metal de transición promotor puede ser de 1:0.1-50 con preferencia de 1:0.1-12.

Ejemplo específicos de catalizadores promovidos del Grupo VIII para utilizarse como el segundo lecho catalítico incluyen Pt/Ga, Pt/In, Pt/Sn, Pt/Ge, Pt/Cu, Pd/Sn, Pd/Ge, Pd/Cu y Rh/Sn. Cuando el metal del Grupo VIII es Rh, Pt o Pd, dicho metal Rh, Pt o Pd puede constituir entre 0.01 y 5% en peso, con preferencia entre 0.01 y 2% en peso y más preferentemente entre 0.05 y 1 % en peso del peso total del catalizador. La relación atómica

de Rh, Pt o Pd al promotor del Grupo IIIA, IV A, V A o de metal de transición puede ser de 1 :0.1-50.0, con preferencia de 1 :0.1-12.0. Por ejemplo, las relaciones atómicas del Rh, Pt o Pd a Sn pueden ser de 1:0.1 a 50, con preferencia de 1:0.1-12, más preferentemente de 1:0.2-3 y muy particularmente de 1:0.5-1.5. Las relaciones atómicas de Pt o Pd a Ge pueden ser de 1:0.1 a 50, con preferencia de 1:0.1-12 y más preferentemente de 1:0.5-8. Las relaciones atómicas de Pt o Pd a Cu pueden ser de 1:0.1-3, con preferencia de 1:0.2-2 y más preferentemente de 1:0.5-1.5.

Para evitar dudas, el metal de Grupo VIII y el promotor en los lechos catalíticos pueden estar presentes en cualquier forma; por ejemplo, como metal, o en forma de un compuesto metálico, tal como un óxido.

El segundo lecho catalítico puede contener un catalizador, tal como uno de un metal del Grupo VIII, que sea capaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad. Sin embargo, si bien tales catalizadores son útiles en ciertas aplicaciones, puede resultar particularmente ventajoso emplear, como segundo lecho catalítico, un catalizador que sea sustancialmente incapaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad. Los catalizadores sustancialmente incapaces de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad se pueden seleccionar entre una amplia gama de materiales conocidos, incluyendo los catalizadores de deshidrogenación convencionales. Los catalizadores de deshidrogenación son aquellos catalizadores capaces de convertir hidrocarburos saturados a olefinas, pero son sustancialmente incapaces de causar la combustión parcial de la fuente de hidrocarburo a la olefina bajo condiciones auto-térmicas. Por tanto, de forma conveniente, el segundo lecho catalítico puede

comprender al menos un metal seleccionado entre Fe, Ru, Os, Co, Ir, Ni, Mo, W y los Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB y VIIB de la Tabla Periódica. Algunos ejemplos específicos de tales metales son: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ni, Co, Ir y mezclas de los mismos, en especial Cu, Co, Ni, Ir y sus mezclas.

De preferencia, los catalizadores que comprenden al menos un metal seleccionado entre Fe, Ru, Os, Co, Ir, Ni, Mo, W y Grupos IB, IIB, IIIB IVB, VB y VIIB de la Tabla Periódica son promovidos con al menos un promotor seleccionado entre los metales del Grupo IVA y los metales de transición.

Los promotores adecuados del Grupo IVA incluyen Ge, Sn y Pb, preferentemente Sn. Entre los metales de transición promotores apropiados se cuentan Cr y Cu. Estos son algunos ejemplos específicos de catalizadores adecuados (y que son sustancialmente incapaces de causar la combustión parcial de la fuente de hidrocarburos a olefina bajo condiciones auto-térmicas) para utilizarse como el segundo lecho catalítico: Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn, Fe/Sn, Ru/Sn, Ni/Cu, Cr/Cu, Ir/Cu, Fe/Cu y Ru/Cu.

De forma adecuada, la zona de catalizador contiene un primer lecho catalítico capaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad y un segundo lecho catalítico que es prácticamente incapaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad.

Una zona de catalizador particularmente conveniente comprende un segundo lecho catalítico seleccionado entre Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn y Cu, y un primer lecho

catalítico de un catalizador soportado, de de solo platino.

Alternativamente, la zona de catalizador puede comprender un primero y un segundo lechos catalíticos, capaces, ambos, de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad. Como es debido, el primero y segundo lechos catalíticos pueden comprender un metal de Grupo VIII tal como Rh, Pt o Pd, siempre y cuando que el segundo lecho catalítico sea de una composición diferente respecto del primer lecho catalítico. Convenientemente, el primer lecho catalítico puede ser Rh, Pd o Pt y el segundo lecho catalítico puede ser, por ejemplo, un metal promovido del Grupo VIII, con cobre o estaño, tal como Pt/Sn. Aquellas zonas que comprenden un catalizador solo de Pt (como el primer lecho catalítico) y un catalizador de Pt/Sn (como segundo lecho catalítico) son ejemplos específicos de tales zonas.

La zona de catalizador puede comprender, también, un primer lecho catalítico que es sustancialmente incapaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad y un segundo lecho catalítico que es sustancialmente capaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad. Entre los ejemplos específicos de dicha zona de catalizador se incluyen un primer lecho catalítico seleccionado entre Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn y Cu, y un segundo lecho catalítico seleccionado entre Pt o Pd o entre Pt o Pd promovidos, como por ejemplo con cobre o estaño.

Además del primero y segundo lechos catalíticos, la zona de catalizador puede comprender otros lechos catalíticos. Por ejemplo, la zona de catalizador puede comprender de 3 a 10, y, preferiblemente, de 3 a 5 lechos catalíticos.

Cuando la zona de catalizador comprende más de dos lechos catalíticos, el catalizador del lecho o lechos adicionales puede ser o bien el mismo o distinto de los catalizadores usados para cualquiera de los lechos primero y segundo catalíticos. De manera adecuada, el catalizador usado para el lecho o lechos adicionales es el mismo que el del segundo lecho catalítico. Por ejemplo, la zona de catalizador puede comprender tres lechos catalíticos en donde el primero lecho es de platino y el segundo y tercero son ambos níquel promovido con estaño.

Debe quedar claro que las concentraciones reales de metal en los catalizadores tienden a no ser idénticas a las concentraciones nominales usadas en la preparación del catalizador, debido a que no todo el metal usado durante la preparación del catalizador llega a verdaderamente a incorporarse en la composición catalítica. De este modo, puede que las concentraciones nominales de metal tengan que variarse para garantizar las concentraciones reales de metal. Sin embargo, en general, los lechos catalíticos se preparan de manera que la concentración real de un metal particular se encuentre entre el 80 y el 99% del valor nominal, de preferencia entre el 90 y el 99%.

Cada catalizador usado en la zona del catalizador puede estar ya sea sin soportar o soportado. Adecuadamente, el catalizador no soportado puede encontrarse en la forma de una tela metálica. De preferencia, al menos un catalizador de la zona catalítica es un catalizador soportado. Convenientemente, cada catalizador de la zona catalítica es un catalizador soportado. El soporte usado para cada catalizador puede ser o bien el mismo o uno diferente. Aunque se pueden emplear una gama de materiales de soporte, en general,

los soportes de material cerámico son los más apropiados. Sin embargo, también se pueden emplear soportes metálicos.

De manera adecuada, el soporte cerámico puede ser cualquier óxido o combinación de óxidos que resulte estable a temperaturas elevadas, del orden de 600 a 1,200 °C, por ejemplo. El material de soporte cerámico tiene, preferiblemente, un bajo coeficiente de expansión térmica y es resistente a la separación de fases a temperaturas elevadas.

Entre los soportes cerámicos adecuados se cuentan la cordierita, el silicato de litio aluminio (LAS), la alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), zirconia estabilizada con itria, titanato de aluminio, niascon y zirconil-fosfato de calcio; en particular, alúmina.

El soporte cerámico puede estar revestido por lavado, con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por ejemplo.

La estructura del material de soporte es importante dado que la misma puede afectar los patrones de flujo a través del catalizador. Dichos patrones pueden influir sobre el transporte de reactantes y productos hacia y desde la superficie del catalizador, afectando con ello la actividad del catalizador. Normalmente, el material de soporte puede estar en forma de partículas, tales como esferas u otras formas granuladas, o en forma de una espuma o fibra tal como un almohadilla o esterilla fibrosa. Adecuadamente, el material de soporte en partículas ser de esferas de alúmina. Preferentemente, la forma del soporte es un monolito el cual es una estructura cerámica de múltiples canales continuos. Dichos monolitos incluyen estructuras alveolares, espumas o almohadillas fibrosas. Los poros de las estructuras monolíticas espumadas tienden a crear intrincados recorridos para los reactantes

y los productos. Dichos soportes de monolitos espumados pueden tener de 8 a 32 poros por centímetro, y con preferencia de 12 a 20. Los monolitos con canales tienen, en general, poros acanalados más rectos. Estos poros son generalmente más pequeños y pueden presentarse 80 o más de ellos por pulgada lineal de catalizador.

Las espumas cerámicas preferidas son las espumas de alúmina.

Como alternativa, el soporte puede estar presente como una capa fina o como una capa lavada sobre otro sustrato.

Cuando se emplea un catalizador soportado, los componentes metálicos del catalizador están distribuidos, preferiblemente, de un modo sustancialmente uniforme por todo el soporte.

Los catalizadores usados en la presente invención se pueden preparar por cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, se pueden usar métodos de gelificación y técnicas de impregnación en húmedo. Normalmente, el soporte se impregna con una o más soluciones que contienen a los metales, se secan y luego se calcinan en aire. El soporte puede ser impregnado en una o más etapas. De preferencia, se emplean múltiples etapas de impregnación. El soporte se seca y se calcina, preferiblemente, entre cada impregnación y luego se somete a una calcinación final, deseablemente, en aire. Luego, el soporte calcinado puede reducirse por tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno, por ejemplo.

La zona de catalizador se puede conseguir de cualquier forma que sea conveniente siempre

que la corriente reactante (hidrocarburo y gas que contiene oxígeno) entre en contacto con el primer lecho catalítico produciendo, con ello, un flujo efluente (que comprende productos de reacción y de fuente sin reaccionar), el cual luego pasa desde el primer lecho al segundo lecho catalítico. Un método conveniente para conseguir la zona catalítica consiste en usar un solo reactor, dejando un espacio entre los lechos. El espacio se puede conseguir colocando materiales sustancialmente inertes tales como alúmina, sílice y otros materiales refractarios entre los lechos catalíticos. -

Alternativamente, el espacio entre los lechos catalíticos es un espacio vacío importante.

El espacio entre los lechos catalíticos no es crítico en relación a los lechos. Sin embargo, este espacio será, preferiblemente, lo más pequeño posible. En lo posible que no exista ningún espacio importante entre los lechos catalíticos, de manera que los lechos sean adyacentes entre sí. Cuando la zona de catalizador comprende más de dos lechos, el tamaño del espacio entre éstos puede variar.

El tamaño de los lechos de catalizador puede variar de uno a otro.

Los lechos de catalizador pueden estar dispuestos vertical u horizontalmente.

El hidrocarburo puede ser cualquiera que pueda convertirse en una olefina, preferentemente una mono-olefina, bajo las condiciones de combustión parcial utilizadas.

El proceso de la presente invención se puede emplear para convertir hidrocarburos líquidos

y/o gaseosos a olefinas.. Los hidrocarburos líquidos adecuados incluyen nafta, gasóleos, gasóleos de vacío y mezclas de los mismos. Sin embargo se emplean, de preferencia, hidrocarburos gaseosos tales como etano, propano, butano y mezclas de los mismos. Adecuadamente, el hidrocarburo es un flujo que contiene parafinas y que comprende hidrocarburos con al menos dos átomos de carbono.

La fuente de hidrocarburos se mezcla con cualquier gas apropiado que contenga oxígeno. De forma adecuada, el gas que contiene oxígeno es oxígeno molecular, aire y/o mezclas de los mismos. El gas que contiene oxígeno se puede mezclar con un gas inerte tal como nitrógeno o argón.

Se pueden incluir componentes de flujo adicionales, si así se desea. Convenientemente, con la corriente reactante se pueden alimentar de forma simultánea hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono o vapor de agua.

Resulta adecuada cualquier relación molar de hidrocarburo a gas que contiene oxígeno siempre que se obtenga la olefina deseada en el proceso de la presente invención. La relación estequiométrica preferida de hidrocarburo a gas que contiene oxígeno es de 5 a 16 veces, con preferencia de 5 a 13,5 y, en particular, de 6 a 10 veces la relación estequiométrica de hidrocarburo a gas que contiene oxígeno, necesaria para obtener la combustión completa del hidrocarburo a dióxido de carbono y agua.

El hidrocarburo se pasa por el catalizador a una velocidad espacial de gas mayor de 10.000/h, con preferencia mayor de 20.000/h y más preferentemente mayor de 100.000/h.

Sin embargo, ha de entenderse que la velocidad espacial óptima del gas dependerá de la presión y naturaleza de la composición de la fuente.

Con preferencia, a la zona de reacción se alimenta hidrógeno simultáneamente con el hidrocarburo y el gas que contiene oxígeno. La relación molar de hidrógeno a gas que contiene oxígeno puede variar en cualquier rango operativo siempre que se produzca la olefina deseada. Adecuadamente, la relación molar de hidrógeno a gas que contiene oxígeno es de 0.2 a 4, con preferencia de 1 a 3.

Las fuentes adicionales de hidrógeno son ventajosas debido a que, en presencia del catalizador, el hidrógeno se quema en relación al hidrocarburo, aumentando con ello la selectividad de la olefina del proceso global.

De preferencia, la mezcla reactante de hidrocarburo y gas conteniendo oxígeno (y opcionalmente la fuente adicional de hidrógeno) se precalienta antes de entrar en contacto con el catalizador. En general, la mezcla reactante se precalienta a temperaturas por debajo de la temperatura de auto ignición de la mezcla reactante.

Favorablemente, se puede emplear un intercambiador de calor para precalentar la mezcla reactante antes de que entre en contacto con el catalizador. El uso de un intercambiador de calor permite calentar la mezcla reactante a altas temperaturas de precalentamiento, tal como la temperatura de auto-ignición de la mezcla reactante o por encima de ella. El uso de altas temperaturas de precalentamiento resulta beneficioso ya que se requiere menos oxígeno reactante, lo cual se traduce en beneficios económicos. Además, el uso de altas

temperaturas de precalentamiento puede dar como resultado una selectividad mejorada de la olefina producida. Igualmente, se ha comprobado que el uso de altas temperaturas de precalentamiento mejora la estabilidad de la reacción dentro del catalizador, conduciendo ello a velocidades de alimentación superficiales sostenibles y más elevadas.

Debe quedar claro que la temperatura de auto-ignición de una mezcla reactante depende de la presión y también de la composición de la fuente: no se trata de un valor absoluto. Normalmente, en procesos de craqueo auto-térmico, en donde el hidrocarburo es etano a una presión de 2 atmósferas, se puede emplear una temperatura de precalentamiento de hasta 450 °C.

El proceso de la presente invención se puede efectuar adecuadamente a una temperatura en la salida del catalizador del orden de 600 a 1,200 °C, con preferencia de 850 a 1,050 °C y, en especial, de 900 a 1,000 °C.

El proceso de la presente invención se puede realizar o bien a presión atmosférica o a presión elevada. Adecuadamente, la presión puede ser de 0 a 2 bares absolutos, con preferencia de 1.5 a 2 bares absolutos, como por ejemplo, a 1.8 bares absolutos. También resultan adecuadas las presiones elevadas, por ejemplo, de 2 a 50 bares absolutos.

Cuando el proceso de la presente invención se efectúa a presión elevada, los productos de reacción pueden ser enfriados rápidamente a medida que los mismos salen de la cámara de reacción, para evitar que tengan lugar otras reacciones.

Cualquier coque producido en el proceso de la presente invención puede eliminarse ya sea por medios mecánicos o utilizando uno de los métodos de descoquificación como el que se describe en EP-A-O 709 446, cuyo contenido se incorpora aquí solo con fines de referencia.

Ahora ilustraremos la invención a modo de ejemplo, únicamente, y haciendo referencia a la Figura 1 y a los siguientes ejemplos.

La Figura 1 representa, en forma esquemática, un aparato adecuado para utilizarse en el proceso de la presente invención.

La Figura 2 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la selectividad de etileno, de utilizar múltiples lechos de catalizador de Pt promovido con Sn, en comparación con un único lecho de catalizador de solo Pt.

La Figura 3 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la selectividad de etileno, de utilizar lechos triples de catalizadores de Pt y Ni-Sn, en comparación con un lecho triple de catalizador de solo Pt.

La Figura 4 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la selectividad de etileno, de utilizar un lecho doble de catalizadores de Co promovidos con Pt y Sn, en comparación con un lecho doble de catalizador de solo Pt.

La Figura 5 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la selectividad de etileno, de utilizar

un lecho doble de catalizadores de Co promovidos con Pt y Cu, en comparación con un lecho doble de catalizador de solo Pt y un lecho simple de catalizador de Co promovido con Cu.

La Figura 6 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la selectividad de etileno, de utilizar un lecho doble de catalizadores de Pt y de Pt promovido con Sn, en comparación con lechos únicos de catalizadores de solo Pt y de Pt promovido con Sn.

La Figura 7 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la selectividad de etileno, de utilizar lechos dobles de catalizadores de Ir promovidos con Pt y Sn, en comparación con un lecho doble de catalizador de solo Pt.

La Figura 1 muestra un aparato (10) que comprende un reactor de cuarzo (12) rodeado por un horno calentado eléctricamente (14). El reactor (12) está acoplado a un suministro de gas que contiene oxígeno (16) y a un suministro de fuente de hidrocarburos (18). Opcionalmente, la fuente de hidrocarburos puede comprender una fuente adicional de hidrógeno y un diluyente tal como nitrógeno. En la práctica, el reactor (12) está provisto de una zona de catalizador (20) que es capaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad y comprende de uno a tres lechos catalíticos (22, 24 y 26). Los lechos catalíticos (22, 24 y 26) están situados entre pantallas térmicas LAS (28, 30).

En la práctica, el horno (14) se regula con el fin de mantener al mínimo las pérdidas de calor y los reactantes se introducen en el reactor por la línea (32). A medida que los reactantes entran en contacto con los lechos catalíticos (22, 24, 26) parte de la fuente de

hidrocarburos se quema para producir agua y óxidos de carbono. El hidrógeno de la fuente adicional se puede quemar, también, para producir agua. Ambas reacciones de combustión son exotérmicas y el calor producido en las mismas se emplea para impulsar el craqueo del hidrocarburo para producir la olefina.

Preparación del catalizador

Catalizador A (1 % en peso de Pt sobre alúmina)

Bloques de espuma de alúmina (28 mm. de diámetro por 30 mm. de profundidad, 30 poros por pulgada) se impregnan repetidamente con una solución acuosa de cloruro de tetramina-platino (II). La solución de cloruro de tetramina-platino (II) se preparó con sal suficiente para conseguir una carga nominal de Pt de 1 % en peso, en el caso de que se incorporara la totalidad del metal de la sal en la formulación de catalizador final. El volumen de agua desionizada utilizada en la solución de tetramina-platino fue equivalente a tres veces el volumen de los bloques de espuma de alúmina. Entre las impregnaciones, la solución en exceso se separó de los bloques de espuma. Luego éstos se secaron en aire entre 120 y 140 °C por alrededor de 30 minutos y después se calcinaron en aire a 450 °C por otros 30 minutos (para descomponer la sal de Pt a metal Pt sobre la superficie de la espuma). Una vez que se absorbió toda la solución sobre las espumas (normalmente se necesitaron tres impregnaciones), los bloques se secaron y se sometieron a una calcinación final en aire a 1,200 °C durante 6 horas.

Catalizador B (1 % en peso de Pt, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Bloques de espuma de alúmina (99,5% de alúmina; 28 mm. de diámetro por 30 mm. de profundidad, 30 poros por pulgada) se impregnaron alternadamente con soluciones acuosas

de cloruro de tetramina-platino (II) y cloruro de estaño (II)/HCl. Las soluciones acuosas se prepararon con suficiente sal para proporcionar una carga final de 1 % en peso de platino y 4% en peso de estaño, suponiendo una absorción de 100% y con un volumen de agua desionizada equivalente a tres veces el volumen de los materiales de soporte a impregnar. Entre las impregnaciones, la solución sobrante se separó de los bloques de espuma y éstos se secaron en aire entre 120 y 140 °C; luego se calcinaron en aire a 450 °C durante alrededor de 30 minutos. Una vez que se habían absorbido todas las soluciones sobre los bloques de espuma, éstos se secaron y se calcinaron en aire a 600 °C durante 6 horas.

Catalizador C (3% en peso de Pt sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador A excepto que la solución empleada de cloruro de tetramina-platino (II) fue de concentración suficiente para producir un catalizador que tuviera una carga nominal de Pt de 3% en peso.

Catalizador D (0.2% en peso de Ni, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador B excepto que los bloques de espuma de alúmina fueron impregnados alternadamente con soluciones acuosas de nitrato de níquel(II) y cloruro de estaño(II)/HCl diluido, de concentración suficiente para producir un catalizador que tuviese una carga nominal de 0.2% en peso de Ni y 4% en peso de estaño.

Catalizador E (1 % en peso de Ni, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador D excepto que la concentración de la solución usada de nitrato de níquel(II) fue tal que se obtuvo un catalizador con una carga nominal de Ni de 1 % en peso.

Catalizador F (1 % en peso de Co, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador B excepto que los bloques de espuma de alúmina se impregnaron alternadamente con soluciones acuosas de nitrato de cobalto(II) y cloruro de estaño(II)/HCl diluido, de concentración suficiente para producir un catalizador que tuviese una carga nominal de 1 % en peso de Co y 4% en peso de estaño.

Catalizador G (1 % en peso de Co, 0.3% en peso de Cu sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador B excepto que los bloques de espuma de alúmina fueron impregnados alternadamente con soluciones acuosas de nitrato de cobalto(II) y cloruro de cobre(II), de concentración suficiente para producir un catalizador que tuviese una carga nominal de 1 % en peso de Co y 0.3% en peso de Cu.

Catalizador H (1 % en peso de Pt, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se preparó una solución etanólica que comprende ácido hexacloroplatínico H_2PtCl_6 , cloruro de estaño(II) SnCl_2 y una pequeña cantidad de ácido clorhídrico. La solución contenía suficientes sales de platino y estaño como para conseguir una carga final de 1 % en peso de platino y 4% en peso de estaño, en el caso de que se absorbiese la totalidad de la sal sobre el material de soporte durante las impregnaciones. El volumen de etanol empleado fue equivalente a tres veces el volumen de los bloques de espuma de alúmina que debían utilizarse como material de soporte. Los bloques de espuma de alúmina (30 poros por pulgada, 28 mm. de diámetro, 30 mm. de profundidad) se impregnaron de forma repetida con la solución etanólica hasta que toda la solución se absorbió en los bloques (se necesitaron cuatro impregnaciones). Entre las impregnaciones, la solución sobrante se

separó de los bloques de espuma y los bloques se secaron en aire entre 120 y 140 °C y luego se calcinaron en aire a 450 °C por alrededor de 30 minutos. Una vez que todas las soluciones se habían absorbido en los bloques de espuma, éstos se secaron y se sometieron a una calcinación final en aire a 600 °C durante 6 horas.

Catalizador I (1 % en peso de Ir, 0.3% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador B excepto que los bloques de espuma de alúmina se impregnaron alternadamente con soluciones acuosas de cloruro de iridio(II) y cloruro de estaño(II)/HCl diluido, de concentración suficiente para producir un catalizador que tuviese una carga nominal de 1 % en peso de Ir y de 0.3% en peso de Sn.

Catalizador J (3% en peso de Pt sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador A excepto que se utilizaron bloques de espuma de alúmina de 15 mm. de diámetro por 30 mm. de profundidad y con 30 poros por pulgada, y los bloques se impregnaron con una concentración suficiente de solución de cloruro de tetramina-platino(II) para conseguir una carga nominal de Pt de 3% en peso.

Catalizador K (1 % en peso de Cu sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador A excepto que se utilizaron bloques de espuma de alúmina de 15 mm. de diámetro por 30 mm. de profundidad y con 30 poros por pulgada, y los bloques se impregnaron con una concentración suficiente de solución de nitrato de cobre(II) para conseguir una carga nominal de Cu de 1 % en peso.

Catalizador L (3% en peso de Pt sobre esferas de alúmina)

39

170

Se calcinaron esferas de alúmina (1,8 mm. de diámetro, área superficial 210 m²/g aproximadamente), suministradas por Condea, previamente en aire a 1.200°C durante 6 horas con el fin de eliminar cualquier porosidad residual asociada con las esferas.

Se midió el peso de las esferas a utilizar en la preparación y se calculó el peso de platino requerido para proporcionar la carga de platino final esperada de 3% en peso usando la siguiente ecuación:

$$\text{Platino elemental requerido (g)} = 3/100 \times \text{peso de esferas de alúmina (g)}$$

Se disolvió una cantidad de cloruro de tetramina-platino(II) correspondiente a la masa calculada de metal platino, en un volumen de agua desionizada equivalente al volumen del lecho de las esferas de alúmina.

Las esferas se colocaron en una solución de platino durante alrededor de 20 minutos. El exceso de solución de platino se retiró y las esferas fueron transferidas, para secado, a una bandeja de sílice y se eliminó la humedad en un horno de secado regulado a 120 °C y mantenido a esa temperatura durante 30 minutos. Las esferas fueron transferidas entonces a un horno de calcinación regulado a 450 °C y mantenido a esa temperatura durante 30 minutos, tras lo cual fueron transferidas al horno de secado para enfriarlas a 120°C, y posteriormente dejarlas llegar a temperatura ambiente. El resto de la solución de platino fue absorbida sobre las esferas y se repitió el proceso de secado y calcinación hasta que toda la solución de platino se absorbió en las esferas. Después de la calcinación final a 450°C, las esferas fueron sometidas a otra calcinación a una temperatura de 1,200 °C durante 6 horas

171 40

(incrementada desde 450 °C hasta 1.200°C a una tasa de 5 °C/minuto); luego se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente.

Catalizador M (1 % en peso de Cu sobre esferas de alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador L excepto que la solución de Pt fue sustituida por una cantidad suficiente de solución de nitrato de cobre(II) para proporcionar una carga de cobre final esperada de 1 % en peso.

Experimento 1 (lecho doble-1 % en peso de Pt sobre alúmina; 1 % en peso de Pt sobre alúmina)

En el reactor de la Figura 1 se situaron dos lechos de catalizador A en secuencia uno con respecto al otro, como los lechos catalíticos 22 y 24 (siendo el lecho catalítico 22 el primero de ellos). Las dimensiones de los lechos catalíticos fueron de 15 mm. de diámetro, 30 mm. de profundidad y tenían una porosidad de 30 poros por pulgada. El diámetro interno del reactor fue de 28 mm. El horno del reactor se reguló en 750 °C.

Se pasaron entonces oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno por los lechos catalíticos a una tasa de flujo de gas total fija de 36.9 nl/min. Las tasas de flujo del gas se controlaron empleando controladores térmicos del flujo de masa suministrados por Bronkhorst Hi Tec BV. La relación volumétrica de alimentación de $H_2:O_2$ se mantuvo en una relación de alrededor de 2:1, mientras que la concentración de hidrógeno en la alimentación se mantuvo en 10% para permitir llevar a cabo el balance de masas. En el transcurso de la reacción, se ajustó la relación de flujo de oxígeno:etano con el fin de variar el grado de conversión de etano desde 40 a 90% aproximadamente. Se midieron los cambios correspondientes en la selectividad de etileno y los resultados se pueden observar en la

172 41

Figura 2.

La composición del producto fue analizada por cromatografía de gases equipada con detectores de la conductividad térmica y de la ionización a la llama.

Ejemplo 1 (Lecho doble - 1 % en peso de Pt sobre alúmina: 1 % en peso de Pt, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el experimento 1 excepto que el catalizador A se utilizó como lecho catalítico (22) y el catalizador B se utilizó como lecho catalítico (24) y, antes de la reacción, los lechos catalíticos (22 y 24) fueron reducidos *in situ* dejando pasar sobre los lechos alrededor de 1,0 nl/min. de hidrógeno y 1,5 nl/min. de nitrógeno, a 750 °C durante 1 hora.

En la Figura 2 se ilustran las selectividades de etileno obtenidas.

Puede verse que una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de platino promovido con estaño, situado en el flujo por delante de un lecho de catalizador de platino, proporciona una mayor selectividad de etileno que la obtenida en el Experimento 1 en donde la zona catalítica comprendía dos lechos de catalizador de solo platino.

Ejemplo 2 (Lecho triple- 1 % en peso de Pt sobre alúmina: alúmina: 1 % en peso de Pt, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el Ejemplo 1 excepto que se situó un bloque de alúmina entre los lechos catalíticos 22 y 24. En la Figura 2 se ilustran las selectividades de etileno obtenidas. Como puede verse en la Figura, la selectividad de etileno obtenida utilizando una zona catalítica

que comprende una secuencia de lechos de platino, alúmina y platino promovido con estaño es mayor que la obtenida a partir de una zona catalítica que comprende un solo lecho de platino, pero menor que la obtenida a partir de una zona catalítica que contiene un lecho de catalizador de platino promovido con estaño ubicada en el flujo por delante de un lecho de catalizador de solo platino.

Experimento 2 (Lecho triple-3% en peso de Pt; 3% en peso de Pt)

Dentro del reactor de la Figura 1 se cargaron tres lechos de catalizador C en secuencia, tal y como los lechos catalíticos 22, 24 y 26. Entonces, los tres lechos catalíticos fueron reducidos *in situ* haciendo pasar por los lechos aproximadamente 1.0 nl/min. de hidrógeno y 1.5 nl/min. de nitrógeno, a 750 °C, durante 1 hora.

Por los lechos catalíticos se pasaron, entonces, oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno en la forma descrita en el Experimento 1. Se midieron los correspondientes cambios en la selectividad de etileno y los resultados se incluyeron en la Figura 3.

Ejemplo 3 (Lecho triple-3% en peso de Pt sobre alúmina; 0.2% en peso de Ni, 4% en peso de Sn sobre alúmina, 0.2% en peso de Ni, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el Experimento 2 excepto que se utilizó el catalizador como lecho catalítico 22 y se utilizó el catalizador D como los lechos catalíticos 24 y 26; y los tres lechos fueron reducidos *in situ* pasando aproximadamente 1.0 nl/min. de hidrógeno y 1.5 nl/min. de nitrógeno por los lechos a 750 °C durante 1 hora.

Las selectividades a etileno obtenidas en el Ejemplo 3 se ilustran en la Figura 3. Los

resultados demuestran que el uso de una zona catalítica que comprende dos lechos de catalizador de níquel promovido con estaño situados en el flujo por delante de un lecho de catalizador de solo platino conduce a una mayor selectividad de etileno que la observada en el Experimento 2 en donde la zona catalítica comprendía tres lechos de solo Pt.

Ejemplo 4 (Lecho triple-3% en peso de Pt sobre alúmina; 1 % en peso de Ni, 4% en peso de Sn sobre alúmina; 1 % de Ni, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el Ejemplo 3 excepto que se utilizó el catalizador E para los lechos catalíticos 24 y 26.

Las selectividades a etileno obtenidas en el Ejemplo 4 se ilustran en la Figura 3. Los resultados demuestran que el uso de una zona catalítica que comprende dos lechos de 1 % en peso de Ni y 4% en peso de Sn situados en el flujo por delante de un catalizador de solo platino conduce a mayores selectividades de etileno que aquellos observados en el Experimento 2 en donde se utilizó una zona catalítica de tres lechos de solo Pt. Sin embargo, en comparación con las selectividades obtenidas en el Ejemplo 3, se puede apreciar que a mayores cargas de níquel las selectividades disminuyen en un mayor grado a una elevada conversión de etano.

Experimento 3 (Lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 3% en peso de Pt sobre alúmina)

Se cargaron dos lechos de catalizador C en secuencia en el reactor de la Figura 1 como los lechos catalíticos 22 y 24.

Entonces, se pasaron oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno por los lechos catalíticos en la forma descrita en el Experimento 1. Se midieron los correspondientes cambios en la selectividad de etileno y los resultados reunieron en la Figura 4.

Ejemplo 5 (Lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina: 1 % en peso de Co, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el experimento 3 excepto que se utilizó el catalizador F como lecho catalítico 24 y los lechos catalíticos 22 y 24 se redujeron *in situ* dejando 1.0 nl/min. de hidrógeno y 1.5 nl/min. de nitrógeno a una temperatura de 750 °C durante 1 hora.

Las selectividades a etileno obtenidas en el Ejemplo 5 se ilustran en la Figura 4. Los resultados demuestran que el uso de una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de cobalto promovido con estaño, situado en el flujo por delante de un lecho de catalizador de solo platino conduce a una mayor selectividad de etileno en relación con la observada en el Experimento 3, en donde se utilizó una zona catalítica de dos lechos de catalizador de solo platino.

Experimento 4 (Lecho único-1 % en peso de Co, 0.3% en peso de Cu sobre alúmina).

Se cargó el catalizador G en el reactor de la Figura 1 como el único lecho catalítico 22. El lecho catalítico fue reducido *in situ* dejando pasar por el lecho aproximadamente 1.0 nl/min. de hidrógeno y 1.5 nl/min. de nitrógeno a 750 °C durante 1 hora.

Se pasaron entonces oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno por el catalizador en la forma descrita en el Experimento 1. Los correspondientes cambios en la selectividad a etileno se

176 45

midieron y los resultados se muestran en la Figura 5.

Experimento 4A (Lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 3% en peso de Pt sobre alúmina 2

Se repitió el Experimento 4 excepto que se utilizaron 2 lechos de catalizador C (22, 24).

Ejemplo 6 (Lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 1 % en peso de Co.J).3% en peso de Cu sobre alúmina)

Se repitió el experimento 4 excepto que se utilizó el catalizador C como lecho catalítico 22 y se utilizó el catalizador G como lecho catalítico 24.

Las selectividades de etileno obtenidas en el Ejemplo 6 se ilustran en la Figura 5. Como puede verse a partir de la Figura 5, el uso de una zona catalítica que contiene un lecho de catalizador de platino y un lecho de catalizador de cobalto promovido con cobre da lugar a una mayor selectividad de etileno que una zona catalítica que comprende un único lecho de catalizador de cobalto promovido con cobre.

En la Figura 5 se ilustra, también, la selectividad de etileno obtenida en el Experimento 4A. A partir de la Figura 5 puede apreciarse que la selectividad de etileno obtenida de una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de platino y un lecho de catalizador de cobalto promovido con cobre es igualmente mayor que la obtenida de una zona catalítica que comprende dos lechos de catalizador de solo platino.

Experimento 5 (Lecho único-1 % en peso de Pt, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se cargó el catalizador H en el reactor de la Figura 1 como único lecho catalítico 22. El

lecho catalítico se redujo *in situ* dejando pasar por el lecho aproximadamente 1,0 nl/min. de hidrógeno y 1,5 nl/min. de nitrógeno a una temperatura de 750 °C durante 1 hora.

Se pasaron entonces oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno por el lecho catalítico en la forma descrita en el Experimento 1 y se midieron los cambios correspondientes en la selectividad de etileno; los resultados se ofrecen en la Figura 6. Puede verse que las selectividades a olefina obtenidas usando un lecho catalítico preparado con el método de preparación etanólica de catalizador H, son relativamente pobres.

Ejemplo 7 (Lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 1 % en peso de Pt, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el Experimento 5 excepto que se utilizaron dos lechos catalíticos (22, 24). El catalizador C se utilizó como lecho catalítico 22 y el catalizador H se utilizó como lecho catalítico 24.

En la Figura 6 puede apreciar las selectividades de etileno obtenidas en el Ejemplo 7. Allí puede verse que el uso de una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de platino promovido con estaño, situado en el flujo por delante de un lecho de catalizador de solo platino, indica una mayor selectividad de olefina en comparación con una zona catalítica que comprende un solo lecho de catalizador de platino promovido con estaño.

En la Figura 6 se ilustran también las selectividades de etileno obtenidas utilizando una zona catalítica que comprende dos lechos catalíticos de 3% en peso de Pt (catalizador C). Como puede verse en la Figura 6, las selectividades de olefina obtenidas usando una zona

catalítica que comprende un lecho catalítico de platino promovido con estaño, situado en el flujo por delante de un lecho catalítico de solo platino, son mayores que las obtenidas empleando una zona catalítica que comprende dos lechos de catalizador de solo platino.

Ejemplo 8 (Lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 1 % en peso de Ir, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se cargaron el catalizador C y el catalizador I en secuencia dentro del reactor de la Figura 1 como los lechos catalíticos 22 y 24, respectivamente. Los lechos fueron reducidos *in situ* dejando pasar por los lechos aproximadamente 1.0 nl/min. de hidrógeno y 1.5 nl/min. de nitrógeno a 750 °C durante 1 hora.

Se pasaron, entonces, oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno por el catalizador en la forma descrita en el Experimento 1. Se midieron los cambios correspondientes en la selectividad de etileno y los resultados se ofrecen en la Figura 7. Allí se muestran, también, las selectividades de etileno obtenidas de una zona catalítica que comprende dos lechos de catalizador de 3% en peso de Pt (catalizador C). Puede verse que las selectividades de olefina obtenidas usando una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de iridio promovido con estaño, situado en el flujo por delante de un lecho de catalizador de solo platino, son mayores que las obtenidas en una zona catalítica que comprende dos lechos de catalizador de solo platino.

Ejemplo 9 (Lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 1 % en peso de Ir, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el Ejemplo 8 bajo condiciones idénticas en el proceso. Como puede verse en la

Figura 7, las selectividades de etileno conseguidas son prácticamente las mismas que las logradas en el Ejemplo 8.

Experimento 6 (Lecho único-3% en peso de Pt sobre alúmina)

En el reactor de la Figura 1 se cargó un lecho de catalizador J de 15 mm. de diámetro por 60 mm. de profundidad y con un volumen de 10.60 cm³

Se calentó el lecho catalítico hasta 200 °C, aproximadamente, bajo nitrógeno a la presión de reacción. Las fuentes de oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno se mezclaron y precalentaron a 175 °C, aproximadamente y luego se pusieron en contacto con el catalizador bajo las condiciones indicadas en la siguiente Tabla 1. La presión de reacción fue de 1 bar absoluto.

La conversión de etano y la selectividad a etileno se calcularon usando las siguientes ecuaciones, a partir del análisis de la alimentación y de las velocidades de flujo y composiciones de los productos:

Conversión de etano = 100 x Etano en la fuente (g/min.) – etano en el producto (g/min.)
(%) Etano en la fuente (g/min.)

Selectividad a etileno = 100 x Etileno en el producto (g/min.)
(g por 100g de etano Etano en la fuente (g/min.) – etano en el producto (g/min.)
convertido)

Los resultados se ofrecen en la Tabla 1.

180 5/9

Ejemplo 10 (Lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina: 1 % en peso de Cu sobre alúmina)

Se repitió el Experimento 6 excepto que el reactor se cargó con un lecho de catalizador K situado inmediatamente en el flujo por delante del catalizador J, de manera que no existía espacio de separación entre los lechos. El lecho de catalizador K era de 15 mm. de diámetro por 60 mm. de profundidad.

Las selectividades a etileno obtenidas en el Ejemplo 10 se ofrecen en la Tabla 1.

Tabla 1

Tabla 1

Zona catalítica	Temperatura precalentamiento (°C)	Temperatura para catalizador (°C)	Temperatura salida catalizador (°C)	C ₂ H ₄ n/l/min	H ₂ n/l/min	O ₂ n/l/min	Alimentación N ₂ n/l/min	Total al reactor n/l/min	O ₂ /C ₂ H ₄ Relación alimentación (p/p)	Conversión de etano (%)	Selectividad a C ₂ H ₄ Por 100 g de etano convertido
Expt 6	180	491	912	6,46	6,30	3,15	1,77	17,68	0,65	63,30	71,66
Expt 6	180	500	924	6,18	6,49	3,24	1,78	17,69	0,70	69,98	69,83
Expt 6	178	507	933	5,92	6,66	3,33	1,76	17,67	0,75	76,30	67,92
Expt 6	176	514	945	5,68	6,82	3,41	1,74	17,65	0,80	81,77	65,35
Ej. 10	182	621	911	7,48	5,61	2,81	1,56	17,46	0,50	47,43	79,07
Ej. 10	181	635	919	7,11	5,86	2,93	1,55	17,45	0,55	53,46	78,18
Ej. 10	181	652	928	6,77	6,06	3,05	1,53	17,41	0,60	60,67	76,35
Ej. 10	175	662	933	6,46	6,30	3,15	1,54	17,45	0,65	67,04	74,79
Ej. 10	178	680	941	6,16	6,49	3,24	1,52	17,43	0,70	73,25	72,60
Ej. 10	179	694	950	5,92	6,66	3,33	1,52	17,43	0,75	78,50	70,70
Ej. 10	177	717	968	5,68	6,82	3,41	1,54	17,45	0,80	85,03	67,05

Como puede verse a partir de la Tabla 1, el uso de una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de solo cobre situado en el flujo por delante de un lecho de catalizador de solo platino indica una mayor selectividad a olefina en comparación con una zona

181-50

catalítica que comprende un lecho único de catalizador de solo platino.

Experimento 7 (Lecho único-3% en peso de Pt sobre esferas de alúmina)

Se ensayó el catalizador L como un lecho de esferas compactado, soportado sobre un bloque de espuma de alúmina de 15 mm. de diámetro por 10 mm. de profundidad y con una porosidad de 30 poros por pulgada. El lecho de catalizador tenía 15 mm. de diámetro por 60 mm. de profundidad y un volumen de 10.60 cm³. Se colocó un lecho del catalizador en un reactor metálico (diámetro interno 15 mm.) revestido de cuarzo y equipado con una camisa de presión. La camisa de presión se había calentado exteriormente.

El lecho de catalizador se purgó bajo nitrógeno a 1,8 bares absolutos y se elevó la temperatura del gas de entrada a 200 °C, aproximadamente, empleando calentadores eléctricos.

Los flujos de etano, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno se mezclaron y luego se pasaron por el lecho catalítico con las composiciones indicadas en la Tabla 2. La composición del producto fue analizada por cromatografía de gases equipada con detectores de conductividad térmica y de ionización de llama. Las tasas de flujo del gas se controlaron mediante controladores térmicos del flujo de masa (de Bronkhorst HiTec BV).

A partir del análisis de la alimentación y de las velocidades de flujo y composiciones del producto, se calcularon la conversión de etano y las selectividades de etileno usando las ecuaciones indicadas anteriormente en el Experimento 6; los resultados se ofrecen en la Tabla 2.

182 St

Ejemplo 11 (lecho doble-3% en peso de Pt sobre esferas de alúmina; 1 % en peso de Cu sobre esferas de alúmina)

Se repitió el proceso del experimento 7 excepto que se utilizó un lecho catalítico doble. Se colocó un lecho de catalizador M (15 mm. de diámetro por 30 mm. de profundidad) en el flujo inmediatamente por delante de un lecho de catalizador L (15 mm. de diámetro por 30 mm. de profundidad), de manera que no existía espacio de separación entre los dos lechos. El lecho catalítico M estaba soportado sobre un bloque de espuma de alúmina de 15 mm. de diámetro por 10 mm. de profundidad y con una porosidad de 30 poros por pulgada.

Las selectividades a etileno obtenidas se ofrecen en la Tabla 2.

Tabla 2

Tabla 2

Catalizador	Temperatura alimentación (°C)	Temperatura para catalizador (°C)	Temperatura salida catalizador (°C)	C ₂ H ₄ n/l/min	H ₂ l/min	O ₂ l/min	Alimentación N ₂ n/l/min	Total al reactor n/l/min	O ₂ /C ₂ H ₄ Relación alimentación (p/p)	Conversión de C ₂ H ₄ (%)	Selectividad a C ₂ H ₄ por 100 g de etano convertido
L	247	744	816	41,64	31,04	15,61	3,10	91,39	0,50	37,11	68,80
L	249	754	836	39,45	32,61	16,29	3,08	91,44	0,55	44,67	67,16
L	246	764	852	37,56	33,85	16,93	0,00	88,33	0,60	50,11	68,07
L	246	775	865	35,89	34,85	17,48	3,04	91,26	0,65	55,56	66,23
L	245	774	875	34,30	35,97	18,01	3,06	91,34	0,70	62,74	66,12
L	245	778	885	32,89	36,87	18,49	3,12	91,37	0,75	68,41	63,28
L	244	781	895	31,57	37,88	18,96	3,08	91,50	0,80	73,80	63,09
L	244	779	907	30,31	38,66	19,33	3,08	91,39	0,85	78,89	60,95
L y M	240	950	920	41,62	31,16	15,61	4,42	92,80	0,50	56,66	76,68
L y M	241	905	931	39,47	32,61	16,31	4,32	92,72	0,55	63,45	75,55
L y M	241	861	941	37,60	33,85	16,94	4,15	92,53	0,60	70,20	72,17
L y M	241	848	951	35,90	34,97	17,47	4,07	92,40	0,65	74,95	71,84
L y M	242	851	963	34,32	35,97	18,01	3,99	92,29	0,70	80,62	67,67
L y M	242	860	975	32,90	36,98	18,51	3,92	92,31	0,75	84,74	66,23
L y M	242	873	989	31,57	37,88	18,95	3,86	92,26	0,80	88,58	63,00
L y M	242	887	1006	30,32	38,66	19,33	3,80	92,11	0,85	91,82	59,19

Catalizador L = 3% en peso de Pt sobre alúmina

Catalizador M = 1 % en peso de Cu sobre alúmina.

La Tabla 2 demuestra claramente que una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de cobre situado en el flujo por delante de un lecho de catalizador de solo platino consigue una mayor selectividad a olefina en comparación con una zona catalítica que comprende un solo lecho de catalizador de platino.