



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad 03-000678-00006-0000
Fec 2006 11-08 16 37 42 Dep 2020 NUECREACIONES
Tra 11 PATENTEYII
Evs 378 FASENACIONALI
Act 444 RESPUESTAREQUE Fols 6 41

SEÑORES

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E S D

COD 008

RE SOLICITUD DE PATENTE EN COLOMBIA

EXPEDIENTE Nº 03000678

TITULO PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE OLEFINAS

SOLICITANTE INEOS EUROPE 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 aquí 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



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"

La reivindicación 1 también ha sido enmendada para indicar que la velocidad de alimentación superficial de dicha mezcla es al menos de 300cm s⁻¹ a temperatura estándar y presión operativa, donde el proceso es llevado a cabo a presión elevada. Esta información se basa en el contenido de la página 6 final del tercer párrafo y página 15 inicio del último párrafo de la versión original)

Igualmente, en dicha reivindicación se precisa la definición de "la velocidad de alimentación superficial" según se establece en la página 3 párrafo 2

En cuanto a los cuestionamientos sobre el hecho que el procedimiento no está definido en función de los pasos, el solicitante ha modificado la reivindicación 1 para superar dicha objeción

No obstante, el solicitante hace énfasis en el hecho de que una sola condición que se cambie en un proceso es suficiente para que dicho proceso sea novedoso y sobretodo, para que la productividad o las propiedades del producto cambien. Tal es el caso de este procedimiento donde una nueva condición del procedimiento, que es el controlar la velocidad de alimentación superficial de la mezcla corriente arriba del catalizador, para que su velocidad sea al menos de 300 cm/s, y quemar parcialmente la mezcla de hidrocarburo y un gas conteniendo oxígeno, en una zona de reacción y en presencia de un catalizador que es capaz de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible para producir la olefina, es suficiente para que se pueda contarse con un proceso donde se emplean altas velocidades de alimentación,

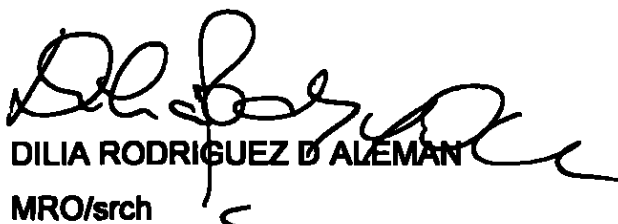
Clarke, Modet & C^o
COLOMBIA

mayores a las que se utilizan hasta ahora, pero sin detener la conversión de la alimentación hidrocarbonada, los rendimientos de la oleofina y requiriendo un menor número de reactores y presentando un menor riesgo de retorno de llama, tal como se expresó en la página 6 de la versión radicada inicialmente

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 ALEMAN
MRO/srch

REIVINDICACIONES

- 1 Procedimiento para la producción de una olefina que se caracteriza porque comprende los pasos de
 - a Alimentar una zona de reacción con una mezcla de un hidrocarburo y un gas conteniendo oxígeno, a una velocidad de alimentación superficial de al menos 300 cm s^{-1} , siendo dicha velocidad de alimentación superficial la velocidad lineal de la mezcla corriente arriba del catalizador a temperatura estandar y presión operativa, donde el proceso es llevado a cabo a presión elevada, y
 - b quemar parcialmente la mezcla de un hidrocarburo y un gas conteniendo oxígeno, en una zona de reacción y en presencia de un catalizador que es capaz de soportar la combustión por encima del límite superior de explosividad del combustible para producir la olefina.
- 2 Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la velocidad de alimentación superficial de la mezcla de hidrocarburo y gas conteniendo oxígeno es de 300 a 5000 cm/s
- 3 Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el hidrocarburo es una fuente de hidrocarburo que contiene parafina con al menos 2 átomos de carbono
- 4 Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el hidrocarburo se elige del grupo consistente en etano, propano, butano, nafta, gasóleo, gasóleo de vacío y mezclas de los mismos
- 5 Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la relación molar de hidrocarburo a gas conteniendo oxígeno es de 5 a 16 veces la relación estequiométrica de hidrocarburo a gas conteniendo oxígeno requerida para una combustión completa a dióxido de carbono y agua
- 6 Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se co-alimenta hidrógeno en la zona de reacción

- 7 Procedimiento segun la reivindicación 6, caracterizado porque la relación de hidrogeno a gas conteniendo oxígeno es de 0,2 a 4
- 8 Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se efectua a una velocidad espacial horaria de los gases mayor de 10 000 /h
- 9 Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador comprende un metal del Grupo VIII
- 10 Procedimiento segun la reivindicación 9, caracterizado porque el metal del Grupo VIII se elige entre rodio, platino, paladio y mezclas de los mismos
- 11 Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque el catalizador del metal del Grupo VIII comprende al menos un promotor
- 12 Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el promotor o los promotores se eligen del grupo consistente en elementos de los Grupos IIIA, IV A, V A de la Tabla Periódica y mezclas de los mismos y un metal de transición que es diferente del metal del Grupo VIII empleado como catalizador
- 13 Procedimiento segun la reivindicación 12, caracterizado porque el promotor se elige entre estaño y cobre
- 14 Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el metal del Grupo VIII es platino y el promotor se elige entre estaño y cobre
- 15 Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la relación atomica del metal del Grupo VIII al promotor es de 1 0,1-50
- 16 Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el catalizador está soportado

- 17 Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el soporte es un soporte cerámico
- 18 Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el soporte se encuentra en forma de monolito o partículas
- 19 Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el monolito es una espuma o una fibra
- 20 Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la mezcla de hidrocarburo y gas conteniendo oxígeno se precalienta a una temperatura por debajo de la temperatura de auto-ignición de la mezcla

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
E Mail

Fax

IDENTIFICACIÓN

C C ☐ NIT ☐

C E ☐ OTRO ☐

NUMERO _____

**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 ☐

NUMERO **41 654 882**
TP **20824 CSJ**

4) NUMERO DE EXPEDIENTE 03000678

5) DESCRIPCIÓN DE LA CORRECCIÓN O MODIFICACIÓN SOLICITADA

Se presenta nueva descripción y capítulo reivindicatono

6) Comprobante de pago No 06-81,197 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)

Nombre **DILIA RODRÍGUEZ D ALEMAN**

Firma

C C 41 654 882 TP 20824 CSJ

P472 8
108

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA 06 61,197
FECHA OCTUBRE 20 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº PAGO	FECHA PGO	Vr PAGO
CLARKE RODET Y CD	COLOMBCONSIGNACION	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 _____

PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE OLEFINAS

La presente invención se relaciona con un proceso para la producción de olefinas a partir de una fuente de un hidrocarburo y, en particular, a un proceso para la producción de olefinas mediante la combustión parcial de una fuente de un hidrocarburo

Las olefinas tales como el etileno y el propileno se pueden producir mediante la deshidrogenación catalítica o el craqueo de un flujo de hidrocarburo. El término "craqueo" se utilizará en toda esta especificación para referirse a ambas reacciones químicas.

El craqueo de hidrocarburos es un proceso endotérmico. Por lo tanto, se debe consumir calor para que la reacción se lleve a cabo. El craqueo auto-térmico es un proceso conocido para la producción de olefinas a partir de una mezcla reactante compuesta de un flujo de hidrocarburos y un gas que contiene oxígeno. En EP A-O 332 289 se describe un ejemplo de un proceso de craqueo auto-térmico.

En un proceso de craqueo auto-térmico, el calor requerido para el craqueo se produce por la combustión de una parte de la mezcla original de hidrocarburo. Esto se logra pasando una mezcla del hidrocarburo y del gas que contiene oxígeno sobre un catalizador capaz de soportar la combustión por encima del límite superior de inflamabilidad. El flujo de hidrocarburos se quema parcialmente y el calor producido por la reacción de combustión se emplea para impulsar el craqueo del resto del flujo para convertirlo en olefinas. Opcionalmente, también se puede quemar un flujo paralelo de hidrógeno y el calor

15

110

producido por esta reacción de combustión también se utiliza para impulsar el craqueo del hidrocarburo

En un proceso de craqueo auto-térmico, se cree que la producción de olefinas es afectada por el tiempo que dure en contacto con el catalizador (tiempo de contacto), la porción de mezcla que se hace reaccionar (hidrocarburo y gas que contiene oxígeno) La cantidad de producto que se convierte en olefinas está determinada por la parte del proceso destinada a producir las olefinas y por el grado de conversión del hidrocarburo Para obtener una alta producción de olefinas, se requiere de una alta selectividad y una alta conversión En general, el aumento de la conversión del hidrocarburo es directamente proporcional al tiempo de contacto

Sin querer limitarnos a alguna teoría, se cree que esto es debido a que hay mas tiempo para que el hidrocarburo reaccione Sin embargo, el incremento del tiempo de contacto tiende a tener un efecto perjudicial para la selectividad de la olefina dado que existe mas tiempo para que la olefina producida tome parte en otras reacciones (no deseadas)

Se puede obtener una indicación del tiempo de contacto midiendo la velocidad lineal del flujo de gases aguas arriba del catalizador a temperatura estándar (273° Kelvin) y a la presión de operación del proceso Esta medición, conocida como la velocidad superficial de alimentación, se mide en centímetros por segundo (cm/s) Cuanto mayor sea la velocidad superficial de alimentación, menor será el tiempo de contacto para una cantidad dada de catalizador y para una relación de aspecto dada

I

III

Por lo tanto el entendimiento convencional indica que si se utilizan altas velocidades superficiales de alimentación en un proceso de craqueo auto termico, se reducirán de manera importante la conversion del hidrocarburo y la producción de olefina. Más aún, se esperaria que la conversion y la producción de olefina se reducirían en un grado tal que se eliminarían todos los beneficios asociados con operar con altas velocidades superficiales de alimentación. Esta lección se ha ejemplificado en procesos de deshidrogenacion catalitica oxidativa de tecnologías anteriores. Los procesos catalíticos de deshidrogenacion oxidativa de tecnología anterior han sido realizados a velocidades superficiales de alimentación de hasta 265 cm/s, pero tales procesos típicamente se llevan a cabo a velocidades superficiales de alimentación menores de 180 cm/s.

En US 5 639 929 se describe un proceso de deshidrogenación oxidativa que utiliza un catalizador en lecho fluidificado de Pt, Rh, Ni 0 Pt-Au soportado sobre α -Al₂O₃ o ZrO₂ y caudales totales de alimentación de 0,5 a 2,0 SLPM (litros estándar por minuto) correspondientes a velocidades superficiales de alimentación de ~1 a ~4, 1 cm/s, a temperatura estándar y a la presión de operación.

La US 5 905 180 describe un proceso catalitico de deshidrogenacion oxidativa en el cual los caudales totales "están alrededor de 5 SLPM", correspondientes a una velocidad superficial de alimentación de ~24 cm/s a temperatura estándar y a la presión de operación.

Schmidt et al (J Catal , 191, 62-74 (2000)) describe una oxidación oxidativa del etano sobre un catalizador de Pt-Sn/ α -Al₂O₃ a una caudal total de alimentación (etano, hidrogeno y componentes reactivos con oxigeno, diluyente nitrogeno) de 4 a 16 litros estándar por

minuto (SLPM) correspondiente a una velocidad superficial de alimentación de ~22 a ~88 cm/s a temperatura estándar y a la presión de operación. Se registró una pequeña caída en la productividad de etileno tras aumentar el flujo de gas.

Holmen et al, *Studies in Surf Sci and Catal*, 119, 641-646 (1998) describen el uso de catalizadores de malla metálica de Pt y Pt/Rh para la deshidrogenación oxidativa de etano. Se efectuaron experimentos a un caudal total del gas de 2 litros estándar por minuto sobre una malla metálica de Pt/Rh, (lo que corresponde a velocidades superficiales de hasta 265 cm/s a temperatura estándar y a la presión de operación). Aunque reportan que la formación de olefinas (selectividad) se ve favorecida por tiempos de contacto reducidos, también han observado que la conversión se redujo a velocidades altas, cuando se compararon con los resultados a 19 cm S-I, a menos que se le aplicara más calor externamente al reactor.

La WO 00/14035 describe un proceso para la oxidación parcial de hidrocarburos parafínicos para formar olefinas. El proceso se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y se describe el uso de velocidades espaciales horarias del gas mayores de 50 000/h y, en general, menores de 6 000 000/h. En un ejemplo se describe la oxidación parcial de etano en presencia de hidrógeno y de un catalizador de Pt/Cu soportado sobre material cerámico a un caudal del gas de hasta 42 litros estándar por minuto y a una presión de 1,68 bares absolutos. Esto corresponde a velocidades superficiales de alimentación de hasta 164 cm/s a temperatura estándar y a la presión de operación.

La US 4 940 826 describe un proceso catalítico de deshidrogenación oxidativa con una corriente de hidrocarburos compuesta por etano, propano o butano, o mezclas de ellos.

sobre platino soportado sobre cordierita monolítica o sobre un lecho de platino sobre esferas de alúmina. El caudal total de alimentación está entre 16 y 55 litros estándar por minuto, correspondientes a velocidades superficiales de alimentación de ~ 45 a ~ 180 cm/s a temperatura estándar y a la presión de operación

En US 5.382 741 se describe un proceso catalítico de deshidrogenación oxidativa realizado a presiones elevadas (10 bares manométricos) sobre platino y paladio soportados en una espuma monolítica o sobre un lecho de esferas de alúmina. Los hidrocarburos ejemplificados son propano y nafta. El caudal total de alimentación oscilan entre 2,1 SLPM a 1 bar absoluto y 280 SLPM a 11 bares absolutos, correspondientes a velocidades superficiales de alimentación de ~ 44 a ~ 240 cm/s a temperatura estándar y a la presión de operación

El uso de mayores velocidades superficiales de alimentación proporciona la ventaja de que el proceso de craqueo auto-térmico puede ser efectuado empleando un menor número de reactores y también con un menor riesgo de retorno de la llama (flashback)

De este modo, sería deseable poder realizar un proceso de craqueo auto-térmico empleando mayores velocidades de superficiales alimentación que las utilizadas hasta ahora, pero sin incurrir con ello en un deterioro significativo de la conversión del hidrocarburo y en la productividad de olefina

Por tal motivo la presente invención proporciona un proceso para la producción de una olefina, el cual comprende

quemar parcialmente, en una zona de reacción, una mezcla de un hidrocarburo y un gas que contiene oxígeno en presencia de un catalizador que es capaz de sostener la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad para producir la olefina, y en el cual la velocidad superficial de alimentación de la mezcla es de por lo menos 300 cm/s a temperatura estándar y a la presión de operación

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un proceso para la producción de una olefina que comprende

quemar parcialmente, en una zona de reacción, una mezcla de un hidrocarburo y un gas que contiene oxígeno en presencia de un catalizador capaz de sostener la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad para producir la olefina, y en el cual la velocidad superficial de alimentación de la mezcla es de por lo menos 250 cm/s a temperatura estándar y a la presión de operación y en el cual el catalizador está sobre un soporte catalítico

La velocidad superficial de alimentación de la mezcla de hidrocarburo y gas que contiene oxígeno puede ser cualquier velocidad superficial práctica, pero cuando el catalizador no es soportado es de por lo menos 300 cm/s y, cuando el catalizador es soportado, es de por lo menos 250 cm/s

Preferiblemente, la velocidad superficial de alimentación de la mezcla de hidrocarburo y gas que contiene oxígeno estará entre 300 cm/s y 5 000 cm/s. Más preferiblemente, la velocidad superficial de alimentación estará entre 500 cm/s y 3 000 cm/s, aún más preferiblemente entre 600 cm/s y 2 000 cm/s y lo más preferible entre 600 cm/s y 1200

15
1

115

cm/s, por ejemplo de 600 cm/s a 700 cm/s. Puede utilizarse cualquier hidrocarburo que pueda convertirse en una olefina, preferiblemente, una mono-olefina, bajo las condiciones de combustión parcial utilizadas.

El proceso de la presente invención se puede emplear para convertir hidrocarburos, tanto líquidos como gaseosos, en olefinas. Entre los hidrocarburos líquidos aceptables están nafta, gasóleos, gasóleos de vacío y mezclas de los mismos. Sin embargo, se emplean, preferiblemente, hidrocarburos gaseosos tales como etano, propano, butano y mezclas de los mismos. Para que el hidrocarburo fuente sea apropiado debe estar compuesto por hidrocarburos parafínicos que tengan por lo menos dos átomos de carbono.

El flujo de hidrocarburos se mezcla con cualquier gas adecuado que contenga oxígeno. El gas que contiene oxígeno es oxígeno molecular, aire y/o una mezcla. El gas que contiene oxígeno se puede mezclar con un gas inerte como nitrógeno o argón.

Se pueden incluir componentes adicionales, si así se desea. A la corriente reactante se le puede agregar metano, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono o vapor de agua.

En el proceso de la presente invención se puede utilizar cualquier relación molar de hidrocarburo a gas que contiene oxígeno siempre que se obtenga la olefina deseada. La relación estequiométrica preferida de hidrocarburo a gas que contiene oxígeno es de 5 a 16, preferiblemente entre 5 y 13,5 veces. Preferiblemente, de 6 a 10 veces la relación estequiométrica de hidrocarburo a gas que contiene oxígeno, necesaria para 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, preferiblemente mayor a 20 000/h y más preferiblemente mayor a 100 000/h Sin embargo, ha de entenderse que la velocidad espacial óptima del gas dependerá de la presión y naturaleza de la composición del hidrocarburo fuente

Por otro lado, el uso de una elevada velocidad superficial de alimentación en combinación con una elevada velocidad espacial del gas proporciona la ventaja de que se reduce al mínimo la cantidad requerida de catalizador y/o el tamaño del reactor(es) necesario(s) para llevar a cabo el proceso de craqueo auto-térmico Por tanto, convenientemente, cuando la velocidad superficial de alimentación es mayor de 300 cm/s, la velocidad espacial del gas es preferiblemente mayor a 200 000/h

En una modalidad preferida de la presente invención, a la zona de reacción se agrega hidrógeno conjuntamente con el hidrocarburo y el gas que contiene oxígeno La relación molar de hidrógeno a gas que contiene oxígeno puede variar sobre cualquier rango operativo, siempre que se produzca la olefina deseada Sirve cualquier relación molar de hidrógeno a gas que contiene oxígeno entre 0,2 a 4, preferiblemente entre 1 y 3

Convenientemente, se ha comprobado que el uso de una fuente adicional de hidrógeno permite, para un caudal de alimentación dado utilizar velocidades superficiales de alimentación mayores que cuando el proceso se efectúa en ausencia de hidrógeno

Las fuentes de hidrógeno adicionales brindan ventajas adicionales ya que, en presencia del catalizador, el hidrogeno se quema preferencialmente en relación al hidrocarburo, aumentando con ello la selectividad a la olefina del proceso global

Preferiblemente, la mezcla reactante del hidrocarburo y el gas que contiene oxígeno (y opcionalmente la fuente adicional de hidrógeno) se precalienta antes de entrar en contacto con el catalizador. Generalmente, se precalienta a temperaturas por debajo de la temperatura de auto ignición de la mezcla reactante

Convenientemente, 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 puede permitir calentar la mezcla reactante a altas temperaturas de precalentamiento, tales como a la temperatura de auto-ignición de la mezcla reactante o superiores. El uso de altas temperaturas de precalentamiento resulta beneficioso ya que se requiere menos oxígeno reactante, lo cual permite un ahorro económico. Además, el uso de altas temperaturas de precalentamiento puede dar como resultado una mejor selectividad en la producción de la olefina. Igualmente, se ha comprobado que el uso de altas temperaturas de precalentamiento mejora la estabilidad de la reacción dentro del catalizador, conduciendo con ello a mayores velocidades superficiales de alimentación sostenibles

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

118 18

El catalizador puede ser cualquiera que sea capaz de soportar la combustión más allá del límite superior de inflamabilidad. De manera adecuada, el catalizador puede ser un metal del Grupo VIII. Entre ellos se encuentran platino, paladio, rutenio, rodio, osmio e iridio. El metal del Grupo VIII a elegir está, preferiblemente entre rodio, platino, paladio o mezclas de los mismos. En especial, platino, paladio o sus mezclas. Las cargas de metal típicas del Grupo VIII están entre 0,01 a 100% en peso, de preferencia entre 0,01 a 20% en peso y más preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, por ejemplo, de 1 a 5% en peso, y tal como de 3 a 5% en peso.

Al emplear un metal del Grupo VIII, ello debe hacerse preferiblemente en combinación con al menos un promotor. El promotor se puede seleccionar entre los elementos de los Grupos IIIA, IVA y VA de la Tabla Periódica y sus mezclas. Alternativamente, el promotor puede ser un metal de transición, el cual es un metal diferente al (los) metal(es) del Grupo VIII empleados como el componente catalítico.

Entre los metales preferidos del grupo IIIA se cuentan 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, Ge y Sn son los preferidos. El metal preferido del Grupo VA es Sb. La relación atómica de metal de Grupo VIII a metal del Grupo IIIA, IVA o VA puede ser de 1/0,1-50/0 con preferencia de 1/0,1-12, y tal como 1/0,3-5.

Los metales de transición promotores apropiados pueden seleccionarse entre uno o más de

los Grupos IB a VIII de la Tabla Periódica. Particularmente, se prefieren los metales de transición seleccionados entre los Grupos IB, IIB, VIB, VIIB y VIIIB de la Tabla Periódica. Algunos ejemplo de dichos metales son Cr, Mo W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Jr, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn Cd, y Hg Entre estos metales los preferidos son Mo, Rh, Ru, Ir, Pt, Cu, y Zn La relación atómica del metal de Grupo VIII al metal de transición promotor puede ser de 1 0 1-50, con preferencia de 1 0,1-12,0

En una modalidad de la presente invención, el catalizador comprende un solo metal promotor seleccionado de los Grupos IIIA, IVA, Grupo VB y de la serie de metales de transición Por ejemplo, el catalizador puede contener rodio, platino o paladio, como componente catalítico, y, un metal seleccionado del grupo, como promotor, y que puede ser Ga, In, Sn, Ge, Ag, Au o Cu Algunos ejemplos preferidos de tales catalizadores incluyen Pt/Ga Pt/In, Pt/Sn, Pt/Ge, Pt/Cu, Pd/Sn, Pd/Ge, Pd/Cu y Rh/Sn Ente estos, los mas preferidos son Pt/Cu y Pt/Sn

Cuando se emplean catalizadores de Rh, Pd o Pt promovidos, el Rh, Pt o Pd pueden constituir entre 0 01 y 5% en peso, con preferencia entre 0 01 y 2% en peso y mas preferiblemente 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 o IVA o al 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 preferiblemente de 1 0 2-4 0 y muy particularmente de 1 0 5-2 0 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 preferiblemente 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 preferiblemente de 1 0 3-1 5

20
120

En otra modalidad de la presente invención, el promotor consta de por lo menos dos metales seleccionados de los Grupos IIIA, IVA y de la serie de metales de transición. Por ejemplo, cuando el catalizador contiene platino, este se puede promover con dos metales de la serie de metales de transición, por ejemplo, paladio y cobre. Dichos catalizadores de Pt/Pd/Cu pueden contener paladio en una cantidad entre el 0.01 y el 5% en peso con preferencia entre 0.01 y 2% en peso y más preferiblemente de 0.01 al 1% en peso. La relación atómica de Pt a Pd puede ser de 1 0 1-10 0 con preferencia de 1 0 5-8 0 y más preferiblemente de 1 0 1-5 0. La relación atómica de platino a cobre es, de preferencia, de 1 0 1-3 0, mas preferiblemente de 1 0 2-2 0 y, particularmente de 1 0 5-1 5.

Alternativamente, cuando el catalizador contiene platino, este puede promoverse con un metal de transición y con otro metal seleccionado del Grupo IIIA o Grupo IVA de la Tabla Periódica. En dichos catalizadores, el paladio puede estar presente en una cantidad de 0.01 a 5% en peso con preferencia de 0.01 a 2.0% en peso y más preferiblemente de 0.05 a 1.0% en peso con base en el peso total de dichos catalizadores. La relación atómica de Pt a Pd puede ser de 1 0 1-10 0, con preferencia de 1 0 5-8 0 y más preferiblemente de 1 1 0-5 0. La relación atómica de Pt al metal del Grupo IIIA o IVA puede ser de 1 0 1-60 0 con preferencia de 1 0 1-50 0. El metal de Grupo IIIA o IVA es, preferiblemente Sn o Ge y, en especial, Sn.

Para evitar dudas, el metal de Grupo VIII y el promotor pueden estar presentes en el catalizador en cualquier forma, por ejemplo, como un metal o bien en forma de un

2f

121

compuesto metálico, como lo es un óxido

Ha de 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 se incorpora realmente en la composición catalítica resultante. De este modo, puede llegar a ser necesario variar las concentraciones nominales de metal para asegurar que se consigan las concentraciones de metal reales.

El catalizador usado en la presente invención puede estar sin soporte. Por ejemplo, el catalizador puede encontrarse en forma de una malla metálica. Sin embargo, el catalizador usado en el proceso de la presente invención puede preferiblemente ser un catalizador soportado. Aunque se puede emplear una gama de materiales de soporte, los de material cerámico son generalmente los preferidos. No obstante, también se podrán emplear soportes metálicos.

Convenientemente, el soporte cerámico puede ser cualquier óxido o combinación de óxidos estables a temperaturas elevadas, por ejemplo, del orden de 600 a 1200 °C. 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 apropiados se encuentran la cordierita, el silicato de litio aluminio (LAS), alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), zirconia estabilizada con itria, titanato de aluminio, niobato y zirconil-fosfato de calcio.

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

La estructura del material de soporte es importante dado que la misma puede afectar los patrones de flujo a través del catalizador. Dichos patrones de flujo 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 presente en forma de partículas, tales como esferas u otras formas granuladas, o puede encontrarse en forma de una espuma o fibra tal como una almohadilla o esterilla fibrosa. La forma del soporte es, preferiblemente un monolito el cual corresponde a una estructura cerámica multicanal continua. 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 20 y 80 poros por centímetro, y en especial entre 12 y 20. Los monolitos acanalados tienen, en general, poros en forma de canal, más rectos. Estos poros son generalmente más pequeños y pueden contener 80 o más poros por centímetro lineal de catalizador.

Las espumas cerámicas preferidas incluyen silicatos de litio-aluminio.

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

Soportes preferidos incluyen espuma de silicato de litio aluminio revestida por lavado con

23

123

gamma-alumina y esferas de alumina

El catalizador usado en la presente invención se puede preparar por cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, pueden emplearse las técnicas de gelificación y de impregnación en húmedo. Normalmente, el soporte se impregna con una o más soluciones que contienen los metales, se seca y luego se calcina en aire. El soporte puede ser impregnado en una o más etapas. Preferiblemente, se emplean múltiples etapas de impregnación. Con preferencia, el soporte se seca y se calcina entre cada impregnación y luego se somete a una calcinación final, preferiblemente, en aire. Luego, el soporte calcinado se reduce, por ejemplo, por tratamiento térmico bajo una atmósfera de hidrógeno.

El catalizador puede estar presente en la forma de un lecho fluidificado o fijo. Se emplea, preferiblemente, un catalizador en lecho, fijo.

El proceso de la presente invención puede efectuarse de forma adecuada a una temperatura de salida del catalizador del orden de 600 a 1,200 °C, preferiblemente de 850 a 1,050 °C y, más preferiblemente, de 900 a 1,000 °C.

El proceso de la presente invención se puede realizar a presión atmosférica o a presión elevada. Convenientemente, la presión puede estar entre 0 y 2 bares absolutos, con preferencia de 1.5 a 2 bares absolutos, por ejemplo, 1.8 bares absolutos. También pueden ser adecuadas presiones elevadas de, por ejemplo, entre 2 y 50 bares absolutos.

24

124

Cuando el proceso de la presente invención se efectúa a presión elevada, los productos de reacción se pueden enfriar rápidamente a medida que salgan de la cámara de reacción para evitar que se produzcan otras reacciones

Se emplearán medios mecánicos para eliminar cualquier coque que se produzca en el proceso de la presente invención o se efectuará utilizando uno de los métodos de descoquificación como los aquellos descritos en EP-A-O 709 446, cuyo contenido se incorpora aquí con fines de referencia, únicamente

El grado de conversión del hidrocarburo en el proceso de la presente invención puede verse influenciado por factores tales como la naturaleza de la composición de la fuente, las condiciones del proceso, la composición del catalizador, el reactor y, en particular, las pérdidas de calor del reactor. Si se presentan pérdidas de calor altas la conversión de hidrocarburos será baja dado que parte de la energía generada por la reacción de combustión exotérmica se pierde al medio ambiente en lugar de utilizarse para convertir el hidrocarburo a olefina. Se puede utilizar un sistema de calentamiento externo alrededor de la zona de reacción para reducir al mínimo las pérdidas de calor y así lograr una operación adiabática. En el proceso de la presente invención, la conversión del hidrocarburo es, generalmente, de al menos 30 por ciento en moles, con preferencia de al menos 50 por ciento en moles más preferiblemente de al menos 60 por ciento en moles, así como de por lo menos 70 por ciento en moles.

Igualmente en el proceso de la presente invención, la selectividad a olefina puede variar en función de factores tales como la naturaleza de la composición de la fuente, las condiciones

del proceso, la composición del catalizador y el reactor. En el proceso de la presente invención, la selectividad a olefina es normalmente de al menos 60 g por cada 100 g de hidrocarburo convertido, preferiblemente de al menos 70 g por cada 100 g de hidrocarburo convertido.

Se ilustrará ahora la invención únicamente a modo de ejemplo y con referencia a la Figura 1 y a los siguientes ejemplos.

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

La Figura 1 ilustra un aparato (10) que contiene un reactor de cuarzo (12) rodeado por un horno calentado eléctricamente (14). El reactor (12) está acoplado a una fuente de gas que contiene oxígeno (16) y a una fuente de hidrocarburo (18). Opcionalmente, la fuente de hidrocarburo puede contener una fuente adicional de hidrógeno y un diluyente como el nitrógeno. En la práctica, dentro del reactor (12) se ubica un catalizador (20) capaz de soportar la combustión mas allá de límite superior de inflamabilidad. El catalizador (20) se coloca entre un par de pantallas térmicas de espuma cerámica (22, 24).

El horno (14) se regula para minimizar las pérdidas de calor y, se introducen los reactantes en el reactor por la línea (26). En la práctica, a medida que los reactantes entran en contacto con el catalizador (20), parte de la fuente de hidrocarburos se quema para producir agua y óxidos de carbono. La fuente adicional opcional de hidrógeno se quema también para producir agua. Ambas reacciones de combustión son exotérmicas y el calor producido allí

se emplea para impulsar el craqueo del hidrocarburo a producir la olefina

Experimentos de preparación de catalizadores

Experimento 1- Preparación del catalizador A (0,7% en peso Pt)

El catalizador se preparó impregnando un soporte de espuma de silicato de litio/aluminio (30 poros por pulgada de Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) que tiene un revestimiento por lavado de alumina de alta porosidad (HPA) en una solución de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$. La solución de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ se preparó con suficiente sal para lograr una carga nominal de Pt de 0,7% en peso. La cantidad de sal utilizada fue tal que permitiera alcanzar la carga final esperada en el caso en que el material de soporte absorbiera el 100% de metal platino contenido en la sal. Se disolvió el $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ en un volumen de agua desionizada equivalente a tres veces el volumen de la masa del material de soporte. El soporte se impregnó con la solución de platino, se secó en aire a 120°C por alrededor de 30 minutos y luego se calcinó en aire a 450°C durante 30 minutos más. Luego se dejó enfriar el soporte hasta temperatura ambiente y se repitió el ciclo de impregnación-secado-calcinación hasta que la solución de platino fue absorbida por completo por el soporte (se necesitaron 3 a 4 ciclos). El catalizador se calcinó, entonces, en aire a 1200 °C durante 6 horas (aumentándose la temperatura desde 450 °C a 1,200 °C, a una tasa de 2 °C/min)

Experimento 2- Preparación del catalizador B (3% en peso Pt)

Se repitió el proceso del Experimento 1 empleando una solución con concentración suficiente de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ para conseguir una carga nominal de Pt de 3% en peso

Experimento 3- Preparación del catalizador C (5% en peso Pt)

27

127

Se repitió el proceso del Experimento 1 empleando una solución con concentración suficiente de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ para conseguir una carga nominal de Pt de 5% en peso

Experimento 4- Preparación del catalizador D (3% en peso Pt, 1 % en peso Cu)

Se preparó el catalizador impregnando un soporte de espuma de silicato de litio-aluminio (30 poros por pulgada, de Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) que tiene un revestimiento por lavado de HPA con una solución de 1) $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Antes del proceso de impregnación, el soporte de espuma LAS-HPA se calcina en aire a 1,200 °C

Las soluciones de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en agua desionizada se prepararon con sal suficiente para alcanzar cargas nominales de Pt y Cu de 3% en peso y 1 % en peso, respectivamente La cantidad de sal disuelta fue equivalente a la necesaria para conseguir la carga final esperada de platino y cobre, en el caso de que se recuperara el 100% del platino y cobre en el catalizador final Los volúmenes de agua desionizada utilizados para las soluciones equivalieron a tres veces el volumen de masa del material de soporte

El soporte se impregno alternadamente con las soluciones que contienen platino y cobre. Entre cada impregnación, el soporte se secó en aire a 120 °C por al menos 30 minutos, se calcinó en aire a 450 °C durante 30 minutos más y luego se enfrió hasta temperatura ambiente para proceder con la siguiente impregnación. Se repitieron los ciclos de impregnación-secado-calcinación hasta que todas las soluciones de impregnación se absorbieron en el soporte.

El soporte impregnado se secó y finalmente se calcinó en aire durante 6 horas a 600 °C

Inmediatamente antes de utilizarse en la reacción de craqueo auto-térmico, el catalizador se redujo *in situ* empleando alrededor de 2 nl/min de hidrógeno y 2 nl/min de nitrógeno. La temperatura de reducción se mantuvo durante 1 hora en 750°C.

Experimento 5- Preparación del catalizador E (3% en peso Pt, 1 % en peso Cu)

Se repitió el proceso del Experimento 4 excepto que la calcinación final en aire se realizó a 1,200 °C.

Experimento 6- Preparación del catalizador F (3% en peso Pt, 1 % en peso Cu)

Se repitió el proceso del Experimento 4, excepto que las calcinaciones finales en aire se realizaron a 1 200 °C y se omitió la etapa de reducción.

Experimento 7- Preparación del catalizador G (2% en peso Pt, 4% en peso Sn)

Se repitió el proceso de Experimento 4 empleando una solución de concentración suficiente de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ para proporcionar una carga nominal de 2% en peso de Pt, y una solución de concentración suficiente de $\text{SnCl}_2/\text{dil HCl}$ para proporcionar una carga nominal de 4% en peso de Sn.

Experimento 8- Preparación del catalizador H (4% en peso Pt, 4% en peso Sn)

Se repitió el proceso de Experimento 4 empleando una solución de concentración suficiente de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ para proporcionar una carga nominal de Pt de 4% en peso y una solución de de concentración suficiente de $\text{SnCl}_2/\text{dil HCl}$ para proporcionar una carga nominal de Sn de 4% en peso.

29

129

Ejemplo 1- Craqueo auto-térmico de etano en presencia de hidrógeno a presión atmosférica

Se colocaron los catalizadores desde el A hasta el H, preparados en los experimentos 1 a 8 anteriores y que tienen dimensiones de 15 mm de diámetro por 30 mm de profundidad, una porosidad de 30 poros por pulgada y un volumen de 5.30 cm³, en un aparato tal y como el descrito en la Figura 1. El reactor tenía un diámetro interno de 15 mm. Se pusieron en contacto oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno como diluyente (10% en volumen) con el catalizador bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1 siguiente. La relación de hidrógeno a oxígeno fue de 2:1 (v/v), la relación de alimentación de oxígeno-etano fue de 0.65 (wt/wt) (1.00:2.04 v/v). La reacción se efectuó a presión atmosférica.

La composición de producto fue analizada mediante un aparato de cromatografía de gases acoplado con detectores de conductividad térmica y de ionización de llama. Las índices de flujo de los gases se controlaron mediante controladores térmicos del flujo de masa (de Bronkhorst Hi-Tec).

El horno calentado eléctricamente que rodea al reactor y al catalizador se reguló a 850°C para reducir al mínimo las pérdidas de calor de la zona del catalizador/reacción.

A partir del análisis de la fuente y de las tasas de fluido, y de las composiciones del producto se calcularon los siguientes parámetros:

Conversion

30

130

% de conversión de etano = $\frac{\text{flujo de etano (g/min)} - \text{etano en el efluente (g/min)}}{\text{flujo de etano (g/min)}} \times 100$

% de conversión de oxigeno = $\frac{\text{flujo de oxígeno (g/min)} - \text{oxigeno en el efluente (g/min)}}{\text{flujo de oxigeno (g/min)}} \times 100$

Cambio en la conversión de etano (%(cm/s)) = $\frac{(\text{conversión de etano a una velocidad más alta}) - (\text{conversión de etano a una velocidad más baja})}{\text{velocidad mas alta (cm/s)} - \text{velocidad más baja (cm/s)}}$

Cambio en la conversión de oxigeno (% (cm/s)) = $\frac{(\text{conversión de oxigeno a una velocidad más alta}) - (\text{conversión de oxígeno a una velocidad más baja})}{\text{velocidad más alta (cm/s)} - \text{velocidad mas baja (cm/s)}}$

Selectividad

Selectividad de etileno = $\frac{100 \times \text{etileno en producto (g/min)}}{\text{etano en el flujo (g/min)} - \text{etano en producto (g/min) convertido}}$

Rendimiento

Rendimiento en etileno = $\frac{100 \times \text{etileno en producto (g/min)}}{\text{etano en el flujo (g/min) alimentado}}$

Los resultados se ofrecen en la Tabla 1

31

131

La Tabla 1 demuestra claramente que la disminución de la conversión a olefina tras aumentar la velocidad superficial de alimentación de 200 a 670 cm/s es relativamente pequeña

132

		Catalyst A (0.7 wt% Pt)		Catalyst B (3 wt% Pt)		Catalyst C (5 wt% Pt)		Catalyst D (3 wt% Pt, 1 wt% Cu)		Catalyst E (3 wt% Pt, 1 wt% Cu)		Catalyst F (3 wt% Pt, 1 wt% Cu)		Catalyst G (2 wt% Pt, 4 wt% Sn)		Catalyst H (4 wt% Pt, 4 wt% Sn)	
feed temperature	°C	195	119	208	133	186	132	222	136	232	119	186	121	181	138	208	127
cat face temp	°C	548	238	863	408	882	631	1034	748	1033	778	871	621	901	350	1032	690
cat exit temp	°C	940	795	921	837	903	880	955	966	960	901	950	930	937	969	967	858
adiabatic temp	°C	790	864	799	890	763	887	811	748	814	748	809	742	807	776	810	741
cat face temp change	°C		-913		-255		-251		-288		-255		-350		-651		-342
cat exit temp change	°C		-146		-84		-43		11		-49		-20		32		-9
heat loss	%	13.08	31.03	10.28	24.83	11.09	24.25	10.28	18.66	9.44	17.07	7.98	18.36	9.75	11.52	9.84	18.53
feed rates																	
Total feed rate	nl/min	22.03	71.67	22.20	71.23	22.30	70.86	22.18	70.82	22.18	70.76	22.16	71.15	17.72	69.41	22.15	70.84
GSHV	h ⁻¹	249329	811138	251263	806169	252384	802311	251028	801618	251028	800839	250900	803253	200549	785561	250887	801745
Superficial gas velocity at standard temperature and operating pressure	cm/s	208	678	208	672	210	669	208	668	209	667	209	671	167	665	209	668
conversions																	
ethane	%	78.08	35.5	78.39	44.24	74.25	43.12	81.24	63.45	82.23	62.06	80.77	60.94	79.68	71.31	80.78	60.89
oxygen	%	86.3	84.93	86.53	83.19	85.98	81.32	88.31	84.85	87.86	82.86	87.81	83.23	88.88	84.52	88.08	81.5
change in conversion																	
ethane	% per cm/s	8.87		7.39		6.79		3.88		4.21		4.29		1.71		4.39	
oxygen	% per cm/s	2.86		2.88		3.20		0.76		1.09		0.69		0.89		1.43	
Ethylene yield	(g/100g ethane feed)	52.60	24.98	53.73	31.78	51.27	31.68	56.84	47.34	58.84	47.08	56.49	46.86	67.15	52.18	58.14	46.24
Ethylene selectivity	(g/100g ethane converted)	68.13	70.37	68.55	71.84	69.05	73.42	69.73	74.80	69.12	74.78	69.94	74.81	71.74	73.15	69.62	74.86

22

Experimento 9- Preparación del catalizador I (3% en peso Pt)

133

El catalizador se preparó impregnando esferas de alumina (1.8 mm de diámetro, de Condea) con una solución de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$. Antes de la impregnación, las esferas se calcinaron en aire a $1,200^\circ\text{C}$ durante 6 horas para eliminar cualquier porosidad residual.

La solución de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ en agua desionizada se preparó con suficiente sal para lograr una carga nominal de Pt de 3% en peso. La cantidad de sal disuelta fue equivalente a la requerida para conseguir la carga final esperada de platino, en el caso de que se recuperara el 100% del platino en el catalizador final. El volumen de agua desionizada usado para la solución fue igual al volumen de la masa del material de soporte.

El soporte se impregnó con la solución de platino, se secó en aire a 120°C por alrededor de 30 minutos, luego se calcinó en aire a 450°C durante 30 minutos más y finalmente se enfrió hasta temperatura ambiente. Se repitió el ciclo de impregnación-secado-calcinación hasta que la totalidad de la solución de platino fue absorbida en el soporte (se necesitaron 1 a 2 ciclos). Después de la calcinación final a 450°C , el catalizador se calcinó de nuevo en aire a $1,200^\circ\text{C}$ durante 6 horas (aumentando la temperatura desde 450°C a $1,200^\circ\text{C}$ a una tasa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$) y luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Experimento 10- Preparación del catalizador J (3% en peso Pt, 1 % en peso de Cu)

El catalizador se preparó impregnando esferas de alúmina (1.8 mm de diámetro, de Condea) con soluciones de 1) $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ y 2) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Previo a la impregnación, las esferas se calcinaron en aire a $1,200^\circ\text{C}$ durante 6 horas para eliminar cualquier porosidad residual.

134 34

Las soluciones de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en agua desionizada se prepararon con sal suficiente para alcanzar cargas nominales de Pt y Cu de 3% en peso y 1 % en peso respectivamente. La cantidad de sal disuelta fue equivalente a la necesaria para conseguir la carga final esperada de platino y cobre, en el caso de que se recuperara el 100% del platino y el cobre en el catalizador final. Los volúmenes de agua desionizada usados para las soluciones fueron iguales al volumen de masa del material de soporte.

El soporte se impregno alternadamente con las soluciones que contienen platino y cobre. Entre cada impregnación, el soporte se secó en aire a 120 °C por al menos 30 minutos, se calcino en aire a 450 °C durante 30 minutos mas y luego se enfrió hasta temperatura ambiente para proceder con la siguiente impregnación. Se repitieron los ciclos de impregnación-secado-calcinación hasta que todas las soluciones de impregnación se absorbieron en el soporte.

Después de la calcinación final a 450°C, el catalizador se calcinó de nuevo en aire a 600°C durante 6 horas (aumentándose la temperatura desde 450°C a una tasa de 5 °C/min) y luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Antes de utilizar el catalizador en la reacción de craqueo auto-térmico, éste se redujo empleando alrededor de 2 nl/min de hidrógeno y 2 nl/min de nitrógeno y a una temperatura de 750°C. Esta temperatura de reducción se mantuvo durante 1 hora tras lo cual el catalizador se dejó enfriar hasta temperatura ambiente bajo nitrógeno y luego se transfirió al reactor.

Experimento 11- Preparación del catalizador K (1 % en peso Pt, 4 % en peso de Sn)

Se repitió el proceso de Experimento 10 empleando una solución de concentración suficiente de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ para proporcionar una carga nominal de Pt de 1 % en peso y una solución de concentración suficiente de $\text{SnCl}_2/\text{dil HCl}$ para proporcionar una carga nominal de Sn de 4% en peso

Experimento 12- Preparación del catalizador L (3% en peso Pt)

El catalizador se preparó siguiendo el proceso del Experimento 9 salvo que se utilizó un soporte de espuma de silicato de litio/aluminio (30 poros por pulgada, de Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) en lugar de la alúmina y el $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ se disolvió en un volumen de agua desionizada equivalente a tres veces el volumen de masa del material de soporte

Experimento 13- Preparación del catalizador M (3% en peso Pt, 1 % en peso de Cu)

Se repitió el proceso de Experimento 10 empleando una solución de concentración suficiente de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ para alcanzar una carga nominal de Pt de 3% en peso y una solución de concentración suficiente de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ para dar una carga nominal de Cu de 1 % en peso. Además, las esferas de alúmina fueron sustituidas por una espuma de silicato de litio-aluminio (30 poros por pulgada, de Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) y los volúmenes de agua desionizada utilizados para las soluciones de platino y cobre fueron equivalentes a tres veces el volumen de masa del material de soporte

Ejemplo 2 - Craqueo auto-térmico de etano en presencia de hidrógeno a presión elevada

Se colocaron los catalizadores desde el I hasta el K, preparados en los experimentos 9 al 11

anteriores y que tienen dimensiones de 15 mm de diámetro por 60 mm de profundidad y un volumen de 10 60 cm³, en un reactor metálico (diámetro interno de 15 mm) con un revestimiento de cuarzo y provisto de una camisa de presión. Los catalizadores I a la K se ensayaron como lechos de esferas compactados soportados 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 catalizador L, preparado como en el Experimento 12 anterior, se ensayó como lecho de espuma cerámica dentro de un reactor metálico provisto de una camisa de presión (diámetro del lecho 18 mm, profundidad del lecho 60 mm, volumen del lecho 15,27 cm³).

El catalizador M, preparado como en el Ejemplo 13 anterior, se ensayó como un lecho de espuma cerámica en un reactor metálico revestido con cuarzo y provisto de una camisa de presión (diámetro del lecho 15 mm, profundidad del lecho 60 mm, volumen del lecho 10,60 cm³).

La camisa de presión no se había calentado externamente.

Los catalizadores (I a la M) se calentaron a 200 °C aproximadamente bajo nitrógeno a la presión de reacción. Luego se pusieron en contacto con el catalizador oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno como diluyente (10% en volumen) precalentados a 180 a 200 °C, bajo las condiciones indicadas en la Tabla 2 a continuación. La relación de hidrógeno a oxígeno fue de 2 l (v/v), la relación de flujo oxígeno etano para los catalizadores I a la K y M fue de 1 l 77 v/v, la relación de flujo de oxígeno etano para el catalizador K fue de

37

137

1 0 2 34 v/v En la Tabla 2 encuentra las presiones de reacción

Se analizó la composición de producto mediante un aparato de cromatografía de gases equipado con detectores de conductividad térmica y de ionización de llama. La tasa de flujo de los gases se controló mediante controladores térmicos del flujo de masa (de Bronkhorst Hi Tec BV).

A partir del análisis del fluido y de las velocidades de flujo y composiciones del producto se calcularon las conversiones de etano y oxígeno, la selectividad y el rendimiento del etileno, empleando las fórmulas ofrecidas en el Ejemplo 1.

Los resultados se indican en la tabla 2.

Tabla 2

138 38

	Catalizador I (3 % en peso Pt)			Catalizador J (3 % en peso Pt, 1 % en peso Cu)			Catalizador K (1 % en peso Pt 4% en peso Sn)		Catalizador L (3 % en peso Pt,)		Catalizador M (3 % en peso Pt, 1% en pesoCu)	
Temperatura de Precalentamiento (OC)	186	191	191	194	178		195	217	257	164	186	
Temperatura cara catalizador (OC)	925	900	1041	1045	1054		1045	298	300	340	265	
Temperatura salida catalizador (OC)	898	944	944	990	886		1019	911	897	850	969	
Cambio Temperatura parte frontal		-25		4			-9		2		-75	
Cambio Temperatura base		46		46			133		-14		119	
Temperatura adiabática	717	799	794	820	766		854	738	770	707	804	
Perdida calor %	39,47	18,58	24 50	16 10	33 74		10,14	15 50	16,14	42 03	23 16	
Presión (bares absolutos)	1,3	1 3	1 3	1 44	13		1 3	1 8	1 8	1 3	1,3	
Velocidades alimentación												
Total (nl/min)	40,00	109 7	94 68	147 8	38 46		144 1	104 5	257 0	35 61	123 62	
		4		1			6	9	2			
GSHV (lh)	226354	62100	5357	8364	2176		81577	4110	10100	201511	699546	
		1	79	33	39		9	13	2			
									5			

139 39

Velocidad gas superficial * (cm/s)	290	796	687	968	279	1046	381	935	258	897
Conversiones										
Etano (%)	56.14	79.98	77.78	84.7	69.44	92.68	65.7	67.56	52.99	80.75
Oxígeno (%)	95.86	94.52	97.02	96.82	98.41	98.06	96.98	95.97	95.98	95.19
Rendimiento etileno (g por 100 g etano alimentado)										
	41.36	52.39	54.07	55.13	52.11	55.91	44.21	44.03	38.84	49.27
Selectividad a etileno (g por 100 g etano convertido)										
	73.68	65.84	69.51	65.09	75.04	60.33	67.30	65.16	73.30	61.01

*a temperatura estándar y a la presión de operación

De la Tabla 2 resulta evidente que el uso de velocidades superficiales de alimentación por encima de 250 cm/s con catalizadores soportados produce conversiones a etileno y rendimientos de etileno aceptables. Puede apreciarse que en estos ejemplos la pérdida de calor a velocidades superficiales de alimentación más bajas es grande (sin calentamiento externo para compensar las pérdidas al entorno inmediato del catalizador). A medida que se aumenta la velocidad superficial de alimentación, las pérdidas de calor disminuyen siendo las que ocurren al entorno inmediato mucho menos significativas. Llegan a ser menos importantes como una fracción de la entalpía de los productos. Como consecuencia, se observa que la conversión de etano sube y los rendimientos en etileno se mantienen.

Experimentos 14-15-Preparación de catalizadores N y P

Tanto el catalizador N como el P se prepararon por el proceso del Experimento 10 excepto

que (i) se emplearon soluciones de concentración suficiente de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ y $(\text{NH}_3)_4\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ para conseguir cargas nominales de Pt y Pd para cada catalizador como las indicadas en la Tabla 3, (ii) se utilizó un soporte de espuma de silicato de litio-aluminio (30 poros por pulgada de Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) en lugar de las esferas de alúmina, iii) los volúmenes de agua desionizada usados para las soluciones de platino y paladio fueron iguales a tres veces el volumen de masa del material de soporte y (iv) no se realizó el tratamiento de reducción de hidrógeno

Ejemplo 3 - Craqueo auto-térmico de etano en ausencia de hidrógeno a presión atmosférica

Los catalizadores N y P preparados en los experimentos 14 y 15 anteriores y que tienen las dimensiones y el volumen que se indican en la Tabla 3, se colocaron en un reactor metálico (diámetro interno 15 mm) provisto de un revestimiento de cuarzo. Luego se pusieron oxígeno, etano y nitrógeno en contacto con el catalizador en las condiciones indicadas en la Tabla 3, a continuación. La reacción se llevó a cabo a presión atmosférica.

La composición del producto fue analizada por un aparato de cromatografía de gases equipado con detectores de conductividad térmica y de ionización de llama. Las tasas de flujo de los gases se controlaron mediante controladores térmicos del flujo de masa (de Bronkhorst Hi Tec BV).

A partir del análisis del fluido y de las velocidades de flujo y composiciones del producto se calcularon las conversiones de etano y oxígeno, la selectividad y el rendimiento del etileno, empleando las fórmulas ofrecidas en el Ejemplo 1.

41

141

Tabla 3

	Catalizador N		Catalizador P	
Pt (% en peso)	0,23	0,23	2 06	2,06
Pd (% en peso)	0,11	0,11	0,38	0,38
Volumen catalizador (cm3)	5 30	5 30	5 30	5 30
Profundidad catalizador (mm)	30	30	30	30
Diámetro catalizador (mm)	15	15	15	15
Temperatura precalentamiento (OC)	150	150	150	150
Temperatura cara catalizador COC)	562	409	544	531
Temperatura salida catalizador COC)	853	886	828	996
Cambio temperatura parte ITontal (°C)		-153		-13
Cambio temperatura base COC)		33		168
Temperatura adiabática (OC)	712	786	701	894
Perdida calor (%)	29,86	10 41	31 72	10,35
Etano oxígeno (v/v)	1 93	1,96	1 93	1,59
Nitrógeno oxígeno (v/v)	0 42	0 43	0 42	0 15
Velocidad alimentación total (nl/min)	13 63	38,99	13,63	38,98
GHSV (/h)	154260	441277	154260	441163
Velocidad gas superficial * (cm/s)	129	368	129	368
Conversión de etano (%)	67 68	83 28	61 02	98 61
Conversión de oxígeno (%)	98,62	98,54	98 8	99,66
Rendimiento etileno (g por cada 100 g de etano alimentado)	39,26	47 84	37,44	35,71
Selectividad a etileno (g por cada 100 g de etano convertido)	58 15	57,32	60 17	36,17

*a temperatura estándar y a la presión de operacion