

361648

19 D



SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C-07-

SUBCLASE C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES
CARBURANTS ET LUBRIFIANTS.

RESIDENCIA: 1 & 4 Avenue de Bois-Préau, 92-RUEIL

MALMAISON (Hauts-de-Seine), Francia.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE HIDRO-
DESALQUILACION DE HIDROCARBUROS ALQUILA-
ROMATICOS".

Prioridad: Patente francesa P.V.n.º 133.224 del 20-12-67

TP.



19

1 Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado de desalquilación de hidrocarburos y más especialmente a la hidrodésalquilación catalítica en presencia de hidrógeno.

5 Es conocida la importancia de este procedimiento que permite principalmente transformar los hidrocarburos alquilaromáticos en hidrocarburos aromáticos.

El mecanismo de la reacción es el siguiente:



10 donde R representa un radical de hidrocarburo, saturado o no, lineal, cíclico o aromático.

Ya se han propuesto numerosos procedimientos que permiten realizar esta reacción total o parcialmente. Por ejemplo, en la patente estadounidense nº 2.386.969, presentada el 19 de Noviembre de 1943, se realiza la desalquilación de polialquilaromáticos por paso del hidrocarburo o de la mezcla de varios hidrocarburos sobre un catalizador formado por un soporte impregnado de un compuesto de un elemento del grupo VI A de la clasificación periódica y, más especialmente, de un compuesto de cromo o de molibdeno.

20 No obstante, los diversos procedimientos propuestos hasta la fecha no han sido totalmente satisfactorios porque debían ser puestos en práctica en condiciones demasiado severas y/o porque conducían a rendimientos demasiado bajos.

25 El procedimiento perfeccionado que constituye el objeto de este invento permite superar los inconvenientes antes citados.

30 El procedimiento de hidrodésalquilación que constituye el objeto de este invento consiste en poner en con-



1 tacto una carga hidrocarbonada que contiene uno o varios
hidrocarburos alquilarcmáticos con hidrógeno, en presencia
de un catalizador obtenido por incorporación de elementos
de los grupos I A y VI A del sistema periódico a una alúmi
5 na que tiene una superficie específica comprendida entre 40
y 120 m²/g (preferiblemente entre 40 y 100 m²/g) un volu-
men poroso comprendido entre 0,4 y 0,8 cm³/g, correspondien
do más del 75 % del volumen poroso, y preferiblemente más
del 90 %, a poros de un diámetro comprendido entre 100 y
10 2000 Å, presentando esta alúmina, además, una acidez prácti-
camente nula. Por acidez prácticamente nula se entiende una
acidez inferior a 0,07 calorías por metro cuadrado a 400°C
bajo 300 mm de mercurio.

15 El ensayo consiste en poner la alúmina en presencia
de amoniaco y medir, por análisis térmico diferencial, el
desprendimiento de calor que tiene lugar.

Se ha comprobado que sólo los catalizadores como
los descritos más arriba permiten obtener las ventajas in-
herentes al invento; catalizadores que contengan, por ejem-
20 plo, los mismos elementos activos (elementos de los grupos
I A y VI A), en las mismas cantidades, pero preparados a
partir de una alúmina que no posea las características an-
tes definidas, proporcionan, en efecto, resultados mucho me
nos interesantes.

25 Las alúminas utilizables de acuerdo con el invento
pueden ser preparadas de diversas formas, por ejemplo si-
guiendo los procedimientos descritos en las patentes fran-
cesas 1.386.364 y 1.449.904 presentadas respectivamente el
2 de Diciembre de 1963 y el 9 de Julio de 1965.

30 Estos procedimientos consisten en tratar una alú-



1 mina de gran superficie específica con agua, en un autoclave a una temperatura del orden de 120-250°C y en presencia o no de un ácido. A continuación la alúmina es calcinada.

5 De esta forma se disminuye la superficie específica aumentando el volumen macroporoso y conservando una buena solidez mecánica. Además, la acidez de esta alúmina es generalmente muy baja.

10 Como elemento del grupo VI A con el que se impregna el soporte, citaremos principalmente el cromo, el molibdeno y el wolframio, encontrándose estos elementos presentes en el soporte en forma de óxidos preferiblemente.

Los catalizadores que contienen cromo dan los mejores resultados.

15 El catalizador contendrá igualmente un elemento alcalino (elemento del grupo I A) como por ejemplo sodio, potasio o rubidio, generalmente en forma del óxido correspondiente.

Se prefiere recurrir al potasio.

20 El catalizador utilizable de acuerdo con el invento contendrá de 1 a 20 % en peso de elemento del grupo VI A y de 0,01 a 5 % en peso de elemento del grupo I A, estando expresados estos dos porcentajes en óxido, estando constituido el resto esencialmente por alúmina. Los valores preferidos son respectivamente de 5 a 12 % y de 0,5 a 2 % de estos óxidos. El catalizador puede contener igualmente otros
25 constituyentes, por ejemplo un elemento del grupo del hierro como cobalto o níquel, a concentración bastante baja (inferior al 5 % en peso del óxido correspondiente).

30 La preparación del catalizador es clásica. La alúmina se impregna con una solución que contiene el elemento



1 del grupo VI A en forma de un compuesto descomponible por
el calor en óxido, por ejemplo un nitrato, acetato, citrato,
oxalato, etc.

5 Igualmente, la segunda solución de impregnación
contendrá un precursor del óxido del metal alcalino, por
ejemplo un carbonato o bicarbonato de sodio o potasio o un
hidróxido como el hidróxido sódico o potásico.

10 La impregnación de los elementos de los grupos I
y VI A podrá ser realizada mediante dos soluciones distin-
tas o con una solución única que contenga los dos compues-
tos, por ejemplo nitrato de cromo y nitrato de potasio.

15 Cuando se impregna el soporte con dos soluciones
distintas, es preferible utilizar primero la solución que
contiene el compuesto del grupo VI y, después de secar, la del
elemento alcalino.

La alúmina impregnada con la solución o soluciones
se seca, por ejemplo a una temperatura del orden de 120° a
200°C y después se calcina, por ejemplo entre 400° y 750°C.

20 El procedimiento de hidrodésalquilación del in-
vento podrá ser empleado para cualquier carga que contenga
uno o varios hidrocarburos alquilaromáticos, pudiendo conte-
ner dicha carga parafinas, naftenos, olefinas y compuestos
acetilénicos. La presencia de compuestos sulfurados, así co-
mo la de compuestos poliaromáticos, no perturba.

25 A título de ejemplo, se podrá desalquilar el tolu-
eno, los xilenos, el etilbenceno y el isopropilbenceno.

30 Los hidrocarburos alquilaromáticos podrán ser di-
luídos con diferentes compuestos inertes frente a la reac-
ción, tales como nitrógeno, vapor de agua, metano, un gas
raro, gas carbónico, etc.



19

1 Las condiciones operatorias de la hidrodeshalquila
ción son preferiblemente las siguientes: presión comprendi-
da entre 10 y 70 kg/cm², temperatura comprendida entre 500°
5 y 800°C, VVH (volumen de carga líquida por volumen de ca-
talizador y por hora), comprendido entre 0,5 y 2 y relación
molar hidrógeno/hidrocarburos alquilaromáticos de la carga
comprendida entre 5 y 15.

10 Si la carga contiene compuestos sulfurados, el pro-
ducto obtenido por hidrodeshalquilación puede ser desulfura-
do ventajosamente, por ejemplo, pasándolo en presencia de
hidrógeno sobre un catalizador que contenga cobalto y mo-
libdeno.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran el
invento.

15

EJEMPLO 1

Se prepara un catalizador por impregnación de una
alúmina con una solución acuosa de nitrato de cromo
Cr(NO₃)₃.9H₂O seguido de un secado a 150°C durante 4 horas,
de una nueva impregnación con una solución de potasa, nue-
vo secado durante 4 horas a 150°C y calcinación durante 4
20 horas a 750°C.

Antes de la impregnación, el soporte de alúmina
presentaba las características siguientes:

- superficie específica: 70 m²/g
- 25 - volumen poroso : 0,6 cm³/g de los cuales
90 % corresponden a poros
de diámetro comprendido
entre 200 y 1800 Å
- acidez medida en calo-
30 rías/m² (a 400°C) : 0,02



1

El catalizador terminado contiene, en peso:

- 7,5 % de Cr₂O₃

- 1 % de K₂O

5

Sobre este catalizador se hace pasar una carga en las condiciones operatorias siguientes:

- presión total : 45 kg/cm²

- temperatura : 630°C

- VVH : 1 volumen de carga líquida por volumen de catalizador y por hora.

10

- caudal relati-

vo de hidrógeno: 8,5 moles por mol de hidrocarburo de la carga.

15

Las composiciones de la carga y del efluente de la zona de hidrodésalquilación se encuentran en la Tabla I:

TABLA I

<u>Composición en peso, %</u>	<u>Carga</u>	<u>Efluente</u>
n-hexano	0,5	-
benceno	4	68,5
20 tolueno	70	27
etilbenceno	17	1
xileno	8,5	1,5
productos pesados [†]	-	2

25

* Estos productos pesados son compuestos poliaromáticos como difenilo, acenapteno y fluoreno.

EJEMPLO 2

Se repite el Ejemplo 1 a partir de un catalizador preparado de la misma forma pero conteniendo 15 % en peso de óxido de cromo Cr₂O₃ y 1 % de K₂O. Se trata una carga

30



1 idéntica a la del Ejemplo 1, en las mismas condiciones pero a tres temperaturas diferentes. Los resultados obtenidos son los siguientes:

	<u>Temperatura de reacción</u>	<u>570</u>	<u>600</u>	<u>630</u>
5	Contenido en benceno del efluente (% en peso)	21	42	64

Se observa que: - el rendimiento en benceno aumenta con la temperatura,
 - el rendimiento en benceno disminuye ligeramente cuando el contenido en óxido de cromo del catalizador se aparta de los valores preferidos.

10 En estos Ejemplos 1 y 2, los catalizadores resultan especialmente estables.

EJEMPLO 3

15 Este ejemplo se da a título de comparación, pero no forma parte del invento.

- A) Se repite el Ejemplo 1, utilizando una alúmina clásica con las características siguientes:
- superficie específica: 220 m²/g
 - volumen poroso : 0,7 cm³/g
 - diámetro de los poros: 30 % del volumen poroso correspondiente a los poros de más de 2000 Å.
 - acidez (a 400°C) : 0,17 calorías/m²

20 El catalizador se impregna de la misma forma y contiene las mismas cantidades de Cr₂O₃ y K₂O que en el Ejemplo 1. Las condiciones operatorias son idénticas a las

25
30



1 del Ejemplo 1 (carga, temperatura de reacción, VVH, etc.).

Se comprueba que el efluente del reactor sólo contiene el 57 % en peso de benceno.

5 B) Se repite el Ejemplo 1 utilizando un catalizador idéntico al de este ejemplo, preparado por lo tanto a partir del mismo soporte, pero sin contener óxido de potasio.

10 Permaneciendo constantes todas las demás condiciones del Ejemplo 1, se observa que el efluente del reactor solo contiene el 62 % en peso de benceno.

En ambos casos, se comprueba que la proporción de benceno en el efluente disminuye con el tiempo, lo que demuestra que el catalizador no es estable.

EJEMPLO 4

15 Se repite el Ejemplo 1 sustituyendo en el catalizador el K_2O por 1 % en peso de Na_2O .

Permaneciendo todas las demás condiciones idénticas a las del Ejemplo 1, se comprueba que el contenido en benceno del efluente es de 66,5 %.

EJEMPLO 5

20 Este ejemplo se da a título de ilustración de la actividad y de la gran estabilidad del catalizador en presencia de cargas de hidrocarburos alquilaromáticos que contienen parafinas y olefinas.

25 El catalizador preparado como en el Ejemplo 1 es utilizado para tratar, en las mismas condiciones operativas, una carga cuya composición en peso es la siguiente:

Benceno	1,6 %
Tolueno	84,95 %
Etilbenceno	1,75 %

30



1 Xileno 1,94 %
Parafinas + olefinas 8,76 % correspondiente a un índice de bromo de 10,1.

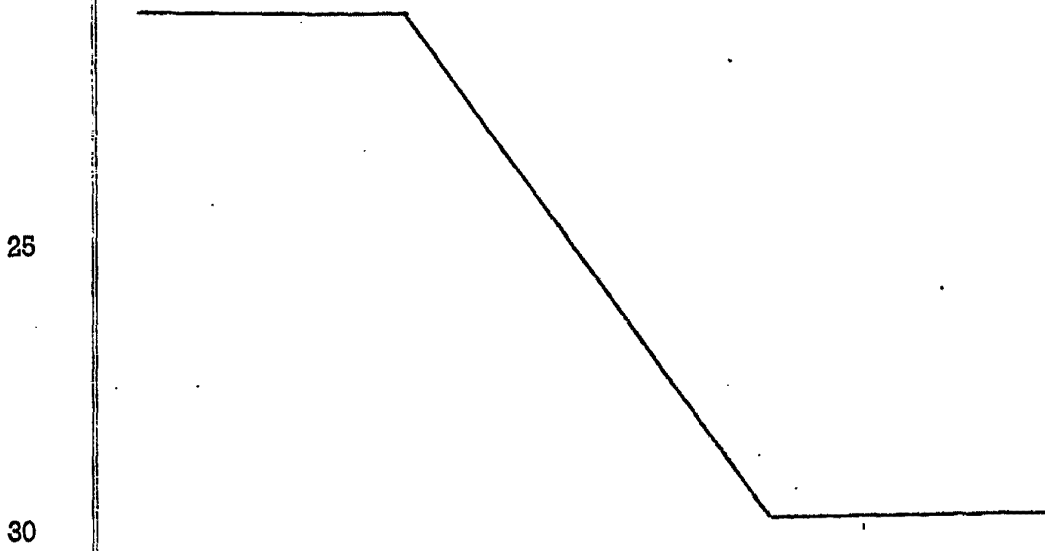
5 Poliaromáticos pesados 1 %
En estas condiciones, el efluente tiene la composición siguiente:

Parafinas + olefinas 0,85 % correspondiente a un índice de bromo prácticamente nulo

10 Benceno 54 %
Tolueno 43 %
Poliaromáticos pesados 0,8 %
15 Etilbenceno 0,75 %
Xilenos 0,60 %

El catalizador funcionó durante 6 meses sin pérdida apreciable de su actividad.

20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:





REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1. Un procedimiento perfeccionado de hidrodeshalqui-
lación de hidrocarburos alquilaromáticos, consistente en
hacerlos pasar, en presencia de hidrógeno, sobre un catali-
zador formado por compuestos de metales del grupo I A y
del grupo VI A depositados sobre una alúmina con una super-
ficie específica comprendida entre 40 y 120 m²/g y un volu-
men poroso comprendido entre 0,4 y 0,8 cm³/g, correspon-
diendo más del 75 % del volumen poroso a poros de un diá-
metro comprendido entre 100 y 2000 Å y teniendo la alúmina
una acidez prácticamente nula.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
el que la alúmina presenta una superficie específica de 40
a 100 m²/g, correspondiendo más del 90 % del volumen poro-
so a poros de diámetro comprendido entre 100 y 2000 Å.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
el que el catalizador contiene de 5 a 12 % en peso de ele-
mento del grupo VI A y de 0,5 a 2 % en peso de elemento del
grupo I A, estando expresados estos porcentajes en óxido.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
el que el metal del grupo VI A es cromo y el metal del gru-
po I A es potasio.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
el que el catalizador contiene además un compuesto de un
metal del grupo del hierro.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
el que se trabaja a 500-800°C.

7. Se reivindica por último, como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

"UN PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE HIDRODESALQUILACION



1 DE HIDROCARBUROS ALQUILAROMATICOS".

Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 19 de diciembre de 1968

BERNARDO UNGRIA

p.p.

A handwritten signature in dark ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the bottom.

10

15

20

25

30