

F.C. 22-XII-75



424623

Int. Cl. C 007c

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

- PATENTE DE INVENCION -

SOLICITANTE: INSTITUT DE FRANCAIS DU PETROLE

RESIDENCIA: 1 & 4 AVENUE DE BOIS-PREAU, 92502

RUEIL-MALMAISON, FRANCIA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE  
HIDROCARBUROS AROMATICOS"

Prioridad: Patente francesa n.º 73/10.854 del 26-3-73

AR

- 2 -  
424623



1                   Esta invención se refiere a un procedimiento de  
producción de hidrocarburos aromáticos de gran pureza.

5                   Por producción de hidrocarburos aromáticos se en-  
tiende, por ejemplo, la producción de benceno, tolueno y xi-  
lenos (orto, meta o para), ya sea a partir de esencias insa-  
turadas o no, por ejemplo de esencias de pirólisis de craqueo,  
en particular de craqueo al vapor, o de reformado catalítico,  
ya sea también a partir de hidrocarburos nafténicos capaces  
de transformarse por deshidrogenación en hidrocarburos aro-  
máticos; o ya sea igualmente a partir de hidrocarburos para-  
10                   fínicos capaces de transformarse en hidrocarburos aromáti-  
cos por deshidrociclación.

15                   A) En el caso de que los hidrocarburos aromáticos  
sean producidos a partir de esencias, insaturadas o no, re-  
cordemos que se puede operar generalmente como sigue, sin  
que las indicaciones dadas aquí sean limitativas.

20                   En primer lugar, si se trata de una carga insatura-  
da, es decir, conteniendo diolefinas o monoolefinas, deberá  
ser en primer lugar desprovista, por ejemplo, mediante una  
hidrogenación selectiva (que permita eliminar las diolefinas  
y los alquenilaromáticos, transformando estos últimos en mo-  
noolefinas y alquilaromáticos respectivamente), seguido even-  
tualmente, después del tratamiento adecuado del efluente, de  
una hidrogenación-hidrodesulfuración que permita transformar  
25                   las monoolefinas en parafinas y desulfurar la carga.

30                   La carga, eventualmente desprovista de prácticamen-  
te todas sus diolefinas y monoolefinas cuando las contiene,  
es enviada por lo menos a una zona de reacción donde es some-  
tida a un tratamiento con hidrógeno, en presencia de un ca-  
talizador apropiado que hasta la fecha contenía un metal del

- 3 -  
424623

25



1 grupo VIII y/o igualmente un metal o compuesto metálico de  
los grupos VIb y VIIb del Sistema Periódico de los Elementos  
(por ejemplo, platino, níquel, cobalto, paladio, iridio, ru-  
tenio, renio, wolframio y molibdeno sulfurado o no), a una  
5 temperatura comprendida aproximadamente entre 400 y 600°C,  
bajo una presión comprendida entre 1 y 60 kg/cm<sup>2</sup>, siendo el  
caudal volumétrico horario de carga líquida del orden de 0,1  
a 10 veces el volumen del catalizador, siendo la relación mo-  
lar de hidrógeno/hidrocarburos del orden de 0,5 a 20. El tra-  
10 tamiento con hidrógeno puede efectuarse en una o varias zonas  
de reacción.

El catalizador utilizado es generalmente un cataliza-  
dor bifuncional, es decir conteniendo una función ácido (el  
soporte) y una función deshidrogenante; la función ácido es  
15 aportada por compuestos ácidos tales como las alúminas y las  
alúminas cloradas y/o fluoradas u otros compuestos similares  
entre los cuales podemos mencionar las sílice-alúminas, las  
sílice-magnesias, las sílice-torinas, las alúminas-magnesias,  
etc. La función deshidrogenante es aportada por los metales  
20 de los grupos VIII, VIb o VIIb del Sistema Periódico de los  
Elementos.

B) En el caso de que los hidrocarburos aromáticos  
sean producidos a partir de una carga constituida por hidro-  
carburos nafténicos y/o parafínicos, recordemos que esta car-  
25 ga puede ser tratada en condiciones clásicas muy conocidas;  
también puede ser tratada prácticamente según la misma forma  
de operación indicada anteriormente con posibilidad de utili-  
zar, por ejemplo, el mismo tipo de catalizador. El tratamien-  
to con hidrógeno puede efectuarse en una o varias zonas de  
30 reacción.

424623



1 C) Ahora se ha descubierto que para realizar el tra-  
tamiento con hidrógeno de la carga y obtener productos aromá-  
ticos de pureza muy alta, era muy ventajoso utilizar un cata-  
lizador a base de alúmina caracterizado a la vez por los dos  
5 puntos siguientes:

a) por una parte, debe contener platino y por lo  
menos otro metal del grupo VIII seleccionado entre el grupo  
formado por iridio, rodio y paladio.

Durante el tratamiento con hidrógeno de la carga:

10 - las isoparafinas y las parafinas normales son  
craqueadas principalmente en propano, butano e isobutano, más  
ligeramente en pentano, isopentano, hexano e isohexano y com-  
plementariamente en etano y metano,

15 - los naftenos son deshidrogenados en aromáticos y  
proporcionan la cantidad de hidrógeno necesaria al craqueo  
de las parafinas,

- los aromáticos no son sensiblemente afectados.

20 b) por otra parte, el catalizador debe contener  
igualmente cantidades críticas de por lo menos otro metal se-  
leccionado entre el grupo formado por cobre, plata y oro. La  
adición de por lo menos uno de estos metales disminuye consi-  
derablemente los poderes hidrogenolizante y desalquilante de  
los metales nobles y permite por lo tanto aumentar el conte-  
nido en aromáticos y aumentar el rendimiento de hidrógeno pro-  
25 ducido por deshidrogenación de los naftenos.

30 Por lo tanto, la invención se caracteriza por uti-  
lizar un catalizador que contiene: (a) alúmina, (b) de 0,01  
a 0,5 % de platino en peso con respecto a la alúmina, (c) de  
0,001 a 1 % (y preferiblemente de 0,01 a 0,1 %) en peso con  
relación a la alúmina, de por lo menos un metal seleccionado

4246523



1 entre el grupo formado por iridio, rodio y paladio, (d) de  
0,0001 a 0,05 % (y preferiblemente de 0,001 a 0,045 %) en pe-  
so con relación a la alúmina de por lo menos un metal selec-  
cionado entre el grupo formado por cobre, plata y oro.

5 Eventualmente, el catalizador contiene además de  
0,1 a 10 % de un halógeno (cloro o flúor, por ejemplo) en pe-  
so con respecto a la alúmina. Es obligatorio que el cataliza-  
dor no contenga más de 0,05 % en peso con respecto a la alú-  
mina del o de los metales seleccionados entre cobre, plata y  
10 oro.

La relación atómica entre el metal principal (pla-  
tino) y los otros metales asociados puede ser una cualquiera.

15 Las características texturales del soporte catalí-  
tico, es decir de la alúmina, tienen igualmente su importan-  
cia; con el fin de trabajar a velocidades espaciales bastan-  
te elevadas y evitar el empleo de reactores de capacidad de-  
masiado grande y la utilización de una cantidad prohibitiva  
de catalizador, la superficie específica de la alúmina está  
comprendida entre 50 y 600 m<sup>2</sup>/g y preferiblemente entre 150  
20 y 400 m<sup>2</sup>/g.

Se observará que si hay varias zonas de reacción,  
puede ser ventajoso utilizar catalizadores diferentes en ca-  
da una de las diferentes zonas de reacción. Por otra parte,  
haya una o varias zonas de reacción, también puede ser a ve-  
ces ventajoso, para mejorar el tratamiento con hidrógeno,  
25 descomponer en dos etapas (α) y (β) el tratamiento que se de-  
sarrolla en una de las zonas de reacción, desarrollándose ca-  
da una de estas dos etapas en una zona de reacción diferente.

30 La etapa (α) puede ser realizada a una temperatura  
comprendida aproximadamente entre 400 y 600°C, bajo una pre-

424623



1. sión comprendida preferiblemente entre 1 y 60 kg/cm<sup>2</sup>, en presencia de hidrógeno y de un catalizador.

La etapa (B) puede ser realizada a una temperatura comprendida aproximadamente entre 500 y 600°C, bajo una presión comprendida preferiblemente entre 1 y 60 kg/cm<sup>2</sup>, en presencia de hidrógeno y de un catalizador.

El catalizador utilizado para realizar la etapa (α) puede ser sensiblemente neutro y tener una superficie específica inferior a 100 m<sup>2</sup>/g (el soporte es, por ejemplo, alúmina γ) y el catalizador utilizado para realizar la etapa (β) es ácido y tiene una superficie específica relativamente grande (utilización, por ejemplo, de alúmina γ cúbica o de alúminas cloradas y/o fluoradas). En estos catalizadores, los elementos metálicos pueden ser iguales o diferentes en cada una de las etapas (α) y (β) y son los preconizados en la presente invención.

D) El catalizador puede ser preparado según los métodos clásicos que consisten en impregnar el soporte mediante soluciones de los compuestos de los metales que se desea introducir. Se utiliza una solución común de estos metales o soluciones distintas para cada metal. Cuando se utilizan varias soluciones, se puede proceder a secados y/o calcinaciones intermedios. Se termina habitualmente con una calcinación, por ejemplo entre unos 500 y 1000°C, preferiblemente en presencia de oxígeno libre, por ejemplo efectuando un barrido con aire.

Como ejemplos de compuestos de cobre, de oro y de plata podemos mencionar, por ejemplo, los nitratos, cloruros, bromuros, fluoruros, sulfatos o acetatos de estos metales o también cualquier otra sal de estos metales soluble en agua o en el ácido clorhídrico.

424623



1 El platino puede ser utilizado bajo una cualquiera  
de las formas conocidas, por ejemplo ácido hexacloroplatíni-  
co, cloroplatinato amónico, sulfuro, sulfato o cloruro de pla-  
tino. El iridio, el paladio y el rodio pueden ser utilizados  
5 bajo una forma conocida cualquiera, por ejemplo en forma de  
cloruros, bromuros, sulfatos o sulfuros o también en forma,  
por ejemplo, de ácido hexacloroirídico, de ácido hexabromoirí-  
dico, de ácido hexafluoroirídico y otros compuestos de iridio,  
de paladio y de rodio.

10 El halógeno puede proceder de uno de los haluros ci-  
tados anteriormente o ser introducido en forma de ácido clor-  
hídrico o de ácido fluorhídrico, de cloruro amónico, de fluo-  
ruro amónico, de cloro gaseoso o de un haluro de un hidrocar-  
buro, por ejemplo  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  o  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

15 Un primer método de preparación consiste, por ejem-  
plo, en impregnar el soporte mediante una solución acuosa de  
nitrato u otro compuesto de cobre, de oro y de plata, secar  
alrededor de  $120^\circ\text{C}$  y calcinar al aire algunas horas a una tem-  
peratura comprendida entre 500 y  $1000^\circ\text{C}$ , preferiblemente alre-  
20 dedor de  $700^\circ\text{C}$ ; a continuación vendrá una segunda impregna-  
ción mediante una solución que contiene platino y otro metal  
noble (por ejemplo mediante una solución de ácido hexacloro-  
platínico y ácido hexacloroirídico).

25 Otro método consiste por ejemplo en impregnar el  
soporte mediante una solución que contiene a la vez:

- 1) platino (ácido hexacloroplatínico, por ejemplo)
- 2) otro metal noble (ácido hexacloroirídico, por ejemplo)
- 3) el o los metales seleccionados entre cobre, pla-  
30 ta y oro (por ejemplo un cloruro, un bromuro,

424623



1 un fluoruro, un sulfato o un acetato del metal  
seleccionado o también cualquier otra sal del  
metal seleccionado, soluble en agua o en ácido  
clorhídrico) y.

5 4) eventualmente, cloro o flúor.

Otro método consiste en introducir los elementos  
metálicos efectuando tantas impregnaciones sucesivas como ele-  
mentos metálicos haya en el catalizador; por ejemplo, se in-  
troduce primero el metal noble distinto del platino mediante  
10 una solución que lo contiene, seguido o no de secado y calci-  
nación,

- después el platino mediante una solución que lo  
contenga, seguido o no de secado y calcinación,

15 - y finalmente el o los metales del grupo del co-  
bre, oro y plata, siguiendo esta última impregnación de se-  
cado y calcinación a una temperatura comprendida por ejemplo  
entre 500° y 1000°C aproximadamente.

Se sobreentiende que el orden de las impregnaciones  
aquí dado no es obligatorio y puede ser diferente.

20 E) Para realizar el tratamiento con hidrógeno, se  
puede operar, como se ha indicado anteriormente, por lo me-  
nos en una zona de reacción, es decir, por lo menos en un  
reactor; se puede utilizar:

25 1) uno o varios reactores de lecho fijo, con la  
posibilidad eventual de prever un reactor de repuesto que se  
pondrá en funcionamiento durante la regeneración del cataliza-  
dor de uno de los reactores de lecho fijo.

2) uno o varios reactores de lecho fluido.

30 3) o bien, lo que constituye con frecuencia una de  
las mejores soluciones cuando se desea operar en forma con-

424623



1 tinua durante largos periodos de tiempo, por lo menos un reac  
tor de lecho móvil; el método, (descrito en la solicitud de pa  
tente francesa nº 71/41069 del 16 de Noviembre de 1971) con  
5 siste en hacer circular la carga y el hidrógeno a través por  
lo menos de una zona de reacción que contiene un catalizador,  
por ejemplo en granos, siendo introducido progresivamente el  
catalizador por uno de los dos extremos de la zona de reac  
ción y progresivamente retirado por el otro de los dos extre  
mos de la zona de reacción y después enviar el catalizador,  
10 progresivamente retirado de la zona de reacción a una zona de  
regeneración, siendo reintroducido progresivamente el catali  
zador, una vez regenerado y reducido en presencia de una co  
rriente de hidrógeno, por el extremo de la zona de reacción  
opuesto a aquél por el cual ha sido retirado el catalizador,  
15 para reemplazar al catalizador retirado de la zona de reac  
ción, con objeto de mantener un nivel de actividad elevado  
y prácticamente constante en cada punto de la zona de reac  
ción.

20 La retirada del catalizador de cada reactor de  
lecho móvil o de los reactores de lecho móvil si hay varios,  
se efectúa como se ha indicado anteriormente de manera "pro  
gresiva". Por "progresiva" entendemos que el catalizador pue  
de ser retirado:

25 - ya sea periódicamente, por ejemplo con una fre  
cuencia de 1/10 a 10 días, retirando cada vez solamente una  
fracción, por ejemplo de 0,5 a 15 % de la cantidad total de  
catalizador. Pero también es igualmente posible retirar este  
catalizador con una frecuencia mucho mayor (del orden de 1  
30 minuto o de 1 segundo, por ejemplo), siendo reducida propor  
cionalmente la cantidad retirada,

424623



1 - ya sea en forma continua.

El reactor de lecho móvil o los reactores de lecho móvil, si hay varios, así como la zona de regeneración, pueden estar situados como se desee, por ejemplo unos junto a otros. Por lo tanto, puede ser necesario repetidas veces asegurar el transporte del catalizador desde un punto relativamente bajo a un punto relativamente alto, por ejemplo, desde la parte inferior de una zona de reacción a la parte superior de la zona de regeneración; este transporte es realizado mediante cualquier dispositivo elevador conocido, por ejemplo mediante un "elevador". El fluido del "elevador", utilizado para enviar el catalizador puede ser cualquier gas adecuado, por ejemplo nitrógeno, o también por ejemplo hidrógeno y más especialmente hidrógeno purificado.

15 El sólido que se desplaza así a través del o de los reactores de lecho móvil puede ser un catalizador en granos que contiene un soporte apropiado: este catalizador puede presentarse, por ejemplo, en forma de bolas esféricas de diámetro comprendido generalmente entre 1 y 3 mm, preferiblemente entre 1,5 y 2 mm, sin que estos valores sean limitativos. La densidad aparente del catalizador puede estar comprendida, por ejemplo, entre 0,4 y 1, preferiblemente entre 0,5 y 0,9 y más especialmente entre 0,6 y 0,8, sin que estos valores sean limitativos.

20 La regeneración del catalizador se efectúa por cualquier medio conocido o también por el método descrito por ejemplo en la solicitud de patente francesa nº 71/41069 del 16 de Noviembre de 1971.

30 Un método preferido para el tratamiento de la carga con hidrógeno consiste en hacer pasar la carga primero por

424623



1 lo menos a un reactor de lecho fijo a una temperatura compren-  
dida entre 480 y 530°C y después a un reactor de lecho móvil  
a una temperatura comprendida entre 510 y 580°C.

5 F) Después de haber tratado la carga como se ha  
indicado, los productos obtenidos se liberan por cualquier  
medio apropiado conocido (por ejemplo por arrastre) de los  
productos normalmente gaseosos. Los productos experimentan  
enseguida uno o varios fraccionamientos para obtener diversas  
10 fracciones que contienen etilbenceno, xilenos y C<sub>9+</sub> y una  
fracción C<sub>6</sub> y/o C<sub>7</sub> que contiene benceno (fracción bencénica)  
y/o tolueno (fracción toluénica), según el objetivo fijado.  
Además, hasta la fecha, frecuentemente era necesario recurrir  
a tratamientos tales como extracciones o destilaciones extrac-  
15 tivas pero estos tratamientos ya no son indispensables ahora  
si la reacción de producción de aromáticos se ha efectuado  
de acuerdo con esta invención en presencia de los catalizado-  
res anteriormente descritos.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran  
la invención.

20 EJEMPLO 1

Se preparan cuatro catalizadores, A, B, C y D, de  
la siguiente composición ponderal:

A: platino, 0,6 %; iridio, 0,04 %.

B: platino, 0,6 %; iridio, 0,04 %; cobre, 0,04 %.

C: platino, 0,6 %; iridio, 0,04 %; plata, 0,04 %.

D: platino, 0,6 %; iridio, 0,04 %; oro , 0,04 %.

25 El soporte catalítico de estos tres catalizadores  
está constituido por bolas de alúmina de 235 m<sup>2</sup>/g de super-  
ficie específica y 75 cm<sup>3</sup>/100 g de volumen poroso total.

30 El contenido ponderal de cloro es de 1,2 % para

424623



1  
  
  
  
5  
  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

los tres catalizadores.

El catalizador C se ha preparado agregando a 100 g de alúmina 100 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa que contiene:

0,063 g de nitrato de plata,

2,10 g de HCl concentrado (d = 1,19)

25,50 cm<sup>3</sup> de solución acuosa de ácido cloroplatínico al 2,35 % en peso de platino,

1,74 cm<sup>3</sup> de solución acuosa de ácido cloroirídico al 2,3 % en peso de iridio.

Se deja en contacto durante 5 horas, se escurre y se seca durante una hora a 100°C y después se calcina durante 4 horas a 530°C en aire seco (secado con alúmina activada). Después se reduce en corriente de hidrógeno seco (alúmina activada) durante 2 horas a 450°C. El catalizador obtenido contiene, en peso con respecto al soporte del catalizador:

0,60 % de platino

0,04 % de iridio

0,04 % de plata

1,2 % de cloro.

El catalizador C tiene una superficie específica de 230 m<sup>2</sup>/g y un volumen poroso de 70 cm<sup>3</sup>/100 g.

El catalizador B se prepara añadiendo a 100 g de alúmina 100 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa que contiene:

0,152 g de nitrato de cobre con 3 moléculas de agua

2,10 g de HCl concentrado (d = 1,19)

25,50 cm<sup>3</sup> de solución acuosa de ácido cloroplatínico al 2,35 % en peso de platino

1,74 cm<sup>3</sup> de solución acuosa de ácido cloroirídico al 2,3 % en peso de iridio.

Se deja en contacto durante 5 horas, se escurre y

-13-  
424623



1 se seca durante 1 hora a 100°C y después se calcina a 530°C  
en aire seco (secado con alúmina activada). Después se reduce  
bajo corriente de hidrógeno seco (alúmina activada) durante  
2 horas a 450°C. El catalizador obtenido contiene, en peso  
5 con respecto al soporte del catalizador:

- 0,60 % de platino
- 0,04 % de iridio
- 0,04 % de cobre
- 1,2 % de cloro.

10 Los otros catalizadores A y D, así como los de los  
otros ejemplos que seguirán, se preparan por los métodos si-  
milares y que nos parece por lo tanto inútil de describir con  
más detalle aquí.

15 Estos cuatro catalizadores se reparten por turno  
en tres reactores y constituyen por lo tanto tres lechos ca-  
talíticos:

- Primer lecho: 10 % del volumen del catalizador
- Segundo lecho: 15 % del volumen del catalizador
- Tercer lecho : 75 % del volumen del catalizador.

20 Los dos primeros reactores son de lecho fijo. El  
tercer reactor es un reactor de lecho móvil (funcionamiento  
en sistema regenerativo). En este tercer reactor, el cataliza-  
dor se encuentra en forma de bolas; el catalizador se retira  
en forma continua de este reactor a razón de alrededor de  
25 1/400 partes de la masa catalítica total del reactor por ho-  
ra. Después, el catalizador retirado de la base del reactor  
es enviado mediante un dispositivo elevador mecánico ("ele-  
vador") a un balón "acumulador-decantador" donde el gas trans-  
portador es separado del catalizador. El catalizador usado  
30 se acumula en el balón "acumulador-decantador" antes de ali-

424623<sup>14</sup>

26



1 mentar un regenerador situado debajo de este balón: a inter-  
valos regulares, el regenerador es puesto en equilibrio de  
presión con el balón "acumulador-decantador". A continuación  
se llena del catalizador procedente a través de un sistema  
5 de válvulas del balón "acumulador-decantador" y después se  
aisla del resto del sistema. Eventualmente, el regenerador es  
purgado con nitrógeno para eliminar los hidrocarburos arras-  
trados en el elevador. Después la regeneración se desarrolla  
en tres etapas sucesivas en lecho fijo, según el método des-  
10 crito en la solicitud de patente francesa nº 71/41069 del  
16 de Noviembre de 1971:

15 1) en una primera etapa se realiza una combustión  
del coque: la temperatura a la entrada del regenerador se man-  
tiene a 440°C, la presión en el regenerador a 5 kg/cm<sup>2</sup> abso-  
lutos, el contenido de oxígeno a la entrada del regenerador  
en el 0,3 % en volumen, siendo la duración de esta operación  
de una hora treinta minutos.

20 2) en una segunda etapa se realiza una oxiclora-  
ción con inyección simultánea de oxígeno y CCl<sub>4</sub>: la temperatu-  
ra se mantiene a la entrada del generador a 510°C, la presión  
en el regenerador a 5 kg/cm<sup>2</sup> absolutos, estando comprendido el  
contenido en oxígeno a la entrada del regenerador entre 2 y  
2,5 % en volumen y realizándose la inyección de CCl<sub>4</sub> a un  
caudal de 3,4 kg/h. La duración de esta segunda etapa es de  
25 una hora.

30 3) en una tercera etapa, se realiza una nueva oxi-  
dación: la temperatura se mantiene a 510°C, la presión a  
5 kg/cm<sup>2</sup> absolutos, estando comprendido el contenido en oxí-  
geno a la entrada del reactor entre 4,5 y 6,0 % en volumen.  
La duración es de una hora.

42-4623

25 MAR.



1 Después de esta tercera etapa, el regenerador se  
purga con hidrógeno y después se pone en equilibrio de pre-  
sión con el tercer reactor. El catalizador es trasvasado, me-  
diante un elevador, desde el generador hacia el reactor. En  
5 la parte superior de este reactor, en un compartimiento inde-  
pendiente, el catalizador es reducido por una corriente de  
hidrógeno (caudal de hidrógeno: 25 kg/h, a 500°C, bajo una  
presión de 13 kg/cm<sup>2</sup> absolutos. Después se introduce progre-  
sivamente en este reactor una cantidad de catalizador limpio  
10 a razón de aproximadamente la 1/400 partes de la masa catalí-  
tica total del reactor por hora.

Con objeto de producir benceno, se hace pasar so-  
bre cada uno de estos tres catalizadores, con hidrógeno, una  
fracción C<sub>6</sub> de las características siguientes:

15 densidad a 15°C: 0,689  
destilaciónASTM: PI: 65°C  
PF: 85°C.

La composición ponderal de la fracción C<sub>6</sub> era la  
siguiente:

20

n-hexano	69,55 %
n-heptano + isoheptanos	2,82 %
metilciclopentano	13,82 %
ciclohexano	9,67 %
benceno	4,14 %

25 Las condiciones operatorias eran las siguientes  
para los tres reactores:

30 temperatura del primer lecho: 520°C  
temperatura del segundo lecho: 520°C  
temperatura del tercer lecho: 550°C  
presión: 10 barías

16  
424623



1 caudal de la carga líquida: 3 veces el volumen del catalizador por hora.

relación molar hidrógeno/hidrocarburos = 5 a la entrada de cada reactor.

5 El producto que sale del último reactor está constituido por una fase líquida y una fase gaseosa, que fueron analizadas por espectrometría de masas y por cromatografía en fase gaseosa. Los resultados se encuentran en la Tabla I, estando expresados en % en peso con respecto a 100 g de carga inicial.

TABLA I

CATALIZADOR		A	B	C	D
CONSTITUYENTES		A	B	C	D
15	Hidrógeno	1,17	2,06	2	2,02
	Metano	4,54	3,50	2,87	2,91
	Etano	11,38	7,71	7,20	7,17
	Propano	17,71	13,93	13,05	13,10
	Isobutano	8,27	6,58	7,11	7,09
20	n-butano	10,05	9,43	10,02	10,01
	Isopentano	3,22	4,29	4,91	4,93
	n-pentano	2,37	3,08	3,68	3,71
	Σ n-hexano + isohexanos	1,07	1,50	3,63	2,98
	Σ n-heptano + isohéptanos	0,02	0,037	0,13	0,11
25	Metilciclopentano	0,05	0,079	0,213	0,166
	Ciclohexano	0,003	0,004	0,004	0,004
	Benceno	37,48	45,35	42,34	43,10
	Tolueno	2,07	1,95	1,98	1,96
	Etilbenceno	0,06	0,053	0,099	0,10
30	Σ xilenos	0,32	0,26	0,46	0,42

- 17 -  
424623



TABLA I (continuación)

CATALIZADOR					
CONSTITUYENTES		A	B	C	D
Σ aromáticos en C <sub>9</sub>		0,057	0,037	0,11	0,09
Σ aromáticos en C <sub>10</sub>		0,16	0,16	0,12	0,13
Rendimiento ponderal C <sub>5</sub> <sup>+</sup>		46,88 %	56,79 %	57,75 %	57,70 %

Comparando igualmente con el Ejemplo 1 A dado más adelante, se puede comprobar la ventaja de utilizar catalizadores según la invención, es decir, conteniendo por lo menos un tercer metal en asociación con una pareja de metales nobles; la producción de benceno es netamente más elevada e igualmente la producción de hidrógeno.

Después de la separación de los productos normalmente gaseosos, se destilan 10 kg de la fase líquida obtenida mediante el catalizador B. Para hacer esto, se utiliza una columna de 70 platos, con una relación de reflujo de 35.

Por la cabeza de la columna salen 0,80 kg de producto de la siguiente composición ponderal:

Benceno	73,12 %
Butanos	1,353 %
Pentanos	7,82 %
Hexanos	16,27 %
Heptanos	0,39 %
Ciclohexano	0,029 %
Metilciclopentano	0,99 %
Tolueno	0,018 %

Estos 0,80 kg son reciclados a la cabeza del lecho catalítico.

El producto del fondo es rectificado en una segunda columna de 50 platos, con una relación de reflujo de 3.

42-48623



1 Por la cabeza de la columna sale un benceno cuyo contenido en impurezas no aromáticas es de 85 ppm en peso.

EJEMPLO 2

6 Se preparan tres catalizadores E, F y G de la siguiente composición ponderal:

E: platino, 0,6 %; paladio, 0,04 %

F: platino, 0,6 %; paladio, 0,04 %; cobre, 0,03 %

G: platino, 0,06 %; paladio, 0,04 %; plata, 0,040 %.

10 Estos metales son depositados sobre las bolas de aluminio utilizadas en el Ejemplo 1, el contenido en cloro es del 1,2 % para los tres catalizadores.

15 Utilizando la técnica operatoria del Ejemplo 1 y con objeto de producir tolueno, se hace pasar sobre cada uno de estos tres catalizadores, con hidrógeno, una fracción C<sub>7</sub> de las características siguientes:

densidad a 15°C: 0,727

destilación ASTM: PI: 85°C

PF: 110°C

20 Su composición ponderal era la siguiente:

isoheptanos 18,80 %

n-heptano 27,14 %

isooctanos 4,65 %

naftenos en C<sub>7</sub> 41,65 %

25 naftenos en C<sub>8</sub> 2,52 %

tolueno 5,24 %

Las condiciones operatorias son las siguientes para los tres catalizadores:

temperatura del primer lecho: 520°C

30 temperatura del segundo lecho: 520°C

temperatura del tercer lecho: 545°C

424623



1

presión: 10 barías

caudal de carga líquida: tres veces el volumen del catalizador por hora

5

relación molar hidrógeno/hidrocarburo: 5 a la entrada de cada reactor.

10

El producto que sale del último reactor fué analizado por espectrometría de masas y por cromatografía en fase gaseosa. Los resultados se encuentran en la Tabla II, estando expresados en % en peso con respecto a 100 g de carga inicial.

15

Igualmente se puede comprobar la ventaja de utilizar los catalizadores de acuerdo con la invención; la producción de tolueno es netamente más elevada, lo mismo que la producción de hidrógeno y se produce netamente menos metano y etano.

20

Después de la separación de los productos normalmente gaseosos, se destilaron 10 kg de fase líquida obtenida con ayuda del catalizador F. Se utiliza una columna de 70 platos, con una relación de reflujo de 20. Por la cabeza de la columna salen 0,65 kg de producto que son reciclados a la cabeza del lecho catalítico. Este producto de cabezas contiene benceno, un poco de tolueno, las parafinas inferiores a  $C_8$  y metilciclopentano. El producto del fondo es rectificado en una segunda columna de 40 platos con una relación de reflujo de 2,5. Por la cabeza sale un tolueno cuyo contenido en impurezas no aromáticas es de 95 ppm en peso.

25

30

4204623



1

TABLA II

CATALIZADOR				
CONSTITUYENTES		E	F	G
	Hidrógeno	3,17	3,77	3,33
5	Metano	2,36	0,87	1,15
	Etano	2,74	2,31	3,02
	Propano	5,78	4,94	6,45
	Isobutano	4,36	2,86	3,75
	n-butano	6,28	4,12	5,39
10	Isopentano	2,04	1,33	1,73
	n-pentano	1,50	0,97	1,27
	$\Sigma$ n-hexano + isohexanos	0,72	0,41	0,43
	$\Sigma$ n-heptano + isoheptanos	1,31	1,67	1,38
	$\Sigma$ n-octano + isooctanos	0,11	0,12	0,11
15	Metilciclopentano	0,03	0,07	0,06
	Benceno	3,20	0,61	0,76
	Tolueno	60,35	68,89	65,15
	Etilbenceno	0,28	0,68	0,54
	$\Sigma$ xilenos	5,43	5,80	5,01
20	$\Sigma$ aromáticos en C <sub>9</sub>	0,27	0,25	0,25
	$\Sigma$ aromáticos en C <sub>10</sub>	0,07	0,33	0,22
	Rendimiento ponderal en C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	75,31 %	81,13 %	76,91 %

## EJEMPLO 3

25

Se preparan tres catalizadores H, I y J de la siguiente composición ponderal:

H: platino, 0,6 %; rodio, 0,04 %

I: platino, 0,6 %; rodio, 0,04 %; oro, 0,03 %

J: platino, 0,6 %; rodio, 0,04 %; cobre, 0,02 %

30

Estos metales son depositados sobre las bolas de aluminio utilizadas en el Ejemplo 1, siendo el contenido en

424623



1 cloro de los tres catalizadores del 1,2 %.

Utilizando la técnica operatoria del Ejemplo 1 y con vistas a la producción de aromáticos en C<sub>8</sub> (xileno y etilbenceno), se hace pasar sobre estos tres catalizadores, con hidrógeno, una fracción de las características siguientes:

densidad a 15°C: 0,741

destilación ASTM: PI: 110

PF: 140

10 Su composición ponderal era la siguiente:

n-octano + isooctanos 44,52 %

n-nonano + isononanos 16,42 %

Σ naftenos en C<sub>8</sub> 24,05 %

Σ naftenos en C<sub>9</sub> 2,42 %

15 Etilbenceno 2,84 %

Σ xilenos 9,75 %

Las condiciones operatorias fueron las siguientes para los tres catalizadores:

temperatura del primer lecho: 515°C

20 temperatura del segundo lecho: 515°C

temperatura del tercer lecho: 535°C

presión: 10 barías

caudal de la carga líquida: tres veces el volumen del catalizador por hora

25 relación molar hidrógeno/hidrocarburos: 5 a la entrada de cada reactor.

El producto que sale del último reactor fué analizado por espectrometría de masas y por cromatografía en fase gaseosa. Los resultados expresados en % en peso con respecto a 100 g de carga inicial están presentados en la Tabla III.

30

-22-  
424623



TABLA III

1	CATALIZADOR	H	I	J
	<u>CONSTITUYENTES</u>			
	Hidrógeno	3,22	3,80	3,38
5	Metano	1,56	0,71	1,14
	Etano	2,16	1,05	1,69
	Propano	4,99	2,83	4,55
	Isobutano	3,99	1,71	2,75
	n-butano	5,68	2,45	3,93
10	Isopentano	2,29	0,84	1,35
	n-pentano	1,66	0,60	0,97
	Σ n-hexano + isohexanos	-	0,43	0,22
	Σ n-heptano + isohéptanos	-	0,15	0,08
	Σ n-octano + isooctanos	-	0,04	0,02
15	Metilciclopentano	-	0,04	-
	Benceno	5,88	0,70	2,36
	Tolueno	20,04	1,33	4,54
	Etilbenceno	1,11	11,10	7,65
	Σ xilenos	39,69	40,80 57,85	68,95 7,65
20	Σ aromáticos en C <sub>9</sub>	7,10	14,01	11,25
	Σ aromáticos en C <sub>10</sub> <sup>+</sup>	0,63	0,36	0,42
	Rendimiento ponderal en C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	78,40 %	87,45 %	82,56 %

25

Todavía aquí se puede comprobar la neta ventaja de utilizar los catalizadores de la invención. La producción de aromáticos en C<sub>8</sub> es muy superior y los catalizadores son mucho menos craqueantes (menos metano, etano, propano, butanos y pentanos) y menos desalquilantes (netamente menos tolueno y benceno).

30

Después de la separación de los productos

424623



1 normalmente gaseosos, se destilaron 10 kg de fase líquida ob-  
 tenida con el catalizador I. En una primera columna se sepa-  
 raron el benceno y las parafinas  $C_4$  a  $C_8$ ; el tolueno se se-  
 paró en una segunda columna y el producto del fondo de la se-  
 5 gunda columna se rectificó en una tercera columna de 40 pla-  
 tos con una relación de reflujo de 2,5. Por la cabeza de la  
 columna sale una mezcla de aromáticos en  $C_8$  (etilbencenos y  
 xilenos) cuyo contenido en impurezas no aromáticas es de  
 20 ppm en peso.

10

#### EJEMPLO 4

Con objeto de producir conjuntamente benceno y  
 aromáticos en  $C_8$  (etilbenceno y xileno), se hace pasar sobre  
 los tres catalizadores A, B y C del Ejemplo 1, con hidróge-  
 no, una fracción de las características siguientes:

15

densidad a  $15^\circ C$ : 0,731

destilación ASTM: PI:  $65^\circ C$

PF:  $145^\circ C$

Su composición ponderal era la siguiente:

20

n-hexano + isohexano 12,80 %

n-heptano + isoheptanos 21,58 %

n-octano + isooctanos 29,76 %

n-nonano + isononanos 10,65 %

Metilciclopentano 2,24 %

25

Ciclohexano 1,51 %

$\Sigma$  naftenos en  $C_7$  6,16 %

$\Sigma$  naftenos en  $C_8$  4,50 %

$\Sigma$  naftenos en  $C_9$  3 %

Benceno 0,57 %

Tolueno 2,65 %

30

Etilbenceno 0,87 %

424625



25

1

$\Sigma$  xilenos 3,71 %

Las condiciones operatorias fueron las siguientes para los tres catalizadores:

5

temperatura del primer lecho: 515°C

temperatura del segundo lecho: 515°C

temperatura del tercer lecho: 545°C

presión: 10 barías

caudal de carga líquida: 3 veces el volumen del catalizador por hora

10

relación molar hidrógeno/hidrocarburos: 5 a la entrada de cada reactor.

15

El producto que sale del último reactor se analizó por espectrometría de masas y por cromatografía en fase gaseosa. Los resultados, expresados en % en peso con respecto a 100 g de carga inicial, se encuentran en la Tabla IV.

20

Todavía se puede comprobar la gran ventaja de utilizar los catalizadores de acuerdo con la invención, ya que la producción conjunta de benceno y de aromáticos en C<sub>8</sub> es muy netamente superior lo mismo que la producción de hidrógeno.

25

Después de la separación de los productos normalmente gaseosos, se destilaron 10 kg de la fase líquida obtenida con el catalizador B. La fase líquida se envió a una primera columna de 70 platos con una relación de reflujo de 35. Por la cabeza salen 0,48 kg de productos que son reciclados a la cabeza del lecho catalítico. El producto del fondo fué enviado a una segunda columna de 50 platos cuya relación de reflujo era de 3; por la cabeza de la columna sale un benceno cuyo contenido en impurezas no aromáticas es de 95 ppm en peso. El producto del fondo fué enviado a una tercera co-

30

424623



1 lumna de 40 platos con una relación de reflujo de 2,5; por la  
 cabeza sale un tolueno cuyo contenido en impurezas no aromáti-  
 cas es de 60 ppm en peso. El producto del fondo fué enviado  
 a una cuarta columna de 40 platos cuya relación de reflujo  
 5 era 2,5; por la cabeza de la columna sale una mezcla de aro-  
 máticos en C<sub>8</sub> (etilbenceno y xilenos) cuyo contenido en im-  
 purezas no aromáticas es de 40 ppm en peso.

TABLA IV

CATALIZADORES		A	B	C
10	CONSTITUYENTES			
	Hidrógeno	2,74	3,46	3,14
	Metano	3,16	1,36	1,88
	Etano	3,95	3,02	3,10
	Propano	7,87	6,68	6,61
15	Isobutano	5,34	3,69	4,07
	n-butano	7,61	5,27	5,81
	Isopentano	3,77	2,01	2,42
	n-pentano	2,73	1,45	1,75
	Σn-hexano + isohexanos	0,25	0,73	0,58
20	Σn-heptano + isoheptanos	0,17	0,22	0,20
	Σn-octano + isooctanos	0,01	0,03	0,03
	Metilciclopentano	0,01	0,02	0,02
	Benceno	9,68	8,92	9,17
	Tolueno	26	21,44	23,32
25	Etilbenceno	1,50	4,78	3,52
	Σxilenos	18,68	27,40	25,37
	Σaromáticos en C <sub>9</sub>	6,23	9,26	8,74
	Σaromáticos en C <sub>10</sub> <sup>+</sup>	0,30	0,26	0,27
	Rendimiento ponderal en C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	69,33 %	76,52 %	75,39 %
30	Σbenceno + aromáticos en C <sub>8</sub>	29,86 %	41,10 %	38,06 %

424623



1

EJEMPLO 1A

A título comparativo, se repite el Ejemplo 1 con los catalizadores K-P preparados por métodos similares a los descritos en el Ejemplo 1. Todos los catalizadores K-P contienen 1,2 % de cloro.

5

Las composiciones de los catalizadores K-P en peso con respecto al soporte de catalizador, son las siguientes:

K: 0,64 % de platino; 0,04 % de cobre

L: 0,64 % de platino; 0,04 % de plata

10

M: 0,64 % de platino; 0,04 % de oro

N: 0,64 % de iridio; 0,04 % de cobre

O: 0,64 % de iridio; 0,04 % de plata

P: 0,64 % de iridio; 0,04 % de oro

15

El producto que sale del último reactor, utilizando cada uno de estos catalizadores, está constituido por una fase líquida y una fase gaseosa que fueron analizadas por espectrometría de masas y cromatografía en fase gaseosa. Los resultados se encuentran en la Tabla V; están expresados en % en peso con relación a 100 g de carga inicial:

20

TABLA V

CATALIZADOR		K	L	M	N	O	P
<u>CONSTITUYENTES</u>							
	Hidrógeno	1,97	1,80	1,89	1,57	1,21	1,24
	Metano	3,17	3,11	3,16	8,51	9,46	9,59
25	Etano	5,19	4,96	4,90	10,25	11,20	11,17
	Propano	15,48	15,37	15,42	12,15	12,70	12,87
	Isobutano	7,74	7,40	7,29	4,95	5,18	5,11
	n-butano	11,12	10,26	10,08	7,13	7,43	7,36
	Isopentano	4,08	4,15	4,22	5,55	5,31	4,99
30	n-pentano	2,97	3,02	3,09	3,71	3,54	3,32

-2424623



25

TABLA V (continuación)

1

CATALIZADOR

CONSTITUYENTES	K	L	M	N	O	P
$\Sigma$ n-hexano + isohexanos	3,62	7,33	6,51	0,66	0,95	0,82
5 $\Sigma$ n-heptano + isoheptanos	0,18	0,38	0,31	0,01	0,02	0,02
Metilciclopentano	0,32	0,47	0,40	0,03	0,04	0,03
Ciclohexano	0,10	0,11	0,09	0,00	0,01	0,01
Benceno	41,84	39,35	40,35	43,85	41,16	41,73
Tolueno	1,60	1,66	1,68	1,29	1,33	1,32
10 Etilbenceno	0,06	0,08	0,07	0,04	0,05	0,05
$\Sigma$ xilenos	0,32	0,37	0,35	0,19	0,24	0,22
$\Sigma$ aromáticos en C <sub>9</sub>	0,04	0,07	0,07	0,02	0,04	0,04
$\Sigma$ aromáticos en C <sub>10</sub>	0,20	0,11	0,12	0,09	0,13	0,11
Rendimiento ponderal C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	55,33 %	57,10 %	57,30 %	55,44 %	52,82 %	52,66 %

15

EJEMPLO 1B

20

Con el fin de demostrar la influencia del tercer elemento metálico del catalizador según esta invención, se repite el Ejemplo 1 utilizando diversos catalizadores que contienen diversas proporciones de cobre. Los catalizadores Q-T contienen todos ellos, en peso con respecto al soporte del catalizador, 0,6 % de platino, 0,04 % de iridio y 1,2 % de cloro.

25

El catalizador Q contiene 0,001 % de cobre.

El catalizador R contiene 0,01 % de cobre

El catalizador S contiene 0,047 % de cobre

El catalizador T contiene 0,060 % de cobre.

30

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla VI; están expresados en % en peso con respecto a 100 g de carga inicial; como recordatorio, se han indicado en esta tabla los resultados obtenidos con el catalizador B conteniendo 0,04 % de cobre.



424623



1 una presión comprendida entre 1 y 60 kg/cm<sup>2</sup>, con un caudal  
volumétrico horario de carga líquida del orden de 0,1 a 10  
veces el volumen del catalizador, cuyo procedimiento se carac  
teriza por utilizar un catalizador que contiene: (a) alúmina,  
5 (b) de 0,01 a 5 % de platino, en peso con respecto a la alú-  
mina, (c) de 0,001 a 1 % en peso con respecto a la alúmina  
de por lo menos un metal seleccionado entre el grupo formado  
por iridio, rodio y paladio, (d) de 0,0001 a 0,05 % en peso  
con respecto a la alúmina de por lo menos un metal seleccio-  
10 nado entre el grupo formado por cobre, plata y oro.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en  
el que el catalizador contiene, con respecto a la alúmina,  
de 0,01 a 0,1 % en peso de por lo menos un metal selecciona-  
do entre el grupo formado por iridio, rodio y paladio y de  
15 0,001 a 0,045 % de por lo menos un metal seleccionado entre  
el grupo formado por cobre, plata y oro.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en  
el que el catalizador contiene además de 0,1 a 10 % de un  
halógeno en peso con respecto a la alúmina.

20 4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en  
el que el catalizador contiene además de 0,1 a 10 % de un ha-  
lógeno, en peso con respecto a la alúmina.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en  
el que el catalizador contiene: (a) alúmina, (b) platino, (c)  
25 iridio y (d) cobre.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en  
el que el catalizador contiene: (a) alúmina, (b) platino, (c)  
iridio y (d) plata.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en  
el que el catalizador contiene: (a) alúmina, (b) platino, (c)

-30-  
424623



1 iridio y (d) oro.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el catalizador contiene: (a) alúmina, (b) platino, (c) rodio y (d) cobre.

5 9. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el catalizador contiene: (a) alúmina, (b) platino, (c) rodio y (d) plata.

10 10. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el catalizador contiene: (a) alúmina, (b) platino, (c) rodio y (d) oro.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el catalizador contiene: (a) alúmina, (b) platino, (c) paladio y (d) cobre.

15 12. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el catalizador contiene: (a) alúmina, (b) platino, (c) paladio y (d) plata.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el catalizador contiene: (a) alúmina, (b) platino, (c) paladio y (d) oro.

20 14. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS"

25

*Be*

30

424623

25 MAR 1974



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y una página mecanografiadas.

5

Madrid, 25 de marzo de 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30