

INT. CLAS: *cofc*

432919

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

RESIDENCIA: 4, Avenue de Bois-Préau, 92502 RUELL-
MALMAISON, Francia

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE HIDRODESALQUILA-
CION CATALITICA DE HIDROCARBUROS AL-
QUILAROMATICOS.

Prioridad: Patente francesa n.º 73/44.690 del 13-12-1973

IN.-

13 DIC 1979

1 Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento de
hidrodesalquilación catalítica de hidrocarburos alquilaromá-
ticos a benceno. Los hidrocarburos alquilaromáticos son el to-
lueno, los diferentes xilenos, un hidrocarburo cualquiera al-
5 quilaromático de 9 o más átomos de carbono por molécula, un
hidrocarburo alquilnaftalénico, etc. La carga sometida a la
hidrodesalquilación contiene uno de los hidrocarburos antes
citados en estado puro o mezclas de estos hidrocarburos, en
presencia o no de hidrocarburos diversos, por ejemplo en pre-
10 sencia de parafinas. Las fracciones que contienen los hidro-
carburos aromáticos a hidrodesalquilar proceden generalmente
de diversas fuentes tales como los efluentes de unidades de
reformado o de diversos procesos de pirólisis tales como el
craqueo a vapor, por ejemplo. Las fracciones aromáticas uti-
15 lizadas como carga de la hidrodesalquilación y que proceden
de las fuentes anteriores pueden haber experimentado diver-
sas operaciones de purificación por destilación y extracción
así como tratamientos dirigidos a aumentar todavía más su con-
tenido total en aromáticos y disminuir correlativamente el
20 contenido en naftenos y parafinas. Estos últimos tratamientos
(que a veces se llaman "aromatización") han sido descritos con
detalle, por ejemplo, en la solicitud de patente de adición
francesa nº 2.170.899 y la solicitud de patente francesa
nº 73/00806. Las fracciones a hidrodesalquilar también podrían
25 haber sido tratadas para eliminar ciertos constituyentes como
azufre, nitrógeno, diversos metales, etc.

 La técnica anterior se caracteriza porque es necesario
operar, en la práctica, en condiciones extraordinariamente se-
veras de temperatura y de presión así como a velocidades espa-
30 ciales muy bajas que hacen que la utilización de estos proce-



1 dimientos sea difícil y muy costosa. Así, por ejemplo, en los
procesos térmicos, con frecuencia es necesario, para obtener
rendimientos apreciables, trabajar a temperaturas iguales o
superiores a 700°C, a presiones iguales o superiores a 40 kg/
5 cm² y a velocidades espaciales iguales o inferiores a 1. Los
procedimientos catalíticos utilizan generalmente catalizado-
res a base de óxido de cromo o de molibdeno, por ejemplo, que
operan en condiciones de presión y de velocidad espacial aná-
logas y a temperaturas apenas inferiores a 700°C. Otro incon-
10 veniente de estos procedimientos es el de producir como sub-
producto hidrocarburos aromáticos muy pesados, precursores de
coque que ensucian el catalizador y el reactor y perjudican
al rendimiento de la operación. El procedimiento de esta in-
vención permite operar en condiciones operatorias muy favo-
15 rables; en efecto, se opera en las condiciones siguientes: la
temperatura está comprendida entre 400 y 650°C y preferible-
mente entre 500 y 620°C. La presión está comprendida entre 1 y
30 kg/cm² y preferiblemente entre 1 y 20 kg/cm². Las veloci-
20 des espaciales están comprendidas entre 1 y 10 y preferible-
mente entre 2 y 8. La relación de hidrógeno a hidrocarburo,
expresada en moles por mol a la salida del reactor, está com-
prendida entre 1 y 10 y preferiblemente entre 3 y 8. El pro-
cedimiento de la invención, que permite operar en condiciones
operatorias favorables y permite obtener buenos resultados,
25 se caracteriza por poner en contacto la carga alquilaromáti-
ca, en las condiciones antes citadas, con el hidrógeno en una
zona de reacción, en presencia de un catalizador que contiene
esencialmente: a) por lo menos un metal seleccionado entre
el grupo formado por los metales nobles del Grupo VIII del
30 Sistema Periódico de los Elementos y el manganeso y b) alúmi-



1 na, estando comprendida la superficie específica del cataliza-
dor entre 1 y 100 m²/g, de preferencia entre 5 y 80 m²/g y
más especialmente entre 7 y 55 m²/g, por ejemplo entre 10 y
45 m²/g; preferiblemente, el volumen poroso total del catali-
5 zador está comprendido entre 0,2 y 0,8 cm³/g, de preferencia
entre 0,3 y 0,7 cm³/g, correspondiendo por lo menos el 75 %
de la porosidad a poros de un diámetro medio comprendido entre
100 y 150 Angstroms; el calor de neutralización del cataliza-
dor, por adsorción de amoniaco, es preferiblemente inferior a
10 calorías y más especialmente inferior a 7 calorías por gra-
10 mo de catalizador a 320°C, bajo una presión de 300 mm de mer-
curio. Esto significa que la acidez del soporte utilizado de-
be ser baja.

15 La acidez del catalizador puede ser determinada por el
ensayo conocido de adsorción del amoniaco del tipo del descri-
to, por ejemplo, en el "Journal of Catalysis, 2, 211-222
(1963)": el método consiste en calentar el catalizador a 600°C
a vacío (es decir, a una presión inferior a unos 0,01 mm de
20 mercurio) hasta desgasificación total (esto principalmente pa-
ra separar el agua y las impurezas indeseables); a continua-
ción, el catalizador se introduce en un calorímetro a 320°C
y se introduce una cantidad de amoniaco tal que la presión fi-
nal del sistema en equilibrio alcanza los 300 mm de mercurio
y se mide la cantidad de calor desprendida. Hay que observar
25 que el calor de neutralización de la alúmina utilizada como
soporte en el catalizador de hidrodessalquilación es práctica-
mente idéntico al del catalizador propiamente dicho y que,
igualmente, la superficie específica y el volumen poroso de
la alúmina utilizada como soporte son prácticamente idénticos
30 a los valores dados anteriormente para el catalizador propia-



1 mente dicho.

5 Por lo tanto, se ha observado que entre los catalizadores con la misma composición en metales, son los que tienen la superficie específica, el volumen poroso y el calor de neutralización antes citados los que permiten obtener las mejores actividades y selectividades en las condiciones de reacción a las que se opera.

10 La alúmina utilizada como soporte también podría ser igualmente caracterizada por su inercia frente a las reacciones de craqueo y de coquificación en presencia de hidrógeno. Esta caracterización podrá ser efectuada de cualquier manera conveniente. A título de ejemplo experimental se podrá utilizar la reacción de craqueo de una molécula fácilmente craqueable, como el n-heptano, que puede craquearse a temperaturas
15 muy claramente inferiores a la temperatura necesaria para craquear los hidrocarburos alquilaromáticos. La alúmina será considerada como inerte si, a 500°C, el n-heptano inyectado a una velocidad espacial de 1 sobre el soporte dispuesto en lecho fijo en un reactor, bajo una presión de hidrógeno de
20 20 barías y un caudal de éste igual a 4 moles por mol de n-heptano cargado, es recogida a la salida del reactor a razón de por lo menos 99 % en peso con respecto al peso inyectado.

25 Entre las alúminas que pueden ser utilizadas como soporte, se pueden seleccionar principalmente las esferas de alúmina γ . Igualmente, se pueden utilizar otros aglomerados de alúmina, como extruídos o pastillas que responden a las condiciones requeridas de superficie específica, volumen poroso y acidez.

30 Los metales nobles del Grupo VIII son el rutenio, osmio, paladio, rodio, iridio y platino.



1 Por razones de actividad, de selectividad y sobre todo
de estabilidad, puede ser preferible utilizar pares de meta-
les tales como platino-iridio, platino-rutenio, iridio-rute-
nio, rodio-manganeso, platino-manganeso, platino-rodio y pla-
5 tino-osmio..

 El catalizador puede contener igualmente un metal del
Grupo VIII (como rutenio, osmio, paladio, rodio, iridio y
platinó) o manganeso, siendo utilizado el metal seleccionado
conjuntamente con otro metal, conocido por haber sido ya uti-
10 lizado en hidrodésalquilación, seleccionado, por ejemplo,
entre níquel, molibdeno, wolframio y renio. Se pueden citar
los pares platino-wolframio, iridio-wolframio, rutenio-wolfra-
mio, iridio-renio, rutenio-renio, platino-renio, platino-mo-
libdeno, manganeso-wolframio y manganeso-molibdeno.

15 El contenido ponderal del catalizador en metal (o en
cada uno de los metales si el catalizador contiene varios me-
tales) estará comprendido entre 0,05 y 5 % y preferiblemente
entre 0,1 y 1 %. Si el catalizador contiene pares de metales,
la relación atómica entre los dos metales del par podrá estar
20 comprendida, por ejemplo, entre 0,1 y 20.

 Por ejemplo, para un catalizador que contiene un por-
centaje metálico total de 1 %, el contenido de uno de los dos
metales podrá estar comprendido entre 0,1 y 0,9 % mientras que
el del otro metal variará complementariamente.

25 El método de fabricación de los catalizadores no cons-
tituye una característica crítica de la invención y podrá uti-
lizarse cualquier método conocido. Los elementos activos, por
ejemplo, serán depositados sobre el soporte (independientemen-
te o de preferencia simultáneamente en el caso de la utiliza-
30 ción de un par de metales) por impregnación a partir de solu-



1 ciones que los contengan, por ejemplo soluciones acuosas de
nitrato de manganeso, cloruro de platino, de iridio, de ro-
dio y de rutenio, ácido ósmico, ácidos hexacloroplatínico, he-
5 xacloroirídico y cloroósmico. Los metales conocidos en hidro-
desalquilación, cuando son utilizados en combinación con un
metal del Grupo VIII o con manganeso, son depositados sobre
el soporte mediante soluciones tales como los hexaclorometala-
tos nobles, de wolframatos, de molibdato, de per-renato amóni-
co, etc. Esta lista no es limitativa y puede ser igualmente
10 utilizado cualquier otro compuesto salino u organometálico
soluble en el agua o en los disolventes orgánicos.

Una vez depositados sobre el soporte los elementos me-
tálicos, el catalizador se seca a continuación, se calcina
por calentamiento en atmósfera oxidante, reductora o inerte
15 según los casos, a una temperatura comprendida, por ejemplo,
entre 300 y 600°C y después se reduce bajo corriente de hidró-
geno a una temperatura comprendida, por ejemplo, entre 350 y
700°C, durante 2 a 30 horas, con un caudal horario de hidró-
geno del orden de 100 a 1000 veces el volumen del catalizador.
20 Esta última operación es efectuada preferiblemente en el reac-
tor de hidrodésalquilación. También se puede suprimir la cal-
cinación y efectuar directamente la reducción.

Para la reducción, el empleo de hidrógeno no es necesari-
amente limitativo; podrán utilizarse otros agentes reducto-
res como, por ejemplo, hidrazina, óxido de carbono, alquil-me-
25 tales (aluminio, cinc, etc); la reducción podrá ser realizada
tanto en medio gaseoso como en medio líquido.

Para realizar el tratamiento de hidrodésalquilación,
se puede operar en una zona de reacción por lo menos, es de-
30 cir, en un reactor por lo menos; se puede utilizar:



1 1) uno o varios reactores de lecho fijo, con la posibi-
lidad eventual de prever un reactor de sustitución que se pon-
drá en funcionamiento durante la regeneración del catalizador
de uno de los reactores de lecho fijo,

5 2) uno o varios reactores en lecho fluido,

3) o bien, lo que frecuentemente resulta ser una de las
mejores soluciones cuando se desea operar de forma continua
durante largos periodos de tiempo, por lo menos un reactor de
lecho móvil; el método (descrito en la patente francesa núme-
10 ro 2.160.269) consiste en hacer circular la carga del hidró-
geno a través de por lo menos una zona de reacción que con-
tiene un catalizador, por ejemplo en granos, siendo progresi-
vamente introducido el catalizador por uno de los dos extre-
mos de la zona de reacción y progresivamente retirado por el
15 otro de los dos extremos de la zona de reacción y después en-
viar el catalizador, progresivamente retirado de la zona de
reacción, a una zona de regeneración; el catalizador, una vez
regenerado y reducido en presencia de una corriente de hidró-
20 geno, es reintroducido progresivamente hacia el extremo de la
zona de reacción opuesto a aquél por el cual es retirado el
catalizador, para sustituir al catalizador retirado de la zo-
na de reacción, de forma que se mantenga un nivel de activi-
dad elevado y prácticamente constante en cada punto de la zo-
na de reacción.

25 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 "progresivamente".
El término "progresivamente" significa que el catalizador pue-
de ser retirado:

30 - periódicamente, por ejemplo con una frecuencia de



1 1/10 a 10 días, no retirando a la vez nada más que una frac-
ción, por ejemplo de 0,5 a 15 % de la cantidad total del ca-
talizador. Pero igualmente es posible retirar este cataliza-
5 dor con una frecuencia mucho más rápida (del orden de 1 minu-
to o de 1 segundo, por ejemplo), reduciéndose en proporción
la cantidad retirada,

- en forma continua.

10 El reactor de lecho móvil o los reactores de lecho mó-
vil, si hay varios, así como la zona de regeneración, pueden
estar situados como se desee, por ejemplo unos al lado de
otros. Por lo tanto, puede ser necesario en varias ocasiones
15 garantizar el transporte del catalizador desde un punto rela-
tivamente bajo hasta un punto relativamente alto, por ejem-
plo, desde la parte inferior de una zona de reacción hasta la
parte superior de la zona de regeneración; este transporte
se realiza mediante cualquier dispositivo elevador conocido,
20 por ejemplo, como "lift" (elevador). El fluido del "eleva-
dor", utilizado para enviar el catalizador puede ser cual-
quier gas adecuado, por ejemplo nitrógeno o, también por ejem-
plo, hidrógeno y más especialmente hidrógeno purificado o hi-
drógeno reciclado.

25 El sólido que se desplaza así a través del reactor 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, prefe-
riblemente entre 1,5 y 2 mm, sin que estos valores sean limi-
tativos. La densidad aparente del catalizador puede estar
30 comprendida, por ejemplo, entre 0,4 y 1, preferiblemente en-
tre 0,5 y 0,9 y todavía mejor entre 0,6 y 0,8, sin que estos



1 valores sean limitativos.

La regeneración del catalizador se efectúa por cualquier medio conocido o también según el método descrito, por ejemplo, en la patente francesa nº 2.160.269.

5 Si se considera que la acidez de la alúmina es demasiado grande (así, cuando se introduce un metal mediante una solución de un compuesto que contiene un halógeno, queda, o pueden quedar, pequeñas cantidades de halógeno, incluso después de la calcinación final del catalizador, que pueden reducir las propiedades del catalizador), se podrá modificarla agregando, antes o después de la introducción de los elementos activos, ciertos compuestos capaces de modificar, por sí mismos o gracias a los productos que forman como consecuencia de su descomposición sobre el soporte, bajo condiciones apropiadas, la acidez de la superficie del sólido.

15 Según los casos, podrán utilizarse los derivados de los metales de los Grupos IA, IIA y IIIB del Sistema Periódico de los Elementos (es decir, los metales alcalinos o alcalino-térreos o los metales como escandio e itrio) o bien elementos que, por su naturaleza, son capaces de modificar la acidez del soporte introduciendo al mismo tiempo algunas, si no todas, de las propiedades que el catalizador acabado debe poseer (actividad, selectividad, longevidad, resistencia a los venenos, etc). Citaremos principalmente los elementos de los Grupos IB, IIB, IIIA y IVA del Sistema Periódico de los Elementos y más especialmente el cobre, plata, oro, cinc, cadmio, galio, indio, talio, germanio, estaño y plomo.

25 En general, de estos elementos no es necesario añadir más del 5 %, por ejemplo más del 2 % en peso con respecto al catalizador terminado.

30



1 Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la invención.

EJEMPLO 1

5 Se prepara un catalizador según la invención, por impregnación de una alúmina con una solución acuosa de ácido hexacloroirídico seguida de secado a 120°C durante 4 horas y de una calcinación durante 2 horas a 500°C. A continuación el catalizador se carga en un reactor tubular y se reduce bajo corriente de hidrógeno a 550°C durante 15 horas.

10 El soporte de alúmina presentaba antes de la impregnación las características siguientes:

Superficie específica: 9,5 m²/g

Volumen poroso : 0,48 cm³/g.

15 Porcentaje de n-heptano craqueado en las condiciones antes descritas : 0,8 % en peso.

20 El catalizador terminado contiene 0,4 % en peso de iridio. Su superficie específica es de 9 m²/g, su volumen poroso: 0,45 cm³/g y su calor de neutralización por adsorción de amoníaco es de 3 calorías por gramo de catalizador a 320°C bajo 300 mm de mercurio.

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

Presión total: 12 kg/cm²

25 Temperatura : 550°C

V.V.H. : 4 volúmenes de carga líquida por volumen de catalizador y por hora

Caudal relativo de hidrógeno: 5,7 moles por mol de hidrocarburo de la carga

30 Duración del ensayo: 300 horas.

Las composiciones de la carga y el efluente del reactor,



1 después de enfriar y separar el hidrógeno y los gases hidro-
carbonados, están reunidas en la Tabla I.

TABLA I

	<u>Composición en moles, %</u>	<u>Carga</u>	<u>Efluente</u>
5	n-hexano	0,5	-
	Benceno	4	51,0
	Tolueno	70	43,5
	Etilbenceno	17	2
	Xilenos	8,5	3,5
10	Productos pesados (aromá- ticos de más de 8 átomos de carbono)	-	Indetectable

15 Se comprueba además que prácticamente no se produce
degradación del núcleo aromático, correspondiendo el número
total de moles de aromáticos recogido, casi dentro de los
errores experimentales, al número total de moles inyectados
en el reactor. Los hidrocarburos gaseosos proceden, por lo
tanto, casi exclusivamente de la desalquilación de los hi-
drocarburos alquilaromáticos o del craqueo de las parafinas
ya presentes en la carga. El rendimiento de benceno obteni-
do, por lo tanto, puede ser fácilmente calculado a partir de
20 los datos de la Tabla I. Aquí es igual a 51,3 moles de ben-
ceno producto por cada 100 moles de aromáticos cargados en
el reactor.

25 Igualmente es necesario señalar que este rendimiento
se mantiene con una notable estabilidad durante todo el tiem-
po del ensayo que fué de 300 horas.

30 Un hecho igualmente notable es que la formación de pro-
ductos pesados es indetectable y que el contenido en coque
del catalizador después de este ensayo resultó nulo.

Se comparan los comportamientos obtenidos con el ca-



1 talizador descrito al principio de este ejemplo y los que se
 obtienen con un catalizador, no según la invención, de la
 misma composición, pero con las características siguientes:

- 5 Superficie específica: $170 \text{ m}^2/\text{g}$
 Volumen poroso : $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$
 Porcentaje de n-C₇ craqueado: 5,8 % en peso
 Calor de neutralización por adsorción de amoniaco a
 300 mm de mercurio: 18 calorías/g

10 Este catalizador y el de la invención fueron ensaya-
 dos bajo las mismas condiciones que las del principio del
 ejemplo, salvo que la temperatura era la indicada en la Ta-
 bla I.

15 Los rendimientos en benceno, así como el porcentaje
 de productos pesados formados con respecto a la carga intro-
 ducida están comparados en la Tabla II:

TABLA II

Tempera- tura de reacción °C	Rendimientos, % en moles		Catalizador del Ej. 1 según la invención: rendimientos % en moles	
	Benceno	Productos C ₉ ⁺	Benceno	C ₉ ⁺
20 550	42	-	51	0
570	48	0,1	66	0
590	47	0,5	78	<0,1
600	45	2	76	0,1

25 Se observa que, con el catalizador de la invención,
 se obtiene un rendimiento en benceno netamente superior al
 obtenido con el catalizador que no es de la invención.

30 El catalizador que no es de la invención llega a un
 techo de actividad hidrodessalquilante y da lugar a la produc-
 ción de una cantidad cada vez mayor de productos pesados.



1

EJEMPLO 1 A (comparativo)

5

A título comparativo, la carga del Ejemplo 1 es hidrodeshalquilada en presencia de un catalizador clásico que contiene 7,5 % de óxido de cromo sobre alúmina cuya superficie específica es de 170 m²/g, el volumen poroso es 0,60 cm³/g y su calor de neutralización por adsorción de amoníaco es de 18 calorías por gramo de catalizador a 320°C bajo 300 mm de mercurio.

10

Si se trabaja en las condiciones operatorias del Ejemplo 1 (a 550°C, 12 kg/cm², V.V.H. 4 y un caudal relativo de hidrógeno de 5,7 moles por mol de hidrocarburo de la carga), al cabo de 300 horas se obtiene un rendimiento en benceno del 4 % en moles (con un porcentaje en moles de C₉⁺ de 0).

15

Los resultados, por lo tanto, son muy malos.

20

Si ahora se opera convencionalmente en las condiciones severas clásicas, a 650°C, bajo una presión de 40 kg/cm², una V.V.H. de 1 y con una relación H₂/H_C igual a 5, después de 300 horas se obtiene un rendimiento en benceno del 58 % en moles, con un porcentaje en moles de C₉⁺ de 3,5 % (% en moles).

25

Por lo tanto, aquí los resultados son correctos pero menos buenos que los obtenidos operando según la invención, como en el Ejemplo 1, debido al elevado porcentaje de C₉⁺.

Si, en estas dos experiencias, se sustituye la alúmina por la que se ha utilizado en el Ejemplo 1, se obtienen prácticamente los mismos resultados que en estas dos experiencias.

30

EJEMPLO 1 B (comparativo)

A título comparativo, se utiliza el catalizador del Ejemplo 1 para hidrodeshalquilar la carga del Ejemplo 1 en las



1 condiciones operatorias convencionales siguientes:

Temperatura: 650°C

Presión : 40 kg/cm²

V.V.H. : 4 y

5 Relación H₂/H_C: 5.

Al cabo de 300 horas, se obtiene un rendimiento de benceno de 67 % (en moles) pero un porcentaje (en moles) de C₉⁺ de 1,3 %.

10 Por lo tanto, los rendimientos de benceno son del mismo orden de magnitud que los obtenidos operando en condiciones relativamente suaves, como en el Ejemplo 1; por el contrario, en el Ejemplo 1, estas condiciones más suaves permiten evitar la formación de productos pesados.

EJEMPLO 2

15 Para ilustrar la influencia de la superficie específica, del volumen poroso y del calor de neutralización del catalizador, se hidrodessalquila la carga del Ejemplo 1 en presencia de catalizadores de la misma composición que en el Ejemplo 1, pero que difieren unos de otros por la superficie específica, el volumen poroso y el calor de neutralización.

20

Los resultados presentados en la Tabla III han sido obtenidos a 590°C; la presión, la V.V.H. y la relación H₂/H_C son las mismas que en el Ejemplo 1.

25

30

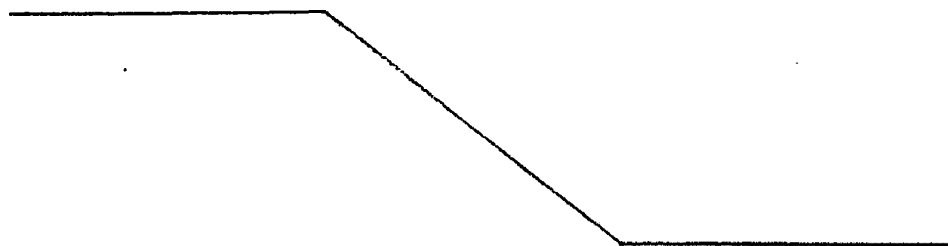




TABLA III

Catalizador

Superficie específica (m ² /g)	Volumen po- roso (g/cm ³)	Calor de neutra- lización por ad- sorción de amo- niaco a 300°C ba- jo 300 mm (calo- rías por gramo)	Rendimiento, % en moles	
			Benceno	C ₉ ⁺
1	0,35	1,5	65	-
5	0,45	2	73	-
20	0,50	4,2	79	-
50	0,60	4	80	-
90	0,55	7	75	-
100	0,55	8	70	0,1
120	0,57	13	60	0,2

EJEMPLO 3

En este ejemplo, se prepara una serie de catalizadores sobre el soporte de alúmina descrito al principio del Ejemplo 1, es decir, teniendo principalmente una superficie específica de 9,5 m²/g.

La lista de estos catalizadores, así como su composición general, se da a continuación:

- Catalizador A: 0,4 % de rutenio
- Catalizador B: 0,4 % de rodio
- Catalizador C: 0,4 % de manganeso
- Catalizador D: 0,4 % de platino.

Los catalizadores se obtienen por impregnación del soporte aluminico mediante una solución acuosa que contiene: para el catalizador A, cloruro de rutenio; para el catalizador B, cloruro de rodio; para el catalizador C, nitrato de manganeso y para el catalizador D, cloruro de platino. El catalizador se seca a continuación a 120°C durante 6 horas y después



1 se calcina bajo aire seco a 500°C durante 2 horas.

5 A continuación estos diversos catalizadores se cargan en un reactor tubular, se reducen a 550°C durante 15 horas bajo una corriente de hidrógeno y se ensayan en las condiciones del Ejemplo 1 bajo la carga descrita en dicho Ejemplo 1. Los rendimientos obtenidos de benceno al cabo de 100 horas de marcha con estos diversos catalizadores están resumidos en la Tabla IV. (Temperatura de reacción: 550°C).

TABLA IV

10	Catalizador	A	B	C	D
	Rendimiento en benceno, % en moles	53	65	61	62

15 A título comparativo, con un catalizador E que contiene 0,4 % de renio (preparado con una solución acuosa de perrenato amónico) y con un catalizador F conteniendo 0,4 % de níquel (preparado con una solución acuosa de nitrato de níquel), se obtiene respectivamente, en las mismas condiciones operatorias anteriores, un rendimiento molar de benceno del 50 % y del 49 %.

EJEMPLO 4

20 En este ejemplo, se prepara una serie de catalizadores bimetalicos sobre el soporte de alúmina del principio del Ejemplo 1, de superficie específica 9,5 m²/g.

25 La lista de estos catalizadores, así como su composición ponderal, se da a continuación:

Catalizador G: 0,2 % Ir 0,2 % W

Catalizador H: 0,2 % Ru 0,2 % W

Catalizador I: 0,2 % Rh 0,2 % W

30 Los catalizadores se obtienen por impregnación del soporte aluminico con una solución acuosa que contiene por una par-



1 te las sales de iridio, rutenio y rodio, como se ha descrito
anteriormente y, por otra parte, metawolframato amónico. Los
sólidos obtenidos después de la impregnación se tratan a con-
5 tinuación de la misma forma que los catalizadores del Ejem-
plo 1, excepto la reducción que se efectúa a 580°C durante
15 horas.

Los resultados obtenidos después del ensayo en condicio-
nes iguales a las del Ejemplo 3 están resumidos en la Ta-
bla V. (Temperatura de reacción: 550°C).

10 TABLA V

Catalizador	G	H	I
Rendimiento en benceno, % en moles	55	57	68

15 EJEMPLO 5

En este ejemplo se prepara una nueva serie de cataliza-
dores bimetalicos sobre el mismo soporte de alúmina del prin-
cipio del Ejemplo 1.

Los catalizadores preparados son los siguientes:

Catalizador J: 0,2 % Ir 0,2 % Re

20 Catalizador K: 0,2 % Ru 0,2 % Re

Catalizador L: 0,2 % Rh 0,2 % Re

Catalizador M: 0,2 % Ir 0,2 % Mo

Catalizador N: 0,2 % Rh 0,2 % Mo

25 Los catalizadores se obtienen por impregnación de la ali-
mina con una solución acuosa que contiene las sales precurso-
ras de los dos metales que se desea depositar. Las sales de
iridio, de rodio, de rutenio y de renio son las descritas
anteriormente y la sal de molibdeno es el paramolibdato amó-
nico. El resto de la preparación y el ensayo de los cataliza-
dores obtenidos se desarrollan de la forma descrita en el
30



1 Ejemplo 4. (Temperatura de reacción : 550°C.)

Los resultados obtenidos se encuentran en la siguiente Tabla VI:

TABLA VI

5 Catalizador	J	K	L	M	N
Rendimiento en benceno, % en moles	59	61	71	55	75

EJEMPLO 6

10 En este ejemplo, se prepara otra serie de catalizadores bimetalicos sobre el mismo soporte de alúmina del principio del Ejemplo 1.

Los catalizadores preparados son los siguientes:

15 O	0,2 % Rh	0,2 % Pt .
P	0,2 % Rh	0,2 % Ir
Q	0,2 % Rh	0,2 % Os
R	0,2 % Os	0,2 % Pt
S	0,2 % Os	0,2 % Ru
T	0,2 % Os	0,2 % Ir
U	0,2 % Rh	0,2 % Ru.

20 Estos catalizadores se obtienen por impregnación de la alúmina con una solución acuosa que contiene las sales precursoras de los dos metales que se desea depositar. Las sales de rodio, iridio, rutenio y platino son las descritas anteriormente y el compuesto de osmio es el ácido cloroósmico.
25 El resto de la preparación y el ensayo de los catalizadores obtenidos se desarrollan de la forma descrita en el Ejemplo 4 (Temperatura de reacción: 550°C).

Los resultados obtenidos están resumidos en la siguiente Tabla VII:



TABLA VII

Catalizador	O	P	Q	R	S	T	U
Rendimiento en be- ceno, % en moles	54	56	55	52	55,5	55	54

En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de hidrodeshidrogenación catalíti-
ca de hidrocarburos alquilaromáticos efectuado a una tempera-
tura comprendida entre 400 y 650°C, bajo una presión compren-
dida entre 1 y 30 kg/cm², estando comprendida la velocidad
espacial entre 1 y 10 y la relación de hidrógeno a hidrocar-
buro, expresada en moles por mol a la salida del reactor,
entre 1 y 10, procedimiento caracterizado por operar en pre-
sencia de un catalizador que contiene, esencialmente:

- a) por lo menos un metal seleccionado entre el grupo consti-
tuido por rutenio, osmio, paladio, rodio, iridio, plati-
no y manganeso y
- b) alúmina,

estando comprendido el contenido ponderal en metal del cata-
lizador entre 0,05 y 5 % y estando comprendida la superficie
específica del catalizador entre 1 y 100 m²/g.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
el que el volumen poroso total del catalizador está compren-
dido entre 0,2 y 0,8 cm³/g y el calor de neutralización del
catalizador por adsorción de amoníaco es inferior a 10 ca-
lorías por gramo de catalizador a 320°C, bajo 300 mm de mer-
curio.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
el que la superficie específica del catalizador está com-



1
5
10
15
20
25
30

prendida entre 5 y 80 m²/g.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el volumen poroso total del catalizador está comprendido entre 0,3 y 0,7 cm³/g y el calor de neutralización del catalizador por adsorción de amoniaco es inferior a 7 calorías por gramo de catalizador a 320°C bajo 300 mm de mercurio.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que la superficie específica del catalizador está comprendida entre 7 y 55 m²/g.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el citado metal seleccionado se utiliza conjuntamente con un segundo metal, como mínimo, seleccionado entre níquel, molibdeno, renio y wolframio.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que se utilizan por lo menos dos metales seleccionados entre rutenio, osmio, paladio, rodio, iridio, platino y manganeso.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 6, en el que se utiliza un par de metales seleccionado entre los pares iridio-wolframio, rutenio-wolframio, rodio-wolframio, iridio-renio, rutenio-renio, rodio-renio, iridio-molibdeno y rodio-molibdeno.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 7, en el que se utiliza un par de metales seleccionado entre los pares rodio-platino, rodio-iridio, rodio-osmio, osmio-platino, osmio-rutenio, osmio-iridio y rodio-rutenio.

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

UN PROCEDIMIENTO DE HIDRODESALQUILACION CATALITICA DE HIDRO

A handwritten mark or signature located at the bottom center of the page, below the printed text. It appears to be a stylized signature or initials.



1 CARBUROS ALQUILLAROMATICOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente memoria descriptiva que consta de veintidos
páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 13 de Diciembre de 1.974

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

30