

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		23	FECHA DE PRESENTACION		
			10 SET. 1976		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO			32 FECHA			33 PAIS		
EN 75 27781			10 de septiembre de 1.975			Francia		
43 FECHA DE PUBLICIDAD		51 CLASIFICACION INTERNACIONAL			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA			
		C07C; B01J						
54 TITULO DE LA INVENCION								
Procedimiento de deshidrociclización de hidrocarburos alifáticos								
71 SOLICITANTE (S)								
ENTREPRISE DE RECHERCHES ET D'ACTIVITES PETROLIERES, E.R.A.P.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE								
7 rue Nélaton 75739 PARIS, Francia.								
72 INVENTOR (ES)								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE								
GOMEZ-ACEDO.								

POOR  
QUALITY

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de deshidrociclización de hidrocarburos alifáticos, en particular de cargas de hidrocarburos contentivos de parafinas que contienen de 6 a 10 átomos de carbono, para formar los hidrocarburos aromáticos correspondientes.

10 Esta reacción se utiliza corrientemente en la industria petrolera, bajo el nombre de reformado, para transformar las parafinas normales que son constituyentes indeseables de la gasolina, en razón de su índice de octano muy débil, en componentes aromáticos de un índice de octano elevado, que pueden servir como carburantes y que poseen igualmente otras numerosas utilizaciones en petroquímica, por ejemplo como disolventes, etc..

15 Los métodos habituales para realizar estas reacciones de deshidrociclización se basan en el empleo de catalizadores constituidos por un metal noble sobre un soporte. Entre estos, se conocen catalizadores a base de alúmina que soportan de 0,2 a 0,8 % en peso de platino y accesoriamente de un segundo metal.

20 Se han estudiado igualmente las posibilidades de utilización de otros soportes diferentes a la alúmina y se ha considerado el empleo de ciertos tamices moleculares como las zeolitas X e Y, que resultan adecuados siempre que los reactivos y los productos sean suficientemente pequeños para circular por los poros de la zeolita.

25

La técnica corriente para realizar esta deshidrociclización consiste en inyectar en el catalizador en presencia de hidrógeno, una carga de los hidrocarburos que se trata de transformar a temperaturas del orden de 500°C y presio-

nes que varían de 5 a 30 bares. Una parte de la carga inyectada se transforma en hidrocarburos aromáticos por deshidrociclización, pero esta reacción va acompañada de reacciones de isomerización y de descomposición que conducen igualmente a la transformación de las parafinas en isoparafinas y en hidrocarburos más ligeros.

Los grados de conversión en hidrocarburos aromáticos de la carga inyectada varían según las condiciones de la reacción y según la naturaleza del catalizador.

Los catalizadores utilizados hasta el presente han dado resultados satisfactorios, pero se ha descubierto, y éste es precisamente el objeto de la presente invención, que los catalizadores a base de zeolita L son más selectivos respecto a la reacción de deshidrociclización y permiten mejorar los grados de conversión en hidrocarburos aromáticos, sin necesitar en cambio temperaturas más elevadas y presiones más bajas que habitualmente afectan de modo importante a la estabilidad de los catalizadores.

Con tal fin, la invención propone un procedimiento de deshidrociclización de hidrocarburos alifáticos, caracterizado porque se pone en contacto una carga de dichos hidrocarburos en presencia de hidrógeno, a una temperatura de 430 a 550°C, con un catalizador constituido por una zeolita de tipo L contenitiva por lo menos de un metal del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos, para transformar por lo menos una parte de dicha carga en hidrocarburos aromáticos.

El empleo en este procedimiento de catalizadores

a base de zeolita L se revela muy ventajoso, ya que estos catalizadores dotados de muy buena actividad en deshidrociclización presentan no solamente una mejor selectividad sino también una mejor estabilidad que los catalizadores actualmente conocidos.

5

Según el procedimiento de la invención, la carga de hidrocarburos comprende parafinas contentivas de 6 a 10 átomos de carbono, de preferencia parafinas normales.

10

La deshidrociclización se lleva a efecto en presencia de hidrógeno bajo presión moderada, para favorecer termodinámicamente esta reacción y limitar cinéticamente las reacciones indeseables de hidrodeshcomposición. Se utilizan presiones de 0 a 40 bares manométricas y de preferencia de 0 a 25 bares, con una relación molar del hidrógeno respecto a los hidrocarburos comprendida entre 2 y 20, preferentemente entre 3 y 10.

15

En el terreno de temperaturas 430 - 550°C la reacción de deshidrociclización se efectúa con una velocidad y una selectividad aceptables.

20

Si la temperatura de realización es inferior a los 430°C, la velocidad de reacción es insuficiente y, por tanto, su rendimiento demasiado débil en el plano industrial. Cuando las temperaturas de realización son elevadas, hacia 550°C, si la velocidad de la reacción de deshidrociclización es elevada, intervienen por desgracia reacciones secundarias parásitas, tales como hidrodeshcomposición y formación de coque, que hacen bajar de manera notable el rendimiento del procedi-

25

miento.

Se desaconseja, pues, rebasar la temperatura de 550°C.

5 El intervalo de temperatura preferido, 450-550°C, es aquél en el cual el procedimiento presenta sus resultados óptimos en cuanto a actividad, selectividad y estabilidad del catalizador.

10 La velocidad espacial líquida horaria de los hidrocarburos basada sobre la alimentación, está comprendida entre 0,1 y 20 h<sup>-1</sup>, de preferencia entre 1 y 4.

El catalizador empleado según la invención está constituido por una zeolita de tipo L cargada con uno o varios constituyentes deshidrogenantes.

15 Las zeolitas de tipo L son zeolitas sintéticas del tipo chabasita y cristalizan en el sistema hexagonal.

Su fórmula teórica corresponde a M<sub>g</sub>/n ( (AlO<sub>2</sub>)<sub>9</sub> (SiO<sub>2</sub>)<sub>27</sub> ), donde M es un catión de valencia n.

20 Su fórmula real puede separarse de la misma sin que su estructura cristalina cambie y así, la relación silicio respecto a aluminio puede variar de 2,5 a 3,5.

25 Para una descripción más completa de estas zeolitas, podemos referirnos por ejemplo a la Patente americana 3.216.789 que da en particular las caracterizaciones corrientes de estas zeolitas por su espectro de difracción de los rayos X. Estas zeolitas se presentan bajo la forma de cristales cilíndricos de algunos centenares de Angstroms de diámetro

y poseen poros en forma de canales.

Los poros de sorción de los hidrocarburos son los canales paralelos al eje del cilindro comprendido entre 7 y 8 Å.

5 Estas zeolitas L se sintetizan habitualmente bajo la forma de potasio, es decir, que en la fórmula teórica citada, los iones de potasio constituyen la mayoría de los cationes M. Estos cationes M son cambiables y, por ello, se pueden obtener a partir de una zeolita L dada, por ejemplo una zeolita  
10 L bajo la forma de potasio, zeolitas L cambiadas por otros cationes, sometiendo esta zeolita L a un tratamiento de cambio de iones por medio de una solución acuosa de sales apropiadas. Sin embargo, es difícil obtener más del 80 % de cambio del catión de origen, por ejemplo potasio, ya que ciertos cationes cambiables  
15 en la zeolita están situados en lugares poco accesibles a los reactivos.

En el procedimiento de la invención, se emplea ventajosamente como soporte del catalizador una zeolita L en la que por lo menos un 90 % de los cationes cambiables son  
20 iones de por lo menos un metal alcalino escogido en el grupo que comprende el potasio, el litio, el sodio, el rubidio y el cesio.

Según una forma preferida de la invención, se utiliza una zeolita L en la que estos cationes cambiables comprenden particularmente iones de cesio y/o iones de rubidio.  
25 En éste último caso, los iones de cesio y/o de rubidio representan, de preferencia, por lo menos el 30 % de los cationes cambiables de la zeolita L.

Como hemos indicado anteriormente, se puede obtener una zeolita L de este tipo a partir de una zeolita L

bajo la forma de potasio sometiéndola a un trueque de iones consistente en un tratamiento por una solución acuosa contentiva de una sal de rubidio o de cesio seguido de un lavado de la zeolita destinado a eliminar los iones excedentes.

5 El grado de cambio se puede aumentar efectuando sobre la zeolita varios tratamientos por trueque iónico. Sin embargo, como es difícil obtener finalmente más del 80 % de trueque del catión de origen, se obtiene de este modo una zeolita L en la que por lo menos el 90 % de los cationes cambia-  
10 bles son iones de potasio e iones de rubidio o cesio.

Contrariamente a la teoría generalmente admitida para la deshidrociclización de las parafinas que hace intervenir puntos ácidos sobre los cuales se efectúa la ciclización de las olefinas formadas por deshidrogenación de las parafinas, se utilizan en el procedimiento de la invención zeolitas L neutras, es decir, que no se han cambiado ni por hidrógeno ni por iones de amonio susceptibles de engendrar iones de hidrógeno, ni por cationes plurivalentes que confieran cierta acidez a las zeolitas.  
15

20 Los soportes de catalizadores según la invención se cargan de uno o varios constituyentes deshidrogenantes tales como los metales del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos, como por ejemplo el níquel, el rutenio, el rodio, el paladio, el iridio o el platino.

25 Se utiliza de preferencia el paladio y sobre todo el platino, que son más selectivos en deshidrociclización y que además están dotados de una mejor estabilidad en las condiciones de tratamiento utilizadas para la deshidrociclización.

El porcentaje preferido de platino en el catalizador está comprendido entre 0,1 y 1,5 %, correspondiendo el límite inferior a una actividad catalítica mínima y el límite superior a la actividad máxima, habida cuenta del precio elevado del platino que no justifica la utilización de una cantidad más elevada de este metal para una mejora poco importante de la actividad catalítica.

Para mejorar la estabilidad del catalizador, se introduce de preferencia, al mismo tiempo que el platino y/o el paladio, otro metal como el renio, el iridio, el estaño y el germanio, en cantidad tal que el porcentaje total de los metales contenidos en la zeolita sea de 0,1 a 1,5 % en peso, lo cual permite igualmente disminuir el porcentaje de platino y de paladio sin afectar, sin embargo, a la actividad catalítica.

La introducción de los metales en la zeolita L se hace por impregnación o trueque de la zeolita por una solución acuosa de sales apropiadas. Cuando se desea introducir dos metales en la zeolita, esta operación se hace simultáneamente utilizando una solución de las sales de estos dos metales.

A título de ejemplo, el platino se puede introducir por impregnación de la zeolita con una solución acuosa de ácido cloroplatínico, de ácido cloroplatinoso, de dinitrodiaminoplatino o de cloruro de tetraaminoplatino. Para introducirlo por un procedimiento de cambio de iones, se pueden utilizar los complejos catiónicos del platino como el cloruro de tetraaminoplatino.

Por lo que respecta al iridio, se pueden utilizar compuestos análogos, y por lo que se refiere al renio, ácido perrénico.

Tras la introducción del metal o metales deseados, se calcina el catalizador al aire, y se reduce después por hidrógeno.

5 En esta fase, estará listo para su utilización en el procedimiento de deshidrociclización. Sin embargo, en ciertos casos, particularmente cuando el metal o los metales se han introducido por un procedimiento de cambio de iones, es preferible suprimir toda acidez residual de la zeolita tratando el catalizador mediante una solución acuosa de una base alcalina tal como el carbonato sódico para neutralizar los iones de hidrógeno formados eventualmente en el curso de la reducción de los iones metálicos por el hidrógeno.

15 En otros casos, se puede también sulfurar el catalizador para disminuir las reacciones de hidrodesevolución, siempre más importantes al principio de la deshidrociclización.

A título de ejemplo, se preparará como sigue un catalizador a base de zeolita L bajo la forma de potasio contentivo de 0,9 % de platino;

20 - se calcinan a 480°C durante 3 horas 5 g de zeolita L bajo la forma de potasio. Se impregna a continuación el sólido obtenido con una solución de 0,09 g de cloruro de diamino platino en 5 ml de agua.

25 - se deja el sólido impregnado a la temperatura ambiente durante 30 minutos y después se seca en estufa a razón de 100°C.

- se calcina entonces el catalizador obtenido durante 3 horas a 480°C bajo corriente de aire seco. El análisis muestra que contiene 0,9 % de platino.

- se coloca a continuación en un reactor catalítico dinámico y se reduce mediante una corriente de hidrógeno a 510°C.

5 Si se desea neutralizar la acidez residual de la zeolita, se trata el catalizador, previamente reducido, con 50 ml de carbonato sódico 0,1 N durante 24 horas a 50°C.

10 A título de otro ejemplo, se prepara un catalizador contentivo de platino y que comprende rubidio o cesio como catión cambiante de la zeolita, como sigue: 10 g de zeolita L, bajo forma de potasio se ponen en contacto con 100 ml de una solución a 2 moles por litro de cloruro de rubidio. Se agita la mezcla y se lleva a ebullición durante tres horas; se filtra entonces el sólido y se lava hasta la desaparición de los iones de cloruro. Se repite la operación una segunda vez.

15 Para obtener una zeolita L que contenga cesio, basta sustituir en el tratamiento precedente el cloruro de rubidio por el cloruro de cesio. En el caso del rubidio, el soporte contiene un 21 % en peso de este metal. En el del cesio, contiene 23 % en peso de este metal alcalino. Los grados de trueque son respectivamente de 70 y de 49 %, el resto de los cationes está constituido por el potasio de origen.

20

25 Los soportes así obtenidos se impregnan entonces con una solución acuosa de cloruro de tetraaminoplatino, de modo que se deposite 0,6 % en peso de platino. Se deja madurar la mezcla durante 30 minutos a temperatura ambiente y se seca después el catalizador en estufa a 110°C, calcinándose finalmente tres horas a 480°C bajo una corriente de aire seco.

Los catalizadores que se han descrito son utilizables para la deshidrociclización de toda carga hidrocar-

bonada contentiva de las parafinas con 6 a 10 átomos de carbono, en particular parafinas normales e isoparafinas que comprendan una cadena lineal de por lo menos 6 átomos de carbono.

5 La reacción de deshidrociclización se efectúa por inyección de una de estas cargas, en presencia de hidrógeno, en un reactor dinámico en el que se ha introducido previamente el catalizador escogido.

10 Se comprenderá mejor la invención mediante la lectura de los ejemplos siguientes, que se dan a título no limitativo y que ilustran el procedimiento objeto de la invención aplicado a la deshidrociclización del hexano normal.

#### EJEMPLOS 1 A 6

15 Se realizan estos ejemplos en un reactor dinámico que funciona a la presión atmosférica. En todos los ejemplos se sitúan en el interior del reactor 0,6 g de catalizador que se reducen a 510°C por medio de una corriente de hidrógeno. Se envía a continuación sobre el catalizador una mezcla de hexano normal y de hidrógeno con una proporción molar de hidrógeno respecto al n-hexano igual a 6. La velocidad espacial horaria total de los gases es de 1.500 h<sup>-1</sup>. Después de una hora de trabajo del catalizador, se analizan los efluentes hidrocarbonados por medio de un cromatógrafo de ionización por llama. Las condiciones y los resultados de los ejemplos 1 a 6 figuran en el Cuadro I en el que las cuatro últimas columnas representan los porcentajes en peso de los hidrocarburos presentes en los efluentes analizados. En estas columnas, los ligeros representan los hidrocarburos contentivos de menos de seis átomos de carbono, así como los isómeros ramificados del hexano; los hexenos representan no solamente las olefinas en c.c., sino igualmente el metilciclopentano; los aromáticos están esencialmente

20

25

30

constituidos por el benceno.

CUADRO I

Ejem plos	Catalizador	T°C	% n-he xano	% li- geros	% hexenos	% aromá- ticos
1	0,9 % Pt/KL preparado por impregnación	490°C	2,2	4,09	1,6	92,2
2	"	460°C	47,1	3,4	9,25	40,3
3	0,8% Pt/KL preparado por trueque	460°C	52	7,8	4,2	36
4	" tratamiento por NaH CO <sub>3</sub> 0,1 N des- pués de la reducción	460°C	50,1	2,1	8,3	38,8
5	0,3 % Pt 0,05 % Ir/KL preparado por impregnación	460°C	53	2,1	8,6	36,3
6	0,8% Pt/NaL preparado por impregnación	460°C	39,3	3,8	7,2	55,7

Los catalizadores de los ejemplos 1 y 2 estan constituidos por una zeolita L bajo la forma de potasio, que contiene 0,9 % de platino, y se preparan por impregnación.

5 El catalizador del ejemplo 3 es una zeolita bajo la forma de potasio, que contiene 0,8 % de platino fijado por trueque iónico.

10 El catalizador del ejemplo 4 es idéntico al del ejemplo 3, pero se le somete, después de reducción por hidrógeno a un tratamiento de neutralización por una solución de carbonato sódico 0,1 N.

El catalizador del ejemplo 5 es una zeolita L bajo forma de potasio, contentiva de 0,3 % de platino y 0,05 % de iridio, fijados por impregnación.

15 El catalizador del ejemplo 6 es una zeolita L bajo la forma de potasio trocada por sodio (es decir, que contiene 2,2 % en peso de sodio y 13,1 % en peso de potasio), y contentiva de 0,8 % de platino fijado por impregnación.

20 Los resultados obtenidos muestran la eficacia del catalizador, que da buenos grados de conversión del n-hexano a temperaturas inferiores a los 500°C, con una selectividad importante para la reacción de deshidrociclización.

#### EJEMPLO 7

25 Se sitúan en un reactor dinámico de metal 30 g del catalizador utilizado en el ejemplo 1, que se reducen a 510°C por hidrógeno. Se envía al catalizador una carga de hexano normal y de hidrógeno en una proporción molar del n-hexano respecto al hidrógeno igual a 6, bajo una presión de 10 bares y a una velocidad espacial horaria líquida de 2,5. Cuando es

estable la actividad del catalizador, la conversión de n-hexano a 500°C es de 80 % y se obtiene en los productos de reacción un 21 % de ligeros, 29 % de isómeros del n-hexano y 50 % de aromáticos.

5

#### EJEMPLOS 8 A 10

Estos ejemplos se realizan en un reactor dinámico que funciona a la presión atmosférica. En todos los ejemplos se sitúan en el interior del reactor 0,6 g de catalizador que se reduce a 510°C por una corriente de hidrógeno. Se envía a continuación al catalizador una mezcla de hexano normal y de hidrógeno con una proporción molar del hidrógeno respecto al n-hexano igual a 6. La velocidad espacial horaria total de los gases es de  $1.500 \text{ h}^{-1}$ . La temperatura es de 460°C. Después de una hora de trabajo del catalizador, se analizan los efluentes hidrocarbonados por medio de un cromatógrafo de ionización por llama.

10

15

Los resultados de los ejemplos 8 a 10 figuran en el Cuadro II.

20

En éste cuadro, la conversión se ha definido por el porcentaje en peso de hidrocarburos distintos al n-hexano presentes en los efluentes gaseosos, y la selectividad por los porcentajes en peso de los hidrocarburos obtenidos en los productos convertidos. Los ligeros se definen como hidrocarburos saturados de  $C_1$  a  $C_5$  y las olefinas de  $C_2$  a  $C_4$ .

25

Los isohexanos son los metilpentanos. En esta fracción se encuentran igualmente las olefinas en  $C_5$ .

Los intermedios comprenden las olefinas en  $C_6$  y el metilciclopentano.

Los aromáticos comprenden esencialmente benceno, pero se encuentran igualmente indicios de tolueno y de xileno.

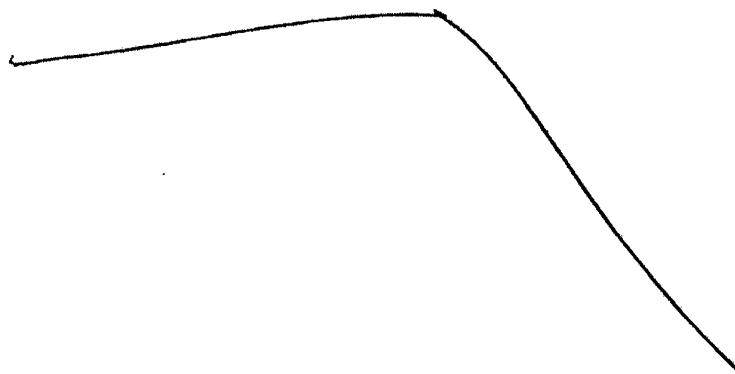
5 La comparación de los resultados obtenidos en los ejemplos 8 a 10 muestra que los catalizadores a base de zeolita L que contenga rubidio o cesio son más activos y más selectivos que los catalizadores con base de zeolita L bajo la forma de potasio.

CUADRO 2

Ejemplos	Catalizador	Conversión	Selectividad			
			ligeros	i-hexano	intermedios	aromáticos
8	0,6 % Pt/K L.	50	3	5	13	79
9	0,6 % Pt/0,7 Rb.0,3 K L.	73	3	5	6	88
10	0,6 % Pt/0,49 Cs,0,51 K L.	71	2	5	8	85

10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES  
=====

5 1.- Procedimiento de deshidrociclización de hidrocarburos alifáticos, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una carga de dichos hidrocarburos, en presencia de hidrógeno, a una temperatura de 430 a 550°C, con un catalizador constituido por una zeolita de tipo L contentiva por lo menos de un metal del Grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos, para transformar por lo menos una parte de dicha carga en hidrocarburos aromáticos.

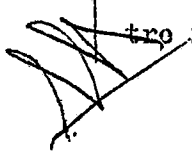
10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la carga de dichos hidrocarburos comprende parafinas contentivas de 6 a 10 átomos de carbono, y de preferencia parafinas normales.

15 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la temperatura es de 480 a 520°C.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la presión es de 0 a 40 bares manométricos, preferentemente de 0 a 25 bares.

20 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la velocidad espacial líquida horaria de los hidrocarburos es de 0,1 a 20 h<sup>-1</sup>, preferentemente de 1 a 4.

25 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la proporción molar del hidrógeno respecto a los hidrocarburos está comprendida entre 2 y 20 preferentemente entre 3 y 10.



5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el metal del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos se escoge del grupo que comprende el platino y el paladio, y porque la zeolita de tipo L lo contiene de 0,1 a 1,5 % en peso.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque por lo menos un 90 % de los cationes escogidos del grupo que comprende el sodio, el litio, el potasio, el rubidio y el cesio.


10 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque los citados cationes cambiab~~les~~ comprenden rubidio y/o cesio.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque por lo menos un 90 % de los cationes cambiab~~les~~ son iones de potasio e iones de cesio.

11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque por lo menos un 90 % de los cationes cambiab~~les~~ son iones de potasio e iones de rubidio.

20 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque los iones de cesio y/o los iones de rubidio representan por lo menos 30 % de los cationes cambiab~~les~~ de la zeolita L.

25 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque la zeolita L contiene igualmente un metal escogido del grupo que comprende el ronio, el estaño, el iridio y el germanio, en proporción tal



que el porcentaje total de los metales contenidos en la zeolita sea de 0,1 a 1,5 % en peso.

5 15.- Procedimiento de deshidrociclización de hidrocarburos alifáticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 SET. 1976

ENTREPRISE DE RECHERCHES ET  
D'ACTIVITES PETROLIERES, E.R.A.P.

**RODRIGUEZ ACEBU Y MOUET**  
S. S. Filiales L. Geste Formadoras

