

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	459967	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	21 JUN. 1977		

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
31	NUMERO				
	76.18961		22 de Junio de 1.976		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA HIDRODESALQUILACION DE HIDROCARBUROS ALQUIL AROMATICOS".

71	SOLICITANTE (S)
	SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE "PROCATALYSE", entidad francesa

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	1-4, avenue de Bois Préau, 92606 - RUEIL MALMAISON CEDEX, Francia

72	INVENTOR (ES)
	Jean-Pierre BRUNELLE, Ing.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la hidrodésalquilación de hidrocarburos alquilaromáticos en presencia de un catalizador plurimetálico que tiene una alúmina particular como soporte.

5 Actualmente existen dos tipos de procedimientos de hidrodésalquilación de hidrocarburos alquilaromáticos en atmósfera de hidrógeno. Se trata de procedimientos térmicos y de procedimientos catalíticos.

10 Los primeros, que consisten en una hidrodésalquilación térmica en ausencia de catalizador presentan el gran inconveniente de necesitar temperaturas y presiones de funcionamiento muy elevadas.

15 Los segundos preconizan la utilización de catalizadores a base de óxido de cromo o a base de un metal del grupo VIII.

20 Los procedimientos catalíticos que utilizan un catalizador a base de óxido de cromo, como el descrito en la patente americana nº 2.858.348, necesitan en general temperaturas de funcionamiento más bajas que en los procedimientos térmicos, pero presentan sin embargo el inconveniente de necesitar presiones de hidrógeno aun demasiado elevadas y de carecer de estabilidad lo que les hace de un interés práctico pequeño.

25 Entre los procedimientos catalíticos que utilizan un catalizador a base de un metal del grupo VIII, se pueden citar aquellos a base de rodio. El rodio es conocido desde hace mucho tiempo como un metal hidrogenalizador e hidrodésalquilante y su utilización como elemento activo en asociación con un cierto número de otros metales ya se ha descrito para procedimientos de hidrodésalquilación.

5 Así, la patente americana 2.734.929 describe la utilización de un catalizador que tiene como soporta la alúmina y como elemento activo, la asociación de un metal del grupo VI B y de un metal de grupo VIII, preferentemente el molibdeno y el cobalto.

La patente americana nº 3.306.944 describe un catalizador de hidrodeshidrogenación constituido por un soporte de alúmina y que tiene por elemento activo el rodio, el rutenio, el osmio o el iridio.

10 La patente americana nº 3.686.340 y 3.825.503 describen un catalizador de hidrodeshidrogenación que tiene la alúmina como soporte y como elemento activo, una composición ternaria que comprende un metal noble del grupo VIII o el níquel, el óxido de estaño o el óxido de plomo, un alcalino o un alcalino-terreo o una tierra rara.

15 La patente americana nº 3.204.006, describe un catalizador de hidrodeshidrogenación constituido por un único metal noble del grupo VIII, preferentemente el platino sobre alúmina.

20 La patente americana nº 3.213.153 describe un catalizador de hidrodeshidrogenación de los alquil naftalenos que tiene como elemento activo la asociación de un metal del grupo VIII y de un metal del grupo VI A.

25 Los principales inconvenientes presentados por los procedimientos de hidrodeshidrogenación que utilizan las diferentes fórmulas catalíticas a base de rodio descritas en el arte anterior, son generalmente por una parte, que necesitan utilizar temperaturas y presiones relativamente elevadas

y por otra parte, que conducen a selectividades mediocres.

Por otra parte, la estabilidad presentada por estas fórmulas catalíticas es generalmente pequeña:

5 La solicitante ha descubierto que ciertas composiciones plurimetálicas a base de rodio asociadas a un soporte de alúmina particular, catalizan la reacción de hidrodeshidrogenación de los hidrocarburos alquil aromáticos en atmósfera de hidrógeno y en ausencia de vapor de agua, en las condiciones de temperatura y de presión netamente más suaves que las empleadas en los procedimientos térmicos o catalíticos del arte anterior, y permite alcanzar selectividades y estabilidades muy elevadas en estas condiciones de marcha.

15 La presente invención se refiere, en efecto, a un procedimiento de hidrodeshidrogenación de hidrocarburos alquil aromáticos por reacción entre el hidrocarburo alquil aromático y el hidrógeno en ausencia de vapor de agua caracterizado porque se efectúa la reacción a una temperatura comprendida entre 450 y 650°C bajo una presión de 1 a 30 bares, estando comprendida la relación molar entre el hidrógeno y el hidrocarburo entre 20 1 y 10, estando comprendida la velocidad espacial entre 1 y 10 volúmenes de carga líquida por volumen de catalizador y por hora y en presencia de un catalizador constituido por una parte, por rodio, y al menos un metal elegido del grupo constituido por el cobre, el níquel, el cobalto, el hierro y el zinc y, 25 eventualmente, de al menos un metal elegido de entre el grupo constituido por el platino y el paladio y, por otra parte, por un soporte de alúmina activa que tiene una superficie específica comprendida entre 100 y 350 m<sup>2</sup>/g y un volumen por ese total comprendido entre 0,5 y 0,8 cm<sup>3</sup>/g, el citado soporte estando 30 constituido bien por aglomerados de alúmina activa obtenida por

deshidratación de hidrato de alúmina en una corriente de gas caliente, bien por aglomerados de alúmina activa procedente tratados en autoclave en medio acuoso neutro o ácido.

5                   Uno de los intereses de la presente invención reside en el hecho de que la presencia de rodio y eventualmente de platino y/o de paladio y al menos un metal elegido del grupo constituido por el cobre, el níquel, el cobalto, el hierro y el zinc depositados sobre soportes de alúmina particulares conduce a catalizadores netamente más activos, selectivos y  
10 estables que los descritos en el arte anterior.

Otro interés práctico de la invención es que la substitución eventual de una parte del rodio por platino y/o del paladio permite disminuir sensiblemente el precio de coste del catalizador al mismo tiempo que se mejoran igualmente sus propiedades catalíticas.  
15

El soporte del catalizador según el procedimiento de la invención puede estar constituido por alúmina activa obtenida por el procedimiento descrito en la patente US nº ---- 2.915.365 que ha sido aglomerada según el procedimiento descrito en la US nº 2.881.051.  
20

El procedimiento descrito en la US nº 2.915.365 consiste en transformar una alúmina hidratada en una alúmina activa que posea un alto poder de abсорción y que comprende las etapas siguientes:

- 25
- puesta en contacto de la alúmina hidratada en forma finamente dividida con una corriente de gas caliente a una temperatura comprendida entre 400 y 1000°C.
  - mantenimiento del contacto entre el hidrato y los gases durante un tiempo que va de una fracción de segundo hasta 10  
30 segundos.

- separación de la alúmina parcialmente deshidratada y de los gases calientes.

5 Esta alúmina activa utilizada según el procedimiento de la invención debe presentar una superficie específica comprendida entre 150 y 350 m<sup>2</sup>/g y un volumen por ese total comprendido entre 0,5 y 0,8 cm<sup>2</sup>/g y su contenido en sosa esta comprendido generalmente entre 0,05% y 1% en peso con relación a la alúmina.

10 Su acidez superficial, medida por la conversión a 500 °C del buteno-1 en isobutano, es generalmente 2 a 6 veces menor que la de los soportes de alúmina de estructura gamma cúbica y/o está clásicamente utilizadas en reformato catalítico.

Esta acidez se mide por el ensayo clásico de isomerización del buteno-1 en isobuteno.

15 El método consiste en desorber a 500°C bajo corriente de helio una muestra de 1 g del soporte estudiado, a continuación se inyecta aguas arriba de este un pulso de buteno -1 de 3 cm<sup>3</sup> a la misma temperatura de 500°C y bajo presión atmosférica. El análisis de los productos de la reacción se efectúa a la salida del reactor por cromatografía en fase gaseosa.

20

25 Según otra alternativa de la invención, el soporte del catalizador puede obtenerse por tratamiento en autoclave de aglomerados de la alúmina activa precedentemente descrita, en medio acuoso, eventualmente en presencia de un ácido, a una temperatura superior a 100°C y preferentemente comprendida entre 150° y 250°C, durante una duración preferentemente comprendida entre 1 y 20 horas, y a continuación secado y calcinado.

La temperatura de calcinación se regula de tal forma que se obtenga preferentemente una superficie específica comprendida entre 100 y 170 m<sup>2</sup>/g y un volúmen poroso comprendido entre 0,5 y 0,8 cm<sup>3</sup>/g.

5 La alúmina obtenida tiene una estructura cristalográfica gamma tetragonal.

La preparación de un soporte de este tipo se describe en las patentes francesas nº 1.449.904 y 1.386.364.

10 Los catalizadores según la invención comprenden rodio, al menos un metal elegido del grupo constituido por el níquel, el cobre, el cobalto, el hierro y el zinc, y eventualmente, un metal elegido de entre el platino y el paladio.

15 El rodio, el platino y el paladio se depositan sobre el soporte a razón de 0,05 a 5% en peso con relación al soporte y preferentemente de 0,1 a 1%, pudiendo variar la proporción relativa en peso de rodio con relación a los otros dos metales nobles del grupo VIII, eventualmente presentes, entre amplios límites y estando comprendidos de preferencia entre 1/5 y 5/1.

20 El contenido en otros metales, níquel, cobre, cobalto, hierro, zinc puede variar entre 0,10 y 20% en peso y, preferentemente, entre 0,50 y 5% en peso con relación al soporte de alúmina.

25 El catalizador puede prepararse según los métodos corrientes que consisten en impregnar el soporte por medio de soluciones de compuestos minerales u orgánicos de los metales que se desea introducir. La impregnación puede efectuarse por medio de soluciones comunes a los metales o sucesivamente

5 con diferentes soluciones. Como compuestos solubles del rodio, del platino, del paladio y de los metales no nobles enumerados anteriormente, se pueden citar por ejemplo el tricloruro de rodio, el ácido cloroplatínico, el cloruro de paladio, los nitratos de cobalto, de níquel, de hierro, de cobre y de zinc, etc.... Una impregnación homogénea puede realizarse ventajosamente añadiendo a la solución de los metales de 0,1 a 10% de un ácido mineral u orgánico. Se utiliza corrientemente el ácido nítrico o el ácido acético.

10 Tras impregnación del soporte con la solución precedente, el catalizador se seca a continuación y se calcina después en una corriente de aire a 300-800°C durante varias horas.

15 El catalizador se reduce finalmente en atmósfera de hidrógeno a una temperatura de 300 a 650°C durante 1 a 10 horas. La reducción del catalizador puede efectuarse ventajosamente en el reactor de hidrodessalquilación; igualmente se pueden utilizar otros agentes reductores diferentes del hidrógeno.

20 El catalizador puede tratarse ventajosamente en una atmósfera que contenga un derivado sulfurado tal como el hidrógeno sulfurado. La operación de sulfuración podrá efectuarse en una cualquiera de las etapas de la preparación del catalizador tras la impregnación del soporte pero preferentemente antes de la etapa de calcinación.

25

El catalizador puede utilizarse en forma de esferas, de extrudados, de pastillas o en cualquier otra forma.

La reacción de hidrodessalquilación se efectúa en uno o varios reactores que funcionan bien en lecho fijo, bien

en lecho móvil, bien en lecho fluido con eventualmente posibilidad de regeneración del catalizador de forma continua o discontinua.

5 La reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 450° y 650° y, preferentemente, 520° a 620°C, la presión está comprendida entre 1 y 30 bares, preferentemente entre 5 y 20 bares.

10 La velocidad espacial horaria de reacción está comprendida entre 1 y 10 volúmenes de carga líquida por volumen de catalizador y por hora y, preferentemente entre 3 y 8. La relación molar entre el hidrógeno y los hidrocarburos alquil aromáticos está comprendida entre 1 y 10 y, preferentemente, entre 3 y 8.

15 El procedimiento de la invención es aplicable a los hidrocarburos alquil aromáticos en general tales como los alquilbencenos y los alquil naftalenos y en particular al tolueno y a los diferentes xilenos. La reacción de hidrodésalquilación puede efectuarse bien a partir de una carga que contenga uno de los hidrocarburos precitados en estado puro, bien  
20 con una carga que contenga mezclas de estos hidrocarburos eventualmente en presencia de otros hidrocarburos como las parafinas.

25 Los ejemplos no limitativos que damos a continuación ilustran el interés de la utilización de las asociaciones multimetálicas de la invención depositadas sobre los soportes particulares descritos anteriormente con relación principalmente a los catalizadores que utilizan rodio depositado sobre diferentes soportes de alúmina.

EJEMPLO 1

=====

En este ejemplo describiremos la preparación de varios catalizadores trimetálicos representativos de la presente invención.

5                   100 g de bolas de alúmina de estructura gamma tetragonal preparada según la patente francesa nº 1.449.904 por tratamiento en autoclave en presencia de ácido acético de aglomerados de alúmina activa, secado y calcinación y que presenta una superficie específica de 120 m<sup>2</sup>/g, un volumen poroso de 10   0,60 cm<sup>3</sup>/g y un contenido en sosa de 100 ppm, se impregnan con 60 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa que contiene 1,5 g de ácido nítrico, 0,15 g de rodio bajo forma de tricloruro de rodio, 0,10 g de paladio en forma de cloruro de paladio y 0,5 g de un metal noble introducido en forma de nitrato, y elegido de entre el 15   cobre, el níquel, el cobalto, el zinc y el hierro. Tras algunas horas de contacto, las bolas se secan a 120°C y a continuación se calcinan bajo aire a 600°C durante 3 horas.

Los catalizadores (A), (B), (C), (D) y (E) obtenidos según este método operatorio contienen 0,15% en peso de rodio, 0,10% en peso de paladio y 0,5% en peso de cobre, de níquel, de cobalto, de zinc o de hierro.

EJEMPLO 2

Se reproduce el ejemplo 1 utilizando una solución de impregnación que contiene 0,15 g de rodio en forma de tricloruro de rodio, 0,20 g de platino en forma de ácido cloroplátínico y 0,50 g de cobre en forma de nitrato de cobre.

El catalizador (F) obtenido tras secado y calcinación contiene 0,15% en peso de rodio, 0,20% en peso de platino

y 0,50% en peso de cobre.

### EJEMPLO 3

100 g de bolas de alúmina activa obtenida según el procedimiento de la US nº 2.915.365 que tienen una superficie específica de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , un volumen poroso de  $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$ , un contenido en sosa de 1.000 ppm y que presenta una acidez superficial correspondiente a una conversión de  $500^\circ\text{C}$  de buteno-1 en isobuteno de 12,5%, se impregnan por  $60 \text{ cm}^3$  de una solución acuosa de tricloruro de rodio, de cloruro de paladio y de nitrato de cobre que contiene 0,15 g de rodio, 0,10 g de paladio, 0,50 g de cobre y 3,40 g de ácido nítrico.

El catalizador (G) obtenido tras secado y calcinación a  $600^\circ\text{C}$  contiene 0,15% en peso de rodio, 0,10% en peso de paladio y 0,50% en peso de cobre.

Los catalizadores (F) y (G) ilustran igualmente la presente invención.

Por claridad, los soportes de la invención descritos en los ejemplos 3 y 1 serán denominados a continuación respectivamente "alúmina flash" y "alúmina flash de autoclave".

### EJEMPLO 4

En este ejemplo comparativo describiremos la preparación de dos catalizadores que no contienen rodio como elemento activo y que utilizan los soportes de la invención.

Este método operatorio es idéntico al descrito en los ejemplos precedentes con la única diferencia de que se utiliza una solución de tricloruro de rodio que contiene 0,15 g de rodio.

5 Los catalizadores (H) y (I) obtenidos por este método operatorio están constituidos por 0,15% en peso de rodio depositado respectivamente sobre una alúmina flash de 250 m<sup>2</sup>/g tal como la descrita en el ejemplo 3 y sobre una alúmina flash de autoclave de 120 m<sup>2</sup>/g tal como la descrita en el ejemplo 1.

10 Con el fin de poner en evidencia el interés de la utilización de las fórmulas multimetálicas según la invención con relación a los catalizadores monometálicos del arte anterior, los resultados de los ensayos catalíticos podrán ser comparados, en el caso del catalizador (H), con los obtenidos con el catalizador (G) de la invención y, en el caso del catalizador (I), con los obtenidos con los catalizadores A, B, C, D, E y F de la invención.

#### EJEMPLO 5

15 100 g de alúmina flash de autoclave tal como la descrita en el ejemplo 1 se impregnan por una solución acuosa de tricloruro de rodio y de nitrato de cobre, de níquel o de hierro que contiene 0,50 g de rodio, 1,0 g de cobre, de níquel o de hierro y 1,5 g de ácido nítrico. Tras algunas horas de contacto, las bolas se secan a 120°C y después se calcinan a 20 600°C bajo aire durante 3 horas.

25 Los catalizadores (J),(K),(L) obtenidos según este método operatorio contienen 0,5% en peso de rodio y 1,0% en peso de cobre, de níquel o de hierro e ilustran igualmente la presente invención en el caso de una fórmula más rica en rodio que las fórmulas precedentes y que no utilizan un metal noble del grupo VIII C de la clasificación periódica.

#### EJEMPLO 6

Se reproduce el ejemplo 5 anterior utilizando

una solución de impregnación que contiene 0,50 g de rodio en forma de tricloruro de rodio, 0,5 g de níquel en forma de nitrato de níquel, 0,5 g de hierro en forma de nitrato férrico y 1,5 g de ácido nítrico.

5 El catalizador (M) obtenido está constituido por 0,5% en peso de rodio, 0,5% en peso de níquel y 0,5% en peso de hierro.

#### EJEMPLO 7

10 El catalizador (N) descrito en este ejemplo constituye un catalizador de comparación de los catalizadores de la invención (J), (K), (L), (M). Esta constituido por 0,5% en peso de rodio depositado sobre el soporte de alúmina flash de autoclave, y se prepara según el método operatorio descrito en los ejemplos anteriores.

#### EJEMPLO 8

15 Los catalizadores (O) y (P) que describiremos a continuación están dados igualmente a título comparativo y permiten apreciar las ventajas catalíticas del rodio asociado al cobre depositados sobre otros soportes diferentes de los de la invención. Sus ventajas podrán ser comparadas a las del catalizador (J) de la invención.

20 Los catalizadores (O) y (P) están constituidos por 0,5% en peso de rodio y 1% en peso de cobre depositados respectivamente sobre un soporte de alúmina alfa que presenta una superficie específica de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen poroso de  $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$  y sobre un soporte de alúmina de estructura gamma cúbica que presenta una superficie específica de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen poroso de  $0,55 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Esta última alúmina clásicamente empleada

en las reacciones de reformado catalítico presenta una acidez superficial que corresponde a una conversión a 500°C del buteno-1 en isobuteno de 40%.

#### EJEMPLO 9

5                    En este ejemplo describiremos la preparación de dos catalizadores constituidos por platino o paladio depositado sobre una alúmina flash tal como la descrita en el ejemplo 3 y que corresponde a uno de los dos soportes de la invención.

10                    100 g de bolas de alúmina flash que presenta una superficie específica de 250 m<sup>2</sup>/g y un volumen poroso de 0,60 cm<sup>3</sup>/g se impregnan con 60 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa de ácido cloroplatínico o de cloruro de paladio que contiene en los dos casos 0,50 g de metal precioso y 3,4 g de ácido nítrico.

15                    Tras algunas horas de contacto, las bolas se secan a 120°C y después se calcinan bajo aire a 600°C durante 3 horas.

Los catalizadores (Q) y (R) así preparados contienen respectivamente 0,5% en peso de platino y 0,5% en peso de paladio.

#### 20                    EJEMPLO 10

25                    El catalizador (S) descrito en este ejemplo representa un fórmula catalítica clásica del arte anterior que da buenos resultados en condiciones de temperatura y de presión elevadas. Este catalizador contituido por 10: en peso de óxido de cromo Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prepara por impregnación de una alúmina de estructura gamma cúbica tal como la descrita en el ejemplo 8, por una solución de ácido crómico.

Los catalizadores (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), (L), (M), (N), (O), (P), (Q), (R) y (S) preaprados según los ejemplos 1 a 10 se reducen todos, tras calcinación durante 3 horas a 600°C, bajo hidrógeno a 550°C durante 2 horas y a continuación son ensayados en ausencia de vapor de agua en una instalación piloto de hidrodeshidrogenación del tolueno en benceno en las condiciones de marcha siguientes:

- Presión .....: 10 bares
- Temperatura : 570 °C
- Relación molar hidrógeno/tolueno: 5
- Volúmen de carga líquida por volúmen de catalizador y por hora: 4

Las conversiones, selectividades y rendimientos obtenidos tras 3,24 y 76 horas de funcionamiento continuo así como los porcentajes de carbono depositados sobre este catalizador tras 76 horas de marcha están reseñados en la Tabla I y permiten mostrar la superioridad de los catalizadores (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (J), (K), (L), (M) de la invención:

- por una parte, sobre los catalizadores (H), (I) y (N) constituidos por rodio solo depositado sobre los soportes de la invención.

- y por otra parte, sobre los catalizadores (O) y (P) constituidos por las asociaciones metálicas de la invención depositadas sobre soportes diferentes de los descritos en la presente patente.

Se señalará, por otra parte, en estas condiciones de ensayo, la pequeña actividad hidrodeshidrogenante de los dos metales preciosos del grupo VIII C, a saber platino y paladio (ver catalizadores Q u R) y del catalizador (S) del arte

anterior a base de cromo.

EJEMPLO 11

5 Con el fin de mostrar la influencia perjudicial de la presencia de vapor de agua en el transcurso de la reacción de hidrodeshidrogenación, se ha ensayado igualmente en las mismas condiciones que las descritas anteriormente, el catalizador (A) utilizando tolueno no desecado y que contiene 300 ppm de agua solamente.

10 Aparece, tras varias horas de funcionamiento, una caída notable de la conversión.

Nº de ejemplo	Tiempo de marcha en horas ( 3 24 76 )	Conversión			Selectividad			Rendimiento			% en peso carbono
		3	24	76	3	24	76	3	24	76	
1	CATALIZADOR A 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% Cu Alúmina Flash de autoclave	83	69	62	87	98	99	73	67	61	1,55
1	CATALIZADOR B 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% ni Alúmina Flash de autoclave	88	63	59	76	98	99	67	22	59	1,85
1	CATALIZADOR C 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% Co Alúmina Flash autoclave	86	73	66	76	99	99	65	72	66	1,30
1	CATALIZADOR D 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% Zn Alúmina Flash autoclave	62	60	56	98	97	99	61	62	56	1,30
1	CATALIZADOR E 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% Fe Alúmina Flash de autoclave	73	68	59	79	95	99	58	65	59	1,90
2	CATALIZADOR F 0,15% Rh + 0,20% Pt + 0,5% Cu Alúmina Flash de autoclave	84	82	58	90	96	98	76	79	57	1,0
3	CATALIZADOR G 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% Cu Alúmina Flash	48	64	60	96	97	98	46	62	59	1,25
4 Comparativo	CATALIZADOR H 0,15% Rh Alúmina Flash	4	10	15	98	98	98	4	10	15	1,10

Nº de ejemplo	Tiempo de marcha en horas ( 3 24 76 )	Conve	
		3	24
1	CATALIZADOR A 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% Cu Alúmina Flash de autoclave	83	69
1	CATALIZADOR B 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% ni Alúmina Flash de autoclave	88	63
1	CATALIZADOR C 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% Co Alúmina Flash autoclave	86	73
1	CATALIZADOR D 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% Zn Alúmina Flash autoclave	62	60
1	CATALIZADOR E 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% Fe Alúmina Flash de autoclave	73	68
2	CATALIZADOR F 0,15% Rh + 0,20% Pt + 0,5% Cu Alúmina Flash de autoclave	84	82
3	CATALIZADOR G 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% Cu Alúmina Flash	48	64
4 Comparativo	CATALIZADOR H 0,15% Rh Alúmina Flash	4	10

de marcha en horas ( 3 24 76 )	Conversión			Selectividad			Rendimiento			% en peso carbono
	3	24	76	3	24	76	3	24	76	76
A ,10% Pd + 0,5% Cu h de autoclave	83	69	62	87	98	99	73	67	61	1,55
B ,10% Pd + 0,5% ni h de autoclave	88	63	59	76	98	99	67	22	59	1,85
C ,10% Pd + 0,5% Co h autoclave	86	73	66	76	99	99	65	72	66	1,30
D ,10% Pd + 0,5% Zn h autoclave	62	60	56	98	97	99	61	62	56	1,30
E ,10% Pd + 0,5% Fe h de autoclave	73	68	59	79	95	99	58	65	59	1,90
F ,20% Pt + 0,5% Cu h de autoclave	84	82	58	90	96	98	76	79	57	1,0
G ,10% Pd + 0,5% Cu h	48	64	60	96	97	98	46	62	59	1,25
H h	4	10	15	98	98	98	4	10	15	1,10

Nº de ejemplo	Tiempo de marcha en horas (3 24 76)	Conversión			Selectividad			Rendimiento			% en peso carbono
		3	24	76	3	24	76	3	24	76	
4 Comparativo	CATALIZADOR I 0,15% Rh Alúmina Flash de autoclave	65	38	30	94	95	98	61	38	29	1,30
5	CATALIZADOR J 0,5% Rh + 1% Cu Alúmina Flash de autoclave	83	77	80	55	89	97	46	68	78	2,60
5	CATALIZADOR K 0,5% Rh + 1% Ni Alúmina Flash de autoclave	89	83	82	52	91	95	46	75	78	3,10
5	CATALIZADOR L 0,5% Rh + 1% Fe Alúmina Flash autoclave	81	76	72	59	93	97	48	71	70	2,30
6	CATALIZADOR M 0,5% Rh + 0,5% Ni + 0,5% Fe Alúmina Flash de autoclave	84	81	80	54	89	95	45	72	76	2,90
7 Comparativo	CATALIZADOR N 0,5% Rh Alúmina Flash de autoclave	78	74	45	59	84	92	38	62	41	6,40
8 Comparativo	CATALIZADOR O 0,5% Rh + 1% Cu Alúmina alfa	52	43	12	49	53	96	25	23	11	1,50
8 Comparativo	CATALIZADOR P 0,5% Rh + 1% Cu Alúmina gamma c	63	73	55	37	45	44	23	33	24	9,2

Nº de ejemplo	Tiempo de marcha en horas (3 24 76)	Conver
		3 24
4 Comparativo	CATALIZADOR I 0,15% Rh Alúmina Flash de autoclave	65 38
5	CATALIZADOR J 0,5% Rh + 1% Cu Alúmina Flash de autoclave	83 77
5	CATALIZADOR K 0,5% Rh + 1% Ni Alúmina Flash de autoclave	89 83
5	CATALIZADOR L 0,5% Rh + 1% Fe Alúmina Flash autoclave	81 76
6	CATALIZADOR M 0,5% Rh + 0,5% Ni + 0,5% Fe Alúmina Flash de autoclave	84 81
7 Comparativo	CATALIZADOR N 0,5% Rh Alúmina Flash de autoclave	78 74
8 Comparativo	CATALIZADOR O 0,5% Rh + 1% Cu Alúmina alfa	52 43
8 Comparativo	CATALIZADOR P 0,5% Rh + 1% Cu Alúmina gamma c	63 73

Tempo de marcha en horas (3 24 76)	Conversión			Selectividad			Rendimiento			% en peso carbono
	3	24	76	3	24	76	3	24	76	76
I sh de autoclave	65	38	30	94	95	98	61	38	29	1,30
J % Cu sh de autoclave	83	77	80	55	89	97	46	68	78	2,60
K % Ni sh de autoclave	89	83	82	52	91	95	46	75	78	3,10
L % Fe sh autoclave	81	76	72	59	93	97	48	71	70	2,30
M .5% Ni + 0,5% Fe sh de autoclave	84	81	80	54	89	95	45	72	76	2,90
N sh de autoclave	78	74	45	59	84	92	38	62	41	6,40
O % Cu a	52	43	12	49	53	96	25	23	11	1,50
P % Cu ma c	63	73	55	37	45	44	23	33	24	9,2

Nº de ejemplo	Tiempo de marcha en horas (3 24 76)	Conversión			Selectividad			Rendimiento			% en pe- so carbono
		3	24	76	3	24	76	3	24	76	
9 Comparativo	CATALIZADOR Q 0,5% Pt Alúmina Flash	4	5	5	97	98	97	4	5	5	1,60
9 Comparativo	CATALIZADOR R 0,5% Pd Alúmina Flash	0,5	0,7	0,7	98	99	99	0,5	0,7	0,7	-
10 Comparativo	CATALIZADOR S 10% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Alúmina gamma c	4	2	0,5	99	100	100	4	2	0,5	-
11	CATALIZADOR Z 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% Cu Alúmina Flash de autoclave 300 ppm de agua en la carga	84	63	45	88	99	99	74	63	45	1,40

Pa

Nº de ejemplo	Tiempo de marcha en horas (3 24 76)	Conversión			Selectividad		
		3	24	76	3	24	76
9 Comparativo	CATALIZADOR Q 0,5% Pt Alúmina Flash	4	5	5	97	98	97
9 Comparativo	CATALIZADOR R 0,5% Pd Alúmina Flash	0,5	0,7	0,7	98	99	99
10 Comparativo	CATALIZADOR S 10% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Alúmina gamma c	4	2	0,5	99	100	100
11	CATALIZADOR Z 0,15% Rh + 0,10% Pd + 0,5% Cu Alúmina Flash de autoclave 300 ppm de agua en la carga	84	63	45	88	99	99

36

le marcha en horas ( 24 76)	Conversión			Selectividad			Rendimiento			% en pe- so carbono
	3	24	76	3	24	76	3	24	76	
Q										
sh	4	5	5	97	98	97	4	5	5	1,60
R										
sh	0,5	0,7	0,7	98	99	99	0,5	0,7	0,7	-
S										
ma c	4	2	0,5	99	100	100	4	2	0,5	-
Z										
0,10% Pd + 0,5% Cu sh de autoclave agua en la carga	84	63	45	88	99	99	74	63	45	1,40

## REIVINDICACIONES

=====

1. Procedimiento para la hidrodeshalquilación de hidrocarburos alquil aromáticos por reacción entre el hidrocarburo alquil aromático y el hidrógeno en ausencia de vapor de agua, caracterizado porque se efectúa la reacción a una temperatura comprendida entre 450 y 650°C, bajo una presión de 1 a 30 bares, estando comprendida la relación molar entre el hidrógeno y el hidrocarburo entre 1 y 10 volúmenes de carga líquida por volumen de catalizador y por hora y en presencia de un catalizador constituido por una parte de rodio y de al menos un metal elegido del grupo constituido por el cobre, el níquel, el cobalto, el hierro y el zinc, y por otra parte, por un soporte de alúmina activa que tiene una superficie específica comprendida entre 100 y 350 m<sup>2</sup>/g y un volumen poroso total comprendido entre 0,5 y 0,8 cm<sup>3</sup>/g, estando constituido el citado soporte por aglomerados de alúmina activa obtenida por deshidratación de hidrato de alúmina en una corriente de gas caliente.

2. Procedimiento de hidrodeshalquilación de hidrocarburos alquil aromáticos por reacción entre el hidrocarburo alquil aromático y el hidrógeno en ausencia de vapor de agua, caracterizado porque se efectúa la reacción a una temperatura comprendida entre 450 y 650°C, bajo una presión de 1 a 30 bares, estando comprendida la relación molar entre el hidrógeno y el hidrocarburo entre 1 y 10, la velocidad espacial está comprendida entre 1 y 10 volúmenes de carga líquida por volumen de catalizador y por hora y en presencia de un catalizador constituido por una parte de rodio y de al menos un metal elegido del grupo constituido por el cobre, el níquel, el cobalto, el hierro y el zinc y, por otra parte, por un soporte de alúmina activa que tiene una superficie específica comprendida entre 100 y 350 m<sup>2</sup>/g y un volumen poroso total comprendido entre 0,5 y 0,8 cm<sup>3</sup>/g,

m/e

estando constituido el citado soporte por aglomerados de alumina activa tratados en autoclave en medio acuoso neutro o ácido.

5                   3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2 caracterizado porque el catalizador contiene además, al menos un metal elegido del grupo constituido por el platino y el paladio.

10                   4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2 caracterizado porque el catalizador está constituido por rodio y cobre.

5                   5. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el catalizador está constituido por rodio y níquel.

15                   6. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el catalizador está constituido por rodio y cobalto.

7                   7. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el catalizador está constituido por rodio y hierro.

20                   8. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el catalizador está constituido por rodio y zinc.

25                   9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4, 5, 6, 7, 8 caracterizado porque el catalizador contiene además paladio.

M

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4,5, 6, 7, 8, caracterizado porque el catalizador contiene además platino.

5 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la presión está comprendida entre 5 y 20 bares, la temperatura está comprendida entre 520 y 620°C, la velocidad espacial está comprendida entre 3 y 8 volúmenes de carga líquida por volumen de catalizador y por hora y la relación molar entre el hidrógeno y el hidrocarburo está comprendida entre 4 y 8 volúmenes de carga líquida por volumen de catalizador y por hora, y la relación molar entre el hidrógeno y el hidrocarburo está comprendida entre 3 y 8.

15 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, caracterizado porque el soporte tiene una superficie específica comprendida entre 150 y 350 m<sup>2</sup>/g.

20 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 caracterizado porque el soporte tiene una superficie específica comprendida entre 100 y 170 m<sup>2</sup>/g.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el hidrocarburo alquil aromático no contiene más que un solo núcleo aromático.

25 15. "Procedimiento para la hidrodessalquilación de hidrocarburos alquil aromáticos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

ME

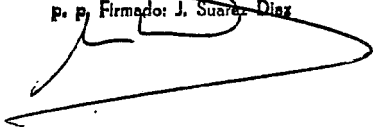
Esta Memoria consta de 22 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 JUN. 1977

SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS POUR  
CATALYSE "PROCATALYSE",

J. M. GOMEZ AGUIR Y PONDO

P. P. Firmado: J. Suarez Diaz



5

ME