



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	463125		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			11 OCT. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		76.30533	11 de Octubre de 1.976		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			e07c; b015		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO DE HIDRODEALQUILACION DE HIDROCARBUROS ALQUIL AROMATICOS.

71	SOLICITANTE (S)
	Société Française de 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 de hidrodealquilación de hidrocarburos alquil aromáticos en presencia de catalizador a base de rodio depositado en un soporte particular del tipo aluminato.

5 Actualmente existen dos tipos de procedimiento de hidrodealquilación de hidrocarburos alquil aromáticos en atmósfera de hidrógeno. Se trata de procedimientos térmicos y de procedimientos catalíticos.

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

15 Los segundos preconizan la puesta en práctica de catalizadores a base de óxido de cromo ó 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 débiles que en los procedimientos térmicos, pero presentan sin embargo el inconveniente de necesitar presiones de hidrógeno todavía demasiado elevadas y de una falta de estabilidad, lo que les hace de un interés práctico muy reducido.

25 Entre los procedimientos catalíticos que utilizan un catalizador a base de un metal del grupo VIII, se puede citar aquellos a base de rodio. El rodio es conocido desde hace largo tiempo como que es un metal hidrogenolizante e hidrodealquilante y su utilización como elemento activo en

asociación con un cierto número de otros metales ya se ha descrito para procedimientos de hidrodealquilación.

5 Así pues, la patente americana nº 2.734.929 describe la puesta en práctica de un catalizador que tiene como soporte la alúmina y por elemento activo, la asociación de un metal del grupo VI B y de un metal del grupo VIII, preferentemente el molibdeno y el cobalto.

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

15 Las patentes americanas nº 3.686.340 y 3.825.503 describen un catalizador de hidrodealquilación que tiene la alúmina como soporte y como elemento activo una composición ternaria que comprende un metal noble del grupo VIII ó níquel, óxido de estaño ú óxido de plomo, un alcalino ó un alcalino-térreo ó una tierra rara.

20 La patente americana nº 3.204.006 describe un catalizador de hidrodealquilación constituido por un solo metal noble del grupo VIII preferentemente el platino sobre alúmina.

25 La patente americana nº 3.213.153 describe un catalizador de hidrodealquilación de los alquil naftalenos que tienen por elemento activo la asociación de un metal del grupo VIII y de un metal del grupo VI A.

Los principales inconvenientes presentados por los procedimientos de hidrodealquilación que utilizan las diferentes fórmulas catalíticas descritas en el arte anterior,

son generalmente, por una parte, que necesitan poner en práctica temperaturas y presiones relativamente elevadas y, por otra, que conducen a selectividades mediocres.

5 Además, la estabilidad presentada por estas fórmulas catalíticas es generalmente pequeña.

10 La entidad solicitante ha descubierto que rodio eventualmente asociado a platino y/o paladio y depositado sobre soportes particular del tipo aluminato, cataliza la reacción de hidrodealquilación de los hidrocarburos alquil aromáticos en atmósfera de hidrógeno y en ausencia de vapor de agua, en condiciones de temperatura y de presión netamente más suaves que las empleadas en los procedimientos térmicos ó catalíticos del arte anterior, y permite lograr selectividades y estabilidades muy elevadas en estas condiciones de marcha.

15 La presente invención se refiere, en efecto, a un procedimiento de hidrodealquilación de hidrocarburos alquil aromáticos por reacción entre hidrocarburo alquil aromático e hidrógeno en ausencia de vapor de agua caracterizado porque se efectúa la reacción a una temperatura comprendida
20 entre 450 y 650C a una presión de 1 a 3 bares, estando comprendida la relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo entre 1 y 10, estando comprendida la velocidad espacial entre 1 y 10 volúmenes de carga líquido por volumen de catalizador y por hora y en presencia de un catalizador constituido por una parte
25 por rodio y eventualmente por al menos un metal elegido entre platino y paladio y, por otra parte, por un soporte constituido al menos parcialmente por un aluminato de estructura espinela y que responde a la fórmula general MA_2O_4 , xA_2O_3 donde x puede variar entre 0 y 200 y donde M es al menos un metal
30 elegido entre el grupo constituido por níquel, cobalto, cobre,

cinc, hierro y magnesio.

5 La presencia de rodio y eventualmente platino y/o paladio depositados sobre soportes particulares de la invención conduce a catalizadores netamente más activos, selectivos y estables que los descritos en el arte anterior.

El soporte del catalizador según el procedimiento de la invención está constituido total ó parcialmente por aluminato de los metales M siguientes: níquel, cobre, hierro, cobalto, cinc y mangesio.

10 El término aluminato según la invención designa:

15 - Los óxidos mixtos de aluminio y de uno de los metales M pitados que poseen una estructura espinela y que responden a la fórmula $MaAl_2O_4$. Estos aluminatos corresponden a espinelas estequiométricas.

20 - Las espinelas no estequiométricas que corresponden a la fórmula general $MaAl_2O_4, xAl_2O_3$ procedentes de la disolución de cantidades que pueden ser muy importantes de alúmina en la red cúbica del aluminato estequiométrico y corresponden a un valor de x comprendido entre 0 y 200.

- El término aluminato según la invención puede corresponder igualmente a las soluciones sólidas de dos ó más espinelas cuando dos ó más metales M citados son puestos en práctica para la elaboración del soporte de la invención.

25 En el sentido más general, se incluye en el término aluminato metálico según la invención las fases intermedias todavía mal cristalizadas que conducen a la formación de compuestos espinelas cristalizados y en los que el óxido

de los metales citados no se encuentra ya en forma libre si nó que está en combinación con la alúmina.

5 En los soportes de la invención parcialmente constituidos por aluminatos de los metales citados, la localización de la fase aluminato puede ser homogénea ó heterogénea en el interior del conjunto del soporte. En este último caso, puede ser por ejemplo localizada superficialmente sobre un soporte ya preformado.

10 El soporte del catalizador según el procedimiento de la invención puede prepararse por diferentes técnicas tales como: precipitación de compuestos de aluminio y del metal M, hidrólisis de compuestos organometálicos de aluminio y del metal M, cristalización de precursores del aluminio y del metal M por secado ó liofilización, y en general por cualquier procedimiento que permita obtener simultánea ó sucesivamente un precursor bimetálico que contenga aluminio y metal M y que conduzca a la formación de aluminato por tratamiento térmico ulterior.

20 Con tal fin, el aluminio y al menos un metal M elegido entre el grupo que comprende cobalto, hierro, níquel, cinc, cobre y magnesio son puestos en práctica preferentemente de forma simultánea por medio de una solución acuosa ú orgánica de los precursores inorgánicos ú organometálicos correspondientes. Se puede citar como precursores corrientemente empleados los nitratos, cloruros, isopropilatos, acetilacetatos y los complejos cítricos de las sales minerales, y sus sulfatos.

Las cantidades de aluminio y de metal M puestas en práctica son tales que la relación de los óxidos

30 MO/Al_2O_3 está comprendida entre 0,005 y 1.

El precursor bimetálico que se prepara por uno cualquiera de los métodos citados anteriormente ó por cualquier otro método conocido, es a continuación secado y después calcinado por calentamiento a una temperatura que puede variar en un gran campo y más precisamente entre 200 y 1200°C. La calcinación puede efectuarse en atmósfera oxidante, reductora ó inerte.

Un procedimiento preferido de preparación del soporte según la invención consiste en preparar un soporte de catalizador constituido en su masa de alúmina y superficialmente de aluminato metálico. En lugar de la alúmina se puede igualmente utilizar compuestos que contienen alúmina como sílice-alúmina y, en general, todos los compuestos mixtos de alúmina que puedan conducir a la formación de aluminatos. En virtud de su simplicidad y de su costo poco elevado, el procedimiento preferido de preparación del soporte según la invención puede realizarse por impregnación de partículas de alúmina por una solución de un precursor del ó de los metales que se desee depositar. El ó los metales M elegidos entre el grupo constituidos por hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc y magnesio, conducen después del secado y calcinación a la formación de un aluminato con la superficie de las partículas de alúmina; se entiende por superficie, no ya la superficie geométrica de las partículas sino la superficie interna accesible a los reactivos y sobre la que se depositará a continuación los elementos que tengan una actividad hidrodealquilante.

Los soportes de aluminato superficiales pueden ventajosamente prepararse según el procedimiento preferido de la invención a partir de alúmina activa obtenida según el procedimiento descrito en la patente US nº 2.915.365 ó de alúmina activa en autoclave en medio ácido ó neutro obtenido

según el procedimiento descrito en la patente BE nº 1.449.904. Los óxidos de hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc y magnesio son depositados según su naturaleza a razón de 0,1 a 80% en peso con respecto al soporte de origen y preferentemente a razón de 0,5 a 5% en peso. Todo compuesto soluble mineral u organometálico de estos elementos puede utilizarse para la impregnación. Las sales más corrientemente empleadas son sin embargo los nitratos, cloruros y sulfatos de los metales M. El soporte impregnado es a continuación secado y calcinado por calentamiento medio oxidante, reductor ó inerte a una temperatura comprendida entre 200 y 1200°C y preferentemente situada entre 700 y 1.000°C. Esta temperatura de calcinación debe ser suficientemente elevada para conseguir el aluminato superficial tal como se ha definido anteriormente y varía esencialmente según la naturaleza y la textura del soporte de origen, según la naturaleza del óxido metálico añadido y el procedimiento de preparación utilizado. La temperatura de calcinación no debe ser tampoco demasiado elevada sopena de destruir la textura del soporte de origen y obtener soportes de aluminato que tienen una superficie específica demasiado pequeña que sería perjudicial para la obtención de una buena dispersión de los elementos activos hidrodealquilantes.

Los soportes aluminatos preparados según el procedimiento de la invención tienen una superficie específica comprendida entre 50 y 600 m²/g y un volumen poroso comprendido entre 0,3 y 1,0 cm³(g).

Los catalizadores según la invención comprenden como elementos activos, rodio y eventualmente al menos un metal elegido entre platino y paladio.

El rodio, platino y paladio se depositan

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

El catalizador puede prepararse según los métodos corrientes que consisten en impregnar el soporte por medio de soluciones de compuestos minerales ú orgánicos de los
10 metales que se deseen introducir. La impregnación puede ser hecha por medio de soluciones comunes a los metales ó sucesivamente con diferentes soluciones. Como compuestos solubles del rodio, platino, paladio, se puede citar por ejemplo el tricloruro de rodio, ácido cloroplatínico, cloruro de paladio,
15 etc. Una impregnación homogénea puede ser ventajosamente realizada añadiendo a la solución de los metales de 0,1 a 10% de un ácido mineral ú orgánico. Corrientemente se utiliza ácido nítrico, acético ó sulfúrico.

Después de la impregnación del soporte
20 con la solución anterior, el catalizador es a continuación secado y después calcinado en una corriente de aire a 300-800°C durante algunas horas.

El catalizador es finalmente reducido en atmósfera de hidrógeno a una temperatura de 300 a 650°C durante
25 1 a 10 horas. La reducción del catalizador puede efectuarse ventajosamente en el reactor de hidrodealquilación; igualmente se puede utilizar otros agentes reductores diferentes del hidrógeno.

5 El catalizador puede ser ventajosamente tratado en una atmósfera que contiene un derivado azufrado tal como hidrógeno sulfurado. La operación de sulfuración podrá realizarse en una cualquiera de las etapas de preparación del catalizador.

El catalizador puede ser puesto en práctica en forma de esferas, extrusionados, pastillas ó en cualquier otra forma.

10 La reacción de hidrodealquilación es efectuada en uno ó varios reactores que funcionan ya sea en lecho fijo ó bién en lecho móvil ó incluso en un lecho fluido con eventualmente la posibilidad de regeneración del catalizador de forma continua ó discontinua.

15 La reacción es efectuada a una temperatura comprendida entre 450 y 650°C y preferentemente 520 y 620°C, estando comprendida la presión entre 1 y 30 bares y preferentemente 5 a 20 bares.

20 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 3 y 8. La relación molar entre hidrógeno y los hidrocarburos alquil aromáticos está comprendida entre 1 y 10 y preferentemente entre 3 y 8.

25 El procedimiento de la invención se aplica a los hidrocarburos alquil aromáticos en general tales como los alquilbencenos y los alquilnaftalenos y en particular al tolueno y a los diferentes xilenos. La reacción de hidrodealquilación puede efectuarse ya sea a partir de una carga que conten-

ga uno de los hidrocarburos citados en estado puro ó bien con una carga que contenga mezclas de estos hidrocarburos eventualmente en presencia de otros hidrocarburos como las parafinas.

5 Los ejemplos no limitativos que se citan a continuación ilustran el interes de la utilización de fórmulas a base de rodio depositada en los soportes particulares descritos anteriormente con respecto en particular a los catalizadores que ponen en práctica rodio depositado sobre diferentes soportes de alúmina ó a los catalizadores convencionales del arte anterior a base de óxido de cromo.

Ejemplo 1

15 Este ejemplo describe la preparación de un catalizador A según la invención que contiene 0,5% en peso de rodio depositado sobre un soporte de aluminato de magnesio estequiométrico.

20 El soporte de aluminato de magnesio estequiométrico se prepara de la siguiente manera: una solución isopropílica de isopropilato de aluminio y de acetilacetato de magnesio que contiene 7% en peso de alúmina y 2,75% en peso de magnesio (relación estequiométrica $MgO-Al_2O_3$) se introduce en un autoclave agitado y después se hidroliza en frío por un volúmen equivalente de una solución acuosa de alcohol isopropílico que contiene la cantidad de agua justa suficiente para descomponer las dos sales organometálicas y forman los hidróxidos de aluminio y de magnesio. El conjunto es a continuación
25 llevado a 250°C durante varias horas y después sufre a esta temperatura un secado ipercrítico por expansión en atmósfera.

5 Un tratamiento oxidante a 600°C durante 3 horas del polvo obtenido conduce a un aluminato de magnesio finamente cristalizado visible con rayos X cuya superficie específica (medida por el método BET) es igual a 450 m²/g y el volúmen poroso a 0,5 cm³/g.

Este polvo de aluminato cristalizado es a continuación puesto en forma de pastillas según los procedimientos clásicos antes de su impregnación por una solución de cloruro de rodio.

10 A continuación se realiza la impregnación de 100 g del mencionado soporte por 50 cm³ de una solución acuosa de tricloruro de rodio que contiene 0,5 g de rodio. Después de 3 horas de contacto, las pastillas impregnadas son secadas a 120°C y después calcinadas al aire a 600°C durante 3 horas.

15 Ejemplo 2

20 En este ejemplo se describe la preparación de los dos catalizadores B y C de la invención y que contienen respectivamente 0,5 ó 0,1% en peso de rodio depositado sobre un soporte en bolas superficialmente constituidas de aluminato de cobre.

25 Se prepara el soporte por impregnación de 100 g de bolas de alúmina activa obtenidas según el procedimiento descrito en USP 2.915.365 y que tienen una superficie específica de 250 m²/g y un volúmen poroso de 0,60 cm³/g con una solución acuosa de nitrato de cobre que contiene 4 g de metal contados en forma de óxido cúprico. Después de algunas horas de contacto, las bolas de alúmina impregnadas son secadas a 120°C y después calcinadas sin aire a 900°C durante 3 horas.

El cliché de difracción X del soporte así preparado pone al descubierto la presencia en los costados de la alúmina de la fase espinela que corresponde al aluminato de cobre estequiométrico de fórmula CuAl_2O_4 .

5 Los 100 g de soporte son a continuación impregnados por 60 cm^3 de una solución acuosa que contiene 0,5 ó 0,1 g de rodio en forma de tricloruro de rodio. Después de 3 horas de contacto, las bolas son secadas a 120°C y después calcinadas bajo aire a 600°C durante 3 horas.

10 Ejemplo 3

Se reproduce el ejemplo 2 partiendo de una alúmina de estructura tetragonal para preparar el soporte de aluminato de cobre superficial. Esta alúmina particular se obtiene según la patente belga nº 1.449.904 por autoclave en presencia de ácido acético, de aglomerados de alúmina activa, 15 secado y calcinación y presenta una superficie específica de $120 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen poroso de $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$.

El catalizador D obtenido está constituido por 0,5% en peso de rodio depositado sobre un soporte de aluminato de cobre superficial y se distingue del catalizador B 20 únicamente por la naturaleza de la alúmina utilizada para preparar el soporte según la invención.

Ejemplo 4

25 Se reproduce el ejemplo 2 pero impregnado los 100 g de alúmina activa obtenida según el procedimiento descrito en la USP 2.915.365 por una solución acuosa de nitrato de níquel que contiene 4 g de níquel contenidos en forma de óxido.

5 El cliché de difracción X del soporte impregnado, secado a 120°C y después calcinado a 900°C bajo aire durante 3 horas indica la presencia de un aluminato de níquel no estequiométrico de estructura espinela y que corresponde a la fórmula $2 \text{NiAl}_2\text{O}_4, 7 \text{Al}_2\text{O}_3$.

La impregnación de este soporte de aluminato de níquel por una solución de tricloruro de rodio conduce al catalizador E de la invención que contiene 0,5% en peso de rodio.

10 Ejemplo 5

En este ejemplo comparativo, se describe la preparación de 5 catalizadores F, G, H, I, J que únicamente contienen rodio como elemento activo y que ponen en práctica diferentes soportes de alúmina.

15 Estos soportes corresponden:

- a la alúmina activa obtenida según el procedimiento de la US nº 2.915.365 para los catalizadores F y G,

20 - a la alúmina activa en autoclave en medio acético según la patente belga nº 1.449.904 para el catalizador H,

- a la alúmina de estructura alfa y que presenta una superficie específica de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen poroso de $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el catalizador I,

25 - a la alúmina de estructura gamma cúbica y que presenta una superficie específica de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen poroso de $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el catalizador J. Esta última alúmina es empleada clásicamente como soporte de catali-

zador de reformaje catalítico.

5 Los catalizadores F, G, H, I, J se preparan por impregnación de 100 g de los soportes descritos anteriormente por 60 cm³ de una solución de tricloruro de rodio que contiene 0,5 g de rodio en forma de tricloruro de rodio para los catalizadores F, H, I, J y 0,1 g de rodio en forma de tricloruro de rodio para el catalizador G.

A continuación se secan a 120°C y se calcinan en aire a 600°C durante 3 horas.

10 A fin de apreciar mejor las ventajas aportadas por la utilización de los soportes aluminatos como soportes de los catalizadores de hidrodealquilación, se compara, por una parte, los catalizadores A, B, D, E de la invención con los catalizadores F, H, I, J, u por otra parte, el catalizador C de la invención con el catalizador G.

15

Ejemplo 6

En este ejemplo se describe la preparación de cinco catalizadores referenciados con K, L, M, N y O que ilustran la invención poniendo en práctica asociaciones bimetalicas de rodio y de paladio depositadas respectivamente sobre soportes constituidos superficialmente de aluminato de magnesio, cobalto, níquel, cinc e hierro.

20

Los soportes han sido preparados de la siguiente manera: impregnación de 100 g de alúmina activa anteriormente descrita en el ejemplo 2 por una solución de nitrato de magnesio, cobalto, níquel, cinc ó hierro a fin de depositar 4% en peso de óxido del metal elegido. Maduración durante algunas horas y después secado a 120°C y calcinación a

25

5 800°C durante 3 horas para los soportes que comprenden cobalto, níquel, cinc, ó hierro y calcinación a 1.000°C durante 3 horas en el caso del magnesio. 100 g de cada soporte así preparado son a continuación impregnados por una solución acuosa de tricloruro de rodio y de cloruro de paladio que contiene 0,15 g de rodio y 0,10 g de paladio.

10 Los catalizadores obtenidos después de la maduración, secado y calcinación contienen 0,15% en peso de rodio y 0,10% en peso de paladio depositado sobre los soportes de la invención.

Ejemplo 7

15 El catalizador bimetalico P descrito en este ejemplo es dado a título comparativo de los catalizadores K, L, M, N, O y se distingue de estos, no ya por la composición de los elementos activos igual a 0,15% en peso de rodio y 0,10% en peso de paladio, sino por la naturaleza del soporte utilizado; se trata de una alúmina alfa cuya superficie específica es igual a $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y el volumen poroso igual a $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$.

20 El método de preparación utilizado comprende de una impregnación por una solución acuosa de tricloruro de rodio, una maduración de 3 horas, un secado a 120°C y una calcinación a 600°C durante 3 horas.

Ejemplo 8

25 Ahora se indica a título comparativo la descripción de un catalizador Q que contiene 4% en peso de óxido de níquel depositado sobre un soporte de sílice que tiene una superficie específica de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen poroso to-

tal de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$.

5 Este catalizador es preparado por impregnación del soporte de sílice por una solución de nitrato de níquel seguida de un secado a 120°C y de una calcinación a 600°C durante 3 horas. Después de este tratamiento térmico, el níquel se encuentra en forma de óxido libre, reductible bajo hidrógeno a 600°C .

10 Sus rendimientos catalíticos presentados más tarde podrán compararse a los del soporte de aluminato de níquel superficial descrito en el ejemplo 5 y para el que el níquel, totalmente combinado con la alúmina de partida después de la calcinación a 800°C durante 3 horas, no presenta ninguna actividad en las condiciones utilizadas en el ensayo de hidrodealquilación del tolueno en benceno descrito a continuación.

15 Ejemplo 9

El catalizador R descrito en este ejemplo representa una fórmula catalítica clásica del arte anterior que solo da buenos resultados en condiciones de temperatura y de presiones mucho más elevadas que las utilizadas en el procedimiento de la invención.

20

Este catalizador R, constituido por 10% en peso de óxido de cromo Cr_2O_3 , se prepara por impregnación por una solución de ácido crómico de una alúmina de estructura gamma cúbica que tiene una superficie específica de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen poroso de $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$. El catalizador sufre, después de la impregnación, un secado a 120°C y después una calcinación en aire a 500°C durante 3 horas.

25

Los catalizadores A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q y R preparados según los ejemplos 1 a 9 son a continuación reducidos bajo hidrógeno a 550°C durante 2 horas y después ensayados en ausencia de vapor de agua en una instalación piloto de hidrodealquilación del tolueno en benceno en las condiciones de marcha siguiente:

Presión	:	10 bares
Temperatura	:	570°C
Relación molar hidrógeno/tolueno	:	5
Volumenes de carga líquida por volumen de catalizador y por hora	:	4

Las conversiones, selectividades y rendimientos obtenidos después de 3,24 y 76 horas de funcionamiento continuo se recogen en el cuadro siguiente.

Con fines de simplificación, el soporte de alúmina activa obtenido según el procedimiento de la US nº 2.915.365 se denomina "alúmina flash" en el cuadro de resultados. Asimismo, la alúmina de estructura gamma tetragonal preparada según la patente belga nº 1.449.904 se denomina "alúmina flash autoclave".

El examen de los resultados presentados en el cuadro siguiente muestran la superioridad de los catalizadores A, B, C, D, E según la invención sobre los catalizadores F, G, H, I, J; se podrá hacer notar en particular que el depósito de rodio sobre soportes de aluminatos superficiales conduce a rendimientos de la reacción de hidrodealquilación del tolueno en benceno muy superiores a los obtenidos cuando se deposita cantidades idénticas de rodio sobre soportes de alúmina.

5 Asímismo la comparación de los catalizadores de la invención K, L, M, N y O por una parte, y del catalizador P por otra, conduce a las mismas conclusiones que anteriormente sobre fórmulas bimetalicas rodio-paladio que ponen en práctica proporciones más pequeñas de metales preciosos.

10 Se observará por lo demás en estas condiciones de ensayo por una parte, la actividad inicial relativamente importante y la malísima selectividad del catalizador Q para el cual el níquel se encuentra en forma de aluminato y, por otra parte, la pequeñísima actividad hidrodealquilante del catalizador R del arte anterior a base de óxido de cromo.

Nº del ejemplo		Conversión	Selectividad	Rendimiento
	Tiempo de marcha en horas	3 24 76	3 24 76	3 24 76
1	CATALIZADOR(A) 0,5% Rh sobre aluminato de Mg estequiométrico masico	83 75 72	96 98 98	80 73 70
15 2	CATALIZADOR (B) 0,5% Rh sobre aluminato Cu superficial (ex : alumina flash)	77 86 83	97,5 95,5 94	72 82 78
2	CATALIZADOR (C) 0,1% Rh sobre aluminato Cu superficial (ex : alumina flash)	27 40 41	98 99 98	26 40 40

3	CATALIZADOR (D) 0,5% Rh sobre aluminato Cu superficial (ex : alumina en autoclave)	89 85 85	91 96 95	81 82 81
4	CATALIZADOR (E) 0,5% sobre alumina to Ni superficial (ex : alumina flash)	91 92 89	95 90 94	86 83 84
Comparativo 5	CATALIZADOR (F) 0,5% Rh sobre alumina flash	19 66 61	93 85 85	18 56 52
Comparativo 5	CATALIZADOR (G) 0,1% Rh sobre alumina flash	3 7 10	100 99 99	3 7 10
Comparativo 5	CATALIZADOR (H) 0,5% Rh sobre alumina flash en autoclave	78 74 45	49 84 92	38 62 41
Comparativo 5	CATALIZADOR (I) 0,5% Rh sobre alumina α	69 53 12	39 35 96	27 18 11
Comparativo 5	CATALIZADOR (J) 0,5% Rh sobre alumina γ_c	63 66 57	37 30 29	23 20 16
6	CATALIZADOR (K) 0,15% Rh + 0,10% Pd sobre aluminato superficial Mg (ex : alumina flash)	30 56 53	100 100 98	30 56 52

6	CATALIZADOR (L) 0,15% Rh + 0,10% Pd sobre aluminato su- perficial Co (ex : alumina flash)	49 62 61	99 98 98	49 61 60
6	CATALIZADOR (M) 0,15% Rh + 0,10% Pd sobre aluminato su- perficial Ni (ex : alumina flash)	50 56 50	98 99 98	49 56 49
6	CATALIZADOR (N) 0,15% Rh + 0,10% Pd sobre aluminato su- perficial Zn (ex : alumina flash)	30 33 33	97 98 98	29 32 32
6	CATALIZADOR (O) 0,15% Rh + 0,10% Pd sobre aluminato super- ficial Fe (ex : alumi- na flash)	37 53 56	99 99 99	37 53 56
5 Compara- tivo 7	CATALIZADOR (P) 0,15% Rh + 0,10% Pd sobre alumina α	32 24 4	41 54 98	13 13 4
Compara- tivo 8	CATALIZADOR (Q) 4% NiO sobre silice	44 35 13	15 20 45	7 7 6
Compara- tivo 9	CATALIZADOR (R) 10% Cr_2O_3 sobre alú- mina γ_c	4 2 0,5	99 100 100	4 2 0,5

Por lo demás ha de hacerse notar que la alúmina activa obtenida según el procedimiento descrito en la patente US nº 2.915.365, denominada "alúmina flash" ha sido

5 obtenida por puesta en contacto de alúmina hidratada en forma finamente dividida con una corriente de gas caliente que tiene una temperatura comprendida entre 400 y 1.000°C, mantenimiento del contacto entre la alúmina hidratada y los gases durante un tiempo que vá de una fracción de segundo hasta 10 segundos, y separación de la alúmina parcialmente deshidratada de los gases calientes. La alúmina activa en autoclave en medio ácido ó neutro obtenida según el procedimiento descrito en 10 la patente belga nº 1.449.904, denominada "alúmina flash en autoclave", ha sido obtenida por autoclave de aglomerados de la alúmina activa anterior, en medio acuoso, eventualmente en presencia de un ácido, a una temperatura superior a 100°C y de preferencia comprendida entre 150 y 250°C, durante un espacio de tiempo preferentemente comprendido entre 1 y 20 horas, 15 y después secado y calcinación.

20 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 hidrodealquilación de hidrocarburos alquil aromáticos por reacción entre el hidrocarburo alquil aromático y el hidrógeno, efectúandose la reacción a una temperatura comprendida entre 450 y 650°C a una presión de 1 a 30 bares, estando comprendida la relación molar entre el hidrógeno y el hidrocarburo entre 1 y 10, estando comprendida la velocidad espacial entre 1 y 10 volúmenes de carga líquida por volumen de catalizador y por hora, caracterizado porque se efectúa la reacción en ausencia de vapor de agua y en presencia de un catalizador constituido por una parte por rodio y por otra, por un soporte constituido al menos parcialmente por un aluminato de estructura espinela y que responde a la fórmula general MAI_2O_4 , xAl_2O_3 donde x puede variar entre 0 y 200 y donde M es al menos un metal elegido entre el grupo constituido por níquel, cobalto, cobre, cinc, hierro y magnesio.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador contiene además platino.

15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el catalizador contiene además paladio.

20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el rodio y eventualmente el platino y/o el paladio, está presente a razón de 0,05 a 5% en peso con respecto al soporte.

25



5. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque la proporción relativa en peso de rodio con respecto al platino y/o paladio está comprendida entre $1/5$ y $5/1$.

5 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte tiene una superficie específica comprendida entre 50 y $600 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volúmen poroso comprendido entre $0,3$ y $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$.

10 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte está totalmente constituido por alúminato.

15 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el soporte está constituido en su masa por un compuesto que contiene alúmina y superficialmente por aluminato.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto que contiene alúmina se elige entre el grupo que comprende alúmina activa y las sílices-alúminas.

20 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la alúmina activa ha sido obtenida por puesta en contacto de una alúmina hidratado con una corriente de gas caliente a una temperatura comprendida entre 400 y 1.000°C durante un tiempo que vá de una fracción de segundos a 10 segundos.
25

~~A~~

5 11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la alúmina activa ha sido obtenida por autoclave de aglomerados de alúmina activa en medio acuoso ó ácido, a una temperatura superior a 100°C durante 1 a 20 horas y después secado y calcinación.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte ha sido preparado por el procedimiento que comprende las etapas siguientes:

10 - precipitación de compuestos de aluminio y de M, siendo M al menos un metal elegido entre el grupo constituido por el níquel, cobalto, cobre, cinc, hierro y magnesio,

- secado,

15 - calcinación a una temperatura comprendida entre 200 y 1.200°C.

20 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el soporte ha sido preparado por el procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- hidrólisis de compuestos organometálicos del aluminio y de M, siendo M al menos un metal elegido entre el grupo constituido por níquel, cobalto, cobre, cinc, hierro y magnesio,

25 - secado,

- calcinación a una temperatura comprendida entre 200 y 1.200°C.

~~14~~

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el soporte ha sido preparado por el procedimiento que comprende las siguientes etapas:

5 - cristalización de compuestos del aluminio y de M por secado y liofilización, siendo M al menos un metal elegido entre el grupo constituido por níquel, cobalto, cobre, cinc, hierro y magnesio,

- secado,

10 - calcinación a una temperatura comprendida entre 200 y 1.200°C.

15 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12, 13 y 14 caracterizado porque los compuestos del aluminio y de M se eligen entre el grupo constituido por sus nitratos, cloruros, isopropilatos, acetilacetatos, y los complejos cíclicos de sus sales minerales y sus sulfatos.

20 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque las cantidades de aluminio y de metal M puestas en práctica son tales que la relación de los óxidos MO/Al_2O_3 está comprendida entre 0,005 y 1.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque la calcinación es realizada en atmósfera oxidante, reductora ó inerte.

25 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque la temperatura de calcinación está comprendida entre 700 y 1.000°C.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador ha sido preparado por impregnación del soporte por medio de soluciones de compuestos minerales ú orgánicos del rodio.

5 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 18 caracterizado porque el catalizador ha sido preparado por impregnación del soporte por medio de soluciones de compuestos minerales ú orgánicos del platino y del rodio.

10 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 18, caracterizado porque el catalizador ha sido preparado por impregnación del soporte por medio de soluciones de compuestos minerales ú orgánicos del paladio y del rodio.

15 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 18, caracterizado porque el catalizador ha sido preparado por impregnación del soporte por medio de soluciones de compuestos minerales ú orgánicos del platino, paladio y rodio.

20 23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 20, 21 y 22, caracterizado porque la impregnación ha sido realizada por medio de soluciones comunes a los metales.

25 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 20, 21 y 22, caracterizado porque la impregnación ha sido realizada sucesivamente por medio de soluciones diferentes de los metales.

25 25. Procedimiento según una de las rei-

vindicaciones 19 a 23, caracterizado porque la impregnación es efectuada añadiendo a la solución de los metales de 0,1 a 10% de ácido nítrico, acético ó sulfúrico.

5

26. Procedimiento según una de las reivindicaciones 19 a 24, caracterizado porque después de la impregnación, el catalizador es secado y después calcinado en una corriente de aire a 300-800°C durante algunas horas y después reducido en atmósfera de hidrógeno a una temperatura de 300 a 650°C durante 1 a 10 horas.

10

27. Procedimiento según una de las reivindicaciones 19 a 25, caracterizado porque el catalizador es tratado en una atmósfera que contiene un derivado azufrado.

15

28. Procedimiento de hidrodealquilación de hidrocarburos alquil aromáticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

11 OCT. 1977

Madrid,

Société Française de Produits pour Catalyse
"PROCATALYSE"; J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

