

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	8-5-78	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
795.046	9-5-77	EE.UU.
872.971	28-2-78	" "

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

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA EFECTUAR LA ISOMERIZACION CATALITICA DE UN MATERIAL DE CARGA COMPUESTO POR HIDROCARBUROS AROMATICOS MONOCICLICOS SUSTITUIDOS CON METILO"

71 SOLICITANTE (S)

MOBIL OIL CORPORATION

File: F-9468  
(9677) (L)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York 10017, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

Roger Allen Morrison y Samuel Allen Tabak

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.555)

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la Invención

La presente invención se relaciona con el uso de una composición catalizadora que contiene zeolita de aluminosilicato cristalino específica, altamente diluída, en un proceso de isomerización de fase vapor, estando dicha zeolita ca-  
5 racterizada por una relación molar sílice/alúmina de al menos 12 y un índice de constreñimiento, que luego se definirá, den-  
tro de la gama aproximada de 1 a 12, y estando presente en di-  
cha composición catalizadora en una proporción de aproximada-  
10 mente 0,1 a aproximadamente 5 por ciento en peso, en base al peso total de la composición catalizadora.

Descripción de la Técnica anterior

La re-organización catalítica de grupos alquilo pre-  
15 sentes en los hidrocarburos alquilaromáticos para proveer uno o más productos apropiados para ser usados en las industrias química y petrolera, se había efectuado hasta ahora con una am-  
plia variedad de catalizadores. Se han utilizado haluros acídi-  
cos como el cloruro de aluminio, el bromuro de aluminio, mez-  
clas de trifluoruro de boro-fluoruro de hidrógeno, etc. en la  
20 re-organización de alquilbencenos para proveer productos in-  
termedios valiosos que fueran de utilidad en la síntesis del caucho, materiales plásticos, fibras y tinturas. Otros catali-  
zadores utilizados incluyen los catalizadores sólidos de sílice  
del tipo de craqueo, tales como los catalizadores de sílice-alú-  
25

mina y arcillas y platino depositado sobre sílice-alúmina. Aunque diversos catalizadores poseen una o más características deseadas, una gran parte de los catalizadores empleados hasta ahora tienen varias desventajas. Por ejemplo, los haluros acídicos, tales como el cloruro de aluminio, son parcialmente solubles en el material de alimentación y se pierden fácilmente de la zona de catalizador. Los catalizadores de este tipo también son ineconómicos a causa de su extrema corrosividad y por el hecho que requieren ser recuperados de los productos efluentes.

Otros catalizadores de tipo heterogéneo, como el sílice-alúmina, platino sobre alúmina, etc., no poseen suficiente acidez como para proveer una conversión efectiva y necesitan el uso de temperaturas relativamente altas, por encima del orden de 427 a 510°C (800°F a 950°F). Las temperaturas altas conducen frecuentemente a la formación de coque lo cual disminuye el rendimiento del producto deseado y necesita frecuente regeneración del catalizador para eliminar el coque. Esto resulta en la reducción del tiempo en corriente y conduce al alto consumo de catalizador debido a la pérdida de la actividad del mismo. Los catalizadores heterogéneos, como los aluminosilicatos cristalinos, tanto naturales como sintéticos, poseen acidez suficiente pero tienen la desventaja de ser poco selectivos y de envejecer, como lo evidencia la formación de "coque" y en las cantidades excesivas de producto desproporcionado que se forman en las reacciones.

ciones de isomerización.

Un proceso en la técnica de isomerización del xileno es el Octafining, discutido extensamente en la literatura sobre el tema ejemplificada por:

- 5 1. Pitts, P.M., Connor, J.E., Leun, L.N., Ind.Eng. Chem. 47, 770 (1955).
2. Fowle, M.J., Bent, R.D. Milner, B.E., presentado en el Cuarto Congreso Mundial de Petróleo, Roma, Italia, Junio 1955.
- 10 3. Ciapetta, F.G., patente norteamericana N°2.550.531 (1951).
4. Ciapetta, F.G., y Buck, W. H., patente norteamericana N° 2.589.189.
- 15 5. Proceso Octafining, número sobre Procesos, Petroleum Refinery, 1er. volúmen, 38 (1959), N° 11, Nov., pág. 278.

El catalizador que se usa en este proceso es el platino sobre sílice-alúmina.

20 En la patente norteamericana N° 3.856.872 se describe un catalizador mejorado para ser usado en plantas de Octafining del tipo de la zeolita ZSM-5, con el cual el proceso opera a altas velocidades espaciales. La composición catalizadora que se describe aquí comprende aproximadamente 65% en peso de zeolita a alrededor de 10 por ciento en peso de zeolita.

25 Aún en este proceso mejorado, hay una pérdida de

xileno debido al desproporcionamiento de xilenos y a la transalquilación de xilenos con etilbenceno. Un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica de elementos se incorpora al catalizador que contiene ZSM-5 primariamente como un componente de hidrogenación que en la presencia de hidrógeno inhibirá la formación de coque y reducirá el envejecimiento.

La patente norteamericana 3.856.873 describe la isomerización en fase vapor de hidrocarburos alquilaromáticos en ausencia de hidrógeno agregado y sobre una composición catalizadora que contiene 65 por ciento en peso de una zeolita del "tipo ZSM-5".

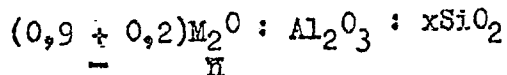
#### Resumen de la Invención

La presente invención se relaciona con el uso de una composición catalizadora mejorada en la isomerización de fase vapor de una carga de hidrocarburo aromático monocíclico sustituido con metilo. La reacción de isomerización es llevada a cabo en presencia de una composición catalizadora que contiene una zeolita de aluminosilicato cristalino caracterizada por una relación molar sílice-alúmina de más de 12 y un índice de constreñimiento de 1 a alrededor de 12, y un diluyente, como por ejemplo alúmina. La zeolita de la composición catalizadora puede contener, como reemplazo para al menos una parte de los cationes originales, cationes de un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica de elementos, por ejemplo níquel, platino, hierro y/o cobalto, y/o hidrógeno o cationes precursores de hidrógeno. Además, la temperatura

tura de reacción debe ser al menos de 427°C (800°F).

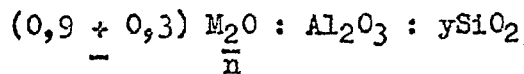
Las zeolitas de aluminosilicato cristalino utilizadas en la composición catalizadora del proceso de la presente invención generalmente son denominadas como del tipo ZSM-5, o de comportamiento similar al de ZSM-5 y están, por ejemplo, representadas por las fórmulas generales, expresadas en términos de relaciones molares de óxidos en el estado anhidro, que siguen:

ZSM-5



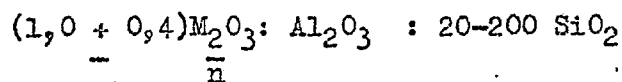
10 donde M es un catión, preponderantemente un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica y/o hidrógeno, n es la valencia de M y x es al menos 5,

ZSM-11



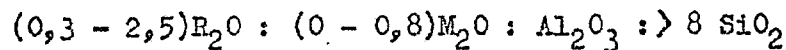
15 donde M es un catión, preponderantemente un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica y/o hidrógeno, n es la valencia de M e y es de 20 a 90.

ZSM-12



20 donde M es un catión, preponderantemente un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica y/o hidrógeno y n es la valencia de M,

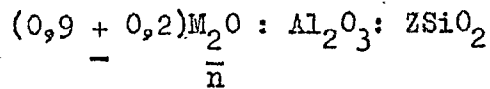
ZSM-35 y ZSM-38



25

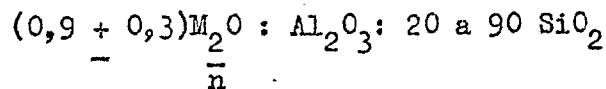


2 a 5 átomos de carbono, y x es por lo menos 5. Se prefiere particularmente una zeolita que tenga la fórmula siguiente en el estado anhidro:

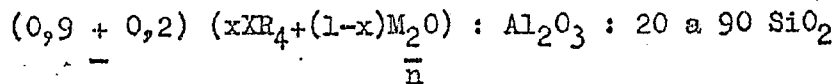


donde Z es desde más de 30 a aproximadamente 350 o más.

La zeolita ZSM-11 se describe en la patente norteamericana 3.709.979 emitida el 9 de enero de 1973, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia. En la forma tal como sintetizada, la zeolita ZSM-11 para uso en la composición catalizadora útil en la presente invención tiene la siguiente fórmula, en términos de relaciones molares de óxidos en el estado anhidro:



donde M es una mezcla de al menos uno de los cationes cuaternarios de un elemento del grupo V-A de la Tabla Periódica y cationes de metal alcalino, especialmente sodio. Los cationes originales pueden estar presente de modo que la cantidad de cationes de metal cuaternario esté entre 10 y 90 por ciento de la cantidad total de los cationes originales. Así, la zeolita puede expresarse por medio de la siguiente fórmula en términos de relaciones molares de óxidos:

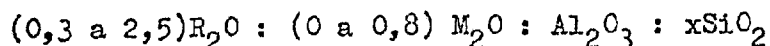


donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene entre 1 y 7 átomos

de carbono, M es un catión de metal alcalino, X es un elemento del grupo V-A, especialmente un metal, y x está comprendido entre 0,1 y 0,9.

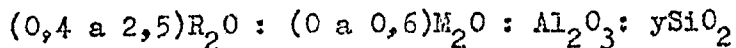
5 La zeolita ZSM-12 se describe en la patente norteamericana 3.832.449 emitida el 27 de agosto de 1974, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia.

10 La zeolita ZSM-35 se describe en la patente norteamericana 4.016.245 cuyo contenido se incorpora aquí como referencia. Esta zeolita puede identificarse, en términos de relaciones molares de óxidos y en el estado anhidro, como sigue:



15 donde R es un catión orgánico que contiene nitrógeno, M es un catión de metal alcalino y x es mayor que 8, y está caracterizada por una modalidad especificada de difracción de polvos de rayos X.

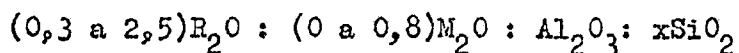
En una forma sintetizada preferida, la zeolita ZSM-35 tiene la siguiente fórmula, en términos de relaciones molares de óxidos y en el estado anhidro:



20 donde R es un catión orgánico que contiene nitrógeno derivado de etilenodiamina, pirrolidina, butanodiamina o un compuesto N-metilpiridino, como hidróxido, sulfato, nitrato o haluro (por ejemplo bromuro, cloruro, o ioduro), M es un metal alcalino, especialmente sodio, e y es desde más de 8 hasta alrededor de 50.

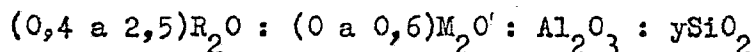
25 La zeolita ZSM-38 se describe en la patente norteamericana

4.046.859, que se incorpora aquí como referencia. Esta zeolita puede identificarse por la siguiente fórmula en términos de relaciones molares de óxidos y en el estado anhidro:



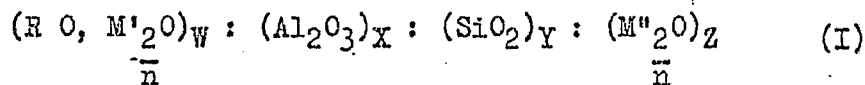
5 donde R es un catión orgánico que contiene nitrógeno, x es mayor que 8 y M es un catión de metal alcalino, y está caracterizada por una modalidad especificada de difracción de polvos de rayos X.

10 En una forma sintetizada preferida, la zeolita ZSM-38 tiene la siguiente fórmula, en términos de relaciones molares de óxidos y en el estado anhidro:



15 donde R es un catión orgánico que contiene nitrógeno derivado de un compuesto de 2-(hidroxialquil)trialquilamonio, donde alquil es metil, etil o su combinación, M es un metal alcalino, especialmente sodio, e y es desde más de 8 hasta alrededor de 50.

20 Otra zeolita caracterizada como las anteriores y por lo tanto útil como componente catalizador en el presente proceso, puede identificarse con la fórmula siguiente, en términos de relaciones molares de óxidos y en el estado anhidro:



25 donde W/X es desde más de 0,5 a menos de 3, Y/X es mayor que 20 y Z/X es desde más de cero hasta menos de aproximadamente 100, R es un catión que contiene nitrógeno y n es la valencia de M' o M''.

La función R puede incluir aminas primarias que contengan 2 a 10 átomos de carbono y cationes de amonio, preferentemente el catión de tetralquilamonio en el cual el alquilo contiene de 2 a 5 átomos de carbono. La función M' es un metal del grupo IA de la Tabla Periódica, amonio, hidrógeno o sus mezclas. La función "M" es un metal, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en metales de tierras raras ( es decir, metales que tienen números atómicos de 57 a 71), cromo, vanadio, molibdeno, indio, boro, mercurio, telurio, plata y uno de los metales del grupo del platino, incluyendo este último grupo platino, paladio y rutenio. Esta zeolita, que posee una estructura cristalina definida distintiva cuya modalidad de difracción de rayos X muestra sustancialmente las líneas significativas que se establecen en la patente norteamericana 3.702.886 para la zeolita ZSM-5.

Los cationes de metal alcalino originales de las zeolitas arriba mencionadas para uso con la presente invención pueden reemplazarse, según técnicas bien conocidas, por lo menos en parte, por intercambio iónico con hidrógeno o con cationes precursores de hidrógeno y iones metálicos del grupo VIII de la Tabla Periódica, por ejemplo níquel, platino, hierro y/o cobalto.

Aunque las zeolitas que aquí se describen tienen contenidos de alúmina inusualmente bajos, es decir relaciones de sílice a alúmina altas, son muy activas aún cuando la relación

sílice a alúmina excede de 30. La actividad es sorprendente ya que la actividad catalítica generalmente se atribuye a los átomos estructurales de aluminio y a los cationes asociados con estos átomos de aluminio. Estos catalizadores mantienen su cristalinidad durante largos períodos a pesar de la presencia de vapor a alta temperatura la cual induce a la ruptura irreversible de la estructura de otras zeolitas, por ejemplo del tipo X y A. Más aún, los depósitos carbonosos, cuando se forman, pueden eliminarse por quemado a temperaturas más altas que las usuales para regenerar la actividad. En muchos medios, las zeolitas de esta clase exhiben una capacidad de formación de coque muy baja, lo cual lleva a tiempos muy prolongados en corriente entre regeneraciones por quemado.

Una característica importante de la estructura cristalina de las zeolitas para ser usadas en la presente invención es que proveen acceso constreñido al espacio libre intracristalino y egreso desde el mismo en virtud de que tienen una dimensión de poros mayor que alrededor de 5 Angstroms y ventanas de poro de aproximadamente el tamaño que sería provisto por anillos de 10 miembros de átomos de oxígeno. Por supuesto, debe entenderse que estos anillos son aquellos formados por la disposición regular de los tetraedros que forman la estructura aniónica del aluminosilicato cristalino, estando los propios átomos de oxígeno ligados a los átomos de silicio o aluminio en los centros de los tetraedros. Brevemente, los catalizadores del ti

po preferido útiles para la presente invención poseen, en combinación: una relación de sílice a alúmina de al menos aproximadamente 12; y una estructura que provee acceso constreñido al espacio libre cristalino.

5                   La relación sílice a alúmina mencionada puede determinarse por análisis convencional. Esta relación quiere representar, lo más proximalmente posible, la relación en la estructura aniónica rígida del cristal de zeolita y excluir el aluminio contenido en el ligante o en forma catiónica y otra  
10 forma dentro de los canales. Aunque resultan útiles los catalizadores con una relación sílice a alúmina de al menos 12, se prefiere utilizar catalizadores con relaciones más altas, de al menos alrededor de 30.

15                   La presente invención provee un proceso de isomerización de fase vapor altamente efectivo con un catalizador cuya porción de zeolita de aluminosilicato cristalino, como se sugirió anteriormente, tiene un tamaño de poros más pequeño que aquellos aluminosilicatos cristalinos utilizados previamente para el mencionado propósito.

20                   El tipo de zeolitas útiles en esta invención absorben libremente hexano normal y tienen una dimensión de poros mayor que aproximadamente 5 Angstroms, o, si tienen forma de poros elíptica, por lo menos el tamaño de los poros de la zeolita ZSM-5. Además, la estructura debe proveer acceso constreñido a  
25 moléculas más grandes. A veces es posible juzgar, a partir de

una estructura cristalina conocida, si existe dicho acceso constreñido. Por ejemplo, si las únicas ventanas de poro de un cristal están formadas por anillos de 8 miembros de átomos de oxígeno, se excluye la posibilidad de acceso a moléculas de sección transversal más grande que el hexano normal, y por lo tanto la zeolita no es del tipo deseado. Se prefieren las ventanas de anillos de 10 miembros, aunque, en algunos casos, el plegamiento o bloqueo de poros excesivos pueden tornar ineficaces estos catalizadores. Los anillos de doce miembros no parecen generalmente ofrecer el constreñimiento suficiente para producir las conversiones ventajosas. También, pueden concebirse estructuras que pueden ser operativas debido al bloqueo de poros u otra causa.

En vez de tratar de juzgar si un catalizador posee o no el acceso constreñido necesario a partir de la estructura cristalina, puede efectuarse una determinación simple del "índice de constreñimiento" pasando continuamente una mezcla de igual peso de hexano normal y 3-metilpentano sobre una muestra pequeña, de aproximadamente 1 gramo o menos, de catalizador a presión atmosférica de acuerdo con el siguiente procedimiento. Una muestra del catalizador, en forma de pellets o extrudado, se muele a un tamaño de partículas como el de la arena gruesa y se coloca en un tubo de vidrio. Antes del ensayo, el catalizador se trata con una corriente de aire a 538°C (1000°F) durante al menos 15 minutos. El catalizador se lava entonces con helio y se ajusta la temperatura entre 288° y 510°C (550 F y 950 F) para dar una

conversión total de entre 10 y 60%. La mezcla de hidrocarburos se pasa a una velocidad espacial horaria líquida de 1 (es decir, 1 volumen de hidrocarburo líquido por volumen de catalizador por hora) sobre el catalizador con una dilución de helio para dar una relación molar helio a hidrocarburos totales de 4:1. Después de 20 minutos en corriente, se toma una muestra del efluente y se analiza, preferentemente por cromatografía gaseosa, para determinar la fracción que permanece sin cambiar para cada uno de los dos hidrocarburos.

El "índice de constreñimiento" se calcula como sigue:

$$\text{Índice de constreñimiento} = \frac{\log_{10}(\text{fracción de n-hexano restante})}{\log_{10}(\text{fracción de 3-metilpentano restante})}$$

El índice de constreñimiento se aproxima a la relación de las constantes de proporción de craqueo para los dos hidrocarburos. Los catalizadores apropiados para la presente invención son aquellos que tienen un índice de constreñimiento en la gama aproximada de 1 a 12. Los valores de índice de constreñimiento (IC) para algunos catalizadores típicos, incluyendo aquellos útiles aquí, son:

	<u>Aluminosilicato cristalino</u>	<u>IC</u>
	ZSM-5	8,3
	ZSM-11	8,7
	ZSM-12	2
	ZSM-35	2
	ZSM-38	2

<u>Aluminosilicato cristalino</u>	<u>IC</u>
Beta	0,6
ZSM-4	0,5
H-Zeolon	0,5
5 REY	0,4
Erionita	38

Debe notarse que los valores de índice constreñimiento anteriores caracterizan típicamente a las zeolitas especificadas, pero que éstos son el resultado acumulativo de diversas variables utilizadas en su cálculo y determinación. Así, para una zeolita dada, con dependencia de la temperatura empleada dentro de la gama mencionada de 288° a 510°C (550°F a 950°F), con la conversión acompañante entre 10% y 60%, el índice de constreñimiento puede variar dentro de la gama indicada aproximada de 1 a 12. Asimismo, otras variables como el tamaño cristalino de la zeolita, la presencia de contaminantes posiblemente atrapados y de ligantes combinados íntimamente con la zeolita pueden afectar el índice de constreñimiento. Por lo tanto, los expertos en la técnica deben entender que el índice de constreñimiento, como se lo utiliza aquí, mientras que aporta medios altamente útiles para caracterizar las zeolitas de interés es aproximada, teniendo en cuenta la forma en que se determina, con la probabilidad, en algunos casos, se acumulen extremos variables. No obstante, en todos los casos, a una temperatura dentro de la gama especificada anteriormente de 288° a 510°C (550 a 950 F), el índice de constreñimiento

imiento tendrá un valor para cualquier zeolita dada de interés aquí, dentro de la gama aproximada de 1 a 12.

5 Las zeolitas específicas descritas, cuando se preparan en la presencia de cationes orgánicos, son inactivas catalíticamente, posiblemente a causa de que el espacio intracristalino libre está ocupado por cationes orgánicos de la solución en formación. Pueden activarse por calentamiento, por ejemplo, en una atmósfera inerte a 538°C (1000°F) durante una hora, seguido por intercambio básico con sales de amonio y por calcinación a 10 538°C (1000°F) en aire. La presencia de cationes orgánicos en la solución formada puede no ser absolutamente esencial para la formación de este tipo de zeolita; no obstante, la presencia de estos cationes parece favorecer la formación de este tipo especial de zeolita. Más generalmente, es deseable activar este catalizador tipo por intercambio básico con sales de amonio seguido por 15 calcinación en aire a aproximadamente 538°C (1000°F) durante un período comprendido entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 24 horas.

20 Las zeolitas naturales pueden convertirse a veces en este catalizador de zeolita tipo por medio de diversos procedimientos de activación y otros tratamientos como el intercambio básico, la vaporización, extracción y calcinación de alúmina, en combinaciones. Los minerales naturales que pueden tratarse así incluyen la ferrierita, la brewsterita, stilbita, dachiardita, 25 epistilbita, heulandita y clinoptilolita. Los aluminosilicatos

cristalinos son ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35, y ZSM-38, siendo preferida particularmente la ZSM-5.

5 En un aspecto preferida de esta invención, los ca-  
talizadores seleccionados son aquellos con una densidad de es-  
estructura cristalina, en la forma de hidrógeno seco, de no sus-  
tancialmente debajo de aproximadamente 1,6 gramos por centímetro  
cúbico. Se ha hallado que las zeolitas que satisfacen estos tres  
criteriores son las más deseadas para el proceso presente. Por  
lo tanto, los catalizadores preferidos de esta invención son  
10 aquellos que tienen un índice de constreñimiento como el defini-  
do anteriormente de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 12,  
una relación de sílice a alúmina de al menos 12 y una densidad  
de cristal secado de no menos de aproximadamente 1,6 gramos por  
centímetro cúbico. La densidad seca para estructuras conocidas  
15 puede calcularse a partir del número de átomos de silicio más  
átomos de aluminio por 1000 Angstroms cúbicos, como se da por  
ejemplo en la página 19 del artículo sobre Estructura Zeolítica  
de W. M. Meir. Este trabajo, cuyo contenido completo se incorpora  
aquí como referencia, está incluido en los "Proceedings of the  
20 Conference on Molecular Sieves" (Transacciones de la Conferen-  
cia sobre Tamices Moleculares), Londres, Abril 1967, publicado  
por la Sociedad de Industria Química, Londres, 1968. Cuando una  
estructura cristalina es desconocida, la densidad de la estruc-  
tura cristalina puede determinarse por técnicas picnométricas  
25 clásicas. Por ejemplo, puede determinarse sumergiendo la forma

5 de hidrógeno seco de la zeolita en un solvente orgánico el cual no es absorbido por el cristal. Es posible que la actividad y estabilidad sostenidas inusuales de esta clase de zeolita esté asociada con su alta densidad de estructura aniónica cristalina de no menos de 1,6 gramos por centímetro cúbico. Esta densidad alta por cierto debe asociarse con la cantidad relativamente pequeña de espacio libre dentro del cristal, lo cual se puede esperar que resulte en estructuras más estables. No obstante, este espacio libre, es importante como el lugar de actividad catalítica.

10

Las densidades de estructura cristalina de algunas zeolitas típicas son:

	<u>Zeolita</u>	<u>Volumen de hueco</u>	<u>Densidad de la estructura</u>
	Ferrierita	0,28 cc/cc	1,76 g/cc
15	Mordenita	0,28	1,7
	ZSM-5, -11	0,29	1,79
	Dachiardita	0,32	1,72
	L	0,32	1,61
	Clinoptilolita	0,34	1,71
20	Laumontita	0,34	1,77
	ZSM-4	0,38	1,65
	Heulandita	0,39	1,69
	P	0,41	1,57
	Offretita	0,40	1,55
25	Levynita	0,40	1,54

<u>Zeolita</u>	<u>Volumen de hueco</u>	<u>Densidad de la estructura</u>
Erionita	0,35 cc/cc	1,51 g/cc
Gmelinita	0,44	1,46
Chabazita	0,47	1,45
5 A	0,5	1,3
Y	0,48	1,27

Los miembros del anterior grupo de zeolitas para uso en la composición catalizadora de la presente invención poseen estructuras cristalinas definidas distintivas según se ve en las patentes norteamericanas incorporadas aquí como referencia.

Las zeolitas ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 y ZSM-38 para uso en el procedimiento de esta invención se preparan como se indica en sus respectivas patentes, incorporadas anteriormente para referencia.

La zeolita definida por la fórmula (I) puede prepararse utilizando materiales que suministran los componentes apropiados de la zeolita. Dichos componentes incluyen aluminato de sodio, alúmina, silicato de sodio, hidrosol de sílice, gel de sílice, ácido silícico, hidróxido de sodio y un compuesto de tetrapropilamonio, por ejemplo, hidróxido de tetrapropilamonio. Debe entenderse que cada componente utilizado en la mezcla de reacción para preparar la zeolita puede estar suministrado por uno o más reactivos iniciales y éstos pueden mezclarse en cualquier orden. Por ejemplo, el sodio puede ser provisto por una solución

acuosa de hidróxido de sodio, o por una solución acuosa de silicato de sodio; el catión de tetrapropilamonio puede ser provisto por la sal de bromuro. La mezcla de reacción puede prepararse en tandas o continuamente. El tamaño de cristales y el tiempo de cristalización de la composición variará según la naturaleza de la mezcla de reacción empleada. Se entenderá también que en relaciones de sílice a alúmina muy altas, que pueden oscilar para esta zeolita desde más de 35 hasta alrededor de 3.000 o más, y preferiblemente desde alrededor de 70 hasta alrededor de 500, puede no ser necesario agregar una fuente de alúmina a la mezcla de reacción ya que las cantidades residuales en otros reactivos puede resultar suficiente.

La zeolita identificada por la fórmula (I) puede prepararse a partir de una mezcla de reacción con una composición, en términos de relaciones molares de óxidos o en moles de óxidos, que caiga dentro de las gamas siguientes:

	<u>Amplia</u>	<u>Preferida</u>	<u>La más preferida</u>
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	0,07-1,0	0,1-0,8	0,2-0,75
$\text{R}_4\text{N}^+ / (\text{R}_4\text{N}^+ + \text{Na}^+)$	0,2-0,95	0,3-0,9	0,4-0,9
$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	10-300	10-300	10-300
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	50-3000	70-1000	70-500

Otros óxidos metálicos

(% de óxidos totales)  $1 \times 10^{-6}$ -1,0  $1 \times 10^{-5}$ -0,1  $1 \times 10^{-5}$ -0,01

donde R es como se lo ha definido anteriormente.

Las condiciones de reacción típicas para la prepara

ción de la zeolita identificada por la fórmula (I) consisten en el calentamiento de la mezcla de reacción mencionada a una temperatura desde aproximadamente 93°C (200°F) a aproximadamente 177°C (350°F) durante un lapso de tiempo desde aproximadamente seis horas hasta 120 días. Una gama de temperatura más preferida es desde aproximadamente 100°C (212°F) a aproximadamente 177°C (350°F) con un lapso de tiempo a una temperatura en la gama mencionada de aproximadamente 12 horas a 8 días. La digestión de partículas de gel es llevada a cabo hasta que se forman los cristales. El producto sólido es separado del medio de reacción, enfriando el total a temperatura ambiente, filtrando y lavando en agua. El producto se seca, por ejemplo a 110°C (230°F), durante aproximadamente 8 a 24 horas. Por supuesto, pueden emplearse condiciones menos severas si se desea, por ejemplo temperatura ambiente bajo vacío.

Para el proceso de isomerización de esta invención el catalizador de zeolita apropiado se emplea en combinación con un material de soporte o ligante que actúa como diluyente, como por ejemplo un soporte de óxido inorgánico poroso o un ligante de arcilla. Ejemplos no limitativos de tales materiales incluyen alúmina, circonita, sílice, magnesia, toria, titania, boria y sus combinaciones, generalmente en la forma de gels de óxido inorgánico secados y precipitados gelatinosos. Los materiales de arcilla apropiados incluyen por ejemplo, la bentonita y kieselguhr. La proporción relativa de zeolita de aluminosilicato cristalino

de la composición total de catalizador y ligante o soporte puede variar con el contenido de zeolita el cual oscila de entre alrededor de 0,1 a no más que aproximadamente el 5% en peso, y más usualmente en la gama de aproximadamente 0,5 a alrededor de 1,5  
5 por ciento en peso de la composición.

Las condiciones operativas empleadas en el procedimiento de la presente invención son importantes, Dichas condiciones, como la temperatura, la presión, la velocidad espacial, la relación molar de los reactivos, la relación molar hidrógeno  
10 a hidrocarburo, y la presencia de cualesquiera diluyentes de material de carga tendrán efectos importantes en el procedimiento.

El procedimiento de esta invención es llevado a cabo de modo que la isomerización del hidrocarburo aromático monocíclico sustituido con metilo se efectúa en la fase de vapor  
15 por contacto en una zona de reacción, como por ejemplo, un lecho fijo, con catalizador bajo condiciones efectivas de isomerización, estando dicho catalizador caracterizado por contener no más de aproximadamente 5 por ciento en peso de la zeolita definida anteriormente la cual puede o no haber sido intercambiada con hidrógeno o un precursor de hidrógeno y/o un metal del Grupo VIII.  
20 Este proceso puede llevarse a cabo en operación de lecho fluido o fijo obteniéndose los beneficios correspondientes a cada operación.

El presente proceso de isomerización debe llevarse  
25 a cabo a una temperatura entre aproximadamente 427°C (800°F) y

alrededor de 538°C (1000°F) y a presiones que oscilan entre 1,40 kg/cm<sup>2</sup> (20 p.s.i.g.) y aproximadamente 35,15 kg/cm<sup>2</sup> (500 p.s.i.g.). Las velocidades espaciales horarias en peso (VEHP) basadas en el peso del catalizador total pueden mantenerse en desde alrededor de 0,5 hr<sup>-1</sup> a aproximadamente 20 hr<sup>-1</sup>, y la relación molar hidrógeno/hidrocarburo debe mantenerse en entre aproximadamente 1 y 10. Dentro de estos límites las condiciones de temperatura y presión variarán considerablemente con dependencia de las consideraciones de equilibrio y tipo de material de carga. Las condiciones óptimas son aquellas en las cuales se obtiene el rendimiento máximo de los productos isoméricos deseados y de aquí que las condiciones de temperatura y presión variarán dentro de una gama de niveles de conversión elegidos para proveer la más alta selectividad y el máximo rendimiento.

Los materiales de carga iniciales a ser empleados en el presente proceso son preferentemente hidrocarburos aromáticos de un solo anillo que contienen un mínimo de dos y un máximo de cuatro sustituyentes del grupo metilo en el anillo. Estos materiales de carga pueden ilustrarse por medio de la siguiente fórmula estructural:



donde R es metilo y n es un entero de 2 a 4.

Los compuestos específicos que caen dentro de la

fórmula estructural anterior incluyen para-xileno, meta-xileno, orto-xileno, mesitileno (1, 3, 5-trimetilbenceno), dureno (1, 2, 4, 5-tetrametilbenceno), hemimelliteno (1, 2, 3-trimetilbenceno), pseudocumeno (1, 2, 4-trimetilbenceno), prehniteno (1, 2, 3, 4-tetrametilbenceno) e isodureno (1, 2, 3, 5-tetrametilbenceno).

De la lista anterior de materiales de carga específicos que pueden ser utilizados, se prefieren especialmente los isómeros de xileno y el pseudocumeno.

Como es de práctica corriente, y en vista de la técnica anterior, la isomerización en fase de vapor de materiales de carga de hidrocarburos aromáticos sustituidos con metilo con una composición catalizadora que contiene una zeolita como la que aquí se describe, utiliza una composición catalítica donde la cantidad de zeolita activa oscila entre 10 y alrededor de 65 por ciento en peso de la composición catalizadora total. El empleo de dichas composiciones catalizadoras, a temperaturas comprendidas dentro de la gama de 315° - 371°C (600-700°F), permite las siguientes características de reacción:

- 1) La conversión del etilbenceno ocurre sobre la función ácida del catalizador resultando primeramente en el desproporcionamiento a benceno y dietil benceno,
- 2) la isomerización del xileno ocurre sobre la función ácida,
- 3) los xilenos se pierden sobre la función ácida por medio de el desproporcionamiento a tolueno y C<sub>9</sub> metilbencenos,

- 4) las parafinas no pueden procesarse porque los fragmentos craqueados alquilarán los xilenos lo cual aumenta la pérdida de xileno, y
- 5) los xilenos se pierden sobre la función ácida por medio de la alquilación con grupos etílicos provenientes de la conversión de etilbenceno.

El presente procedimiento mejorado utiliza (1) una composición catalizadora que contiene menos de alrededor del 5 por ciento en peso de zeolita activa, con o sin metales como el platino y el níquel, estando el remanente constituido por un diluyente como la alúmina, con o sin metales como el platino o el níquel y (2) una temperatura de reacción de desde más de aproximadamente 427°C (800°F) hasta alrededor de 538°C (1000°F). A estas temperaturas y con la presente composición catalizadora diluida, el etilbenceno reacciona primero por medio de la dealquilación a benceno y etano más bien que por medio del desproporcionamiento a benceno y dietil benceno y por consiguiente es desactivado fuertemente de la función ácida del catalizador. Como la conversión del etilbenceno es menos dependiente de la función ácida, puede usarse un catalizador de zeolita altamente diluido para llevar a cabo la relativamente fácil isomerización de xileno, y se reduce la cantidad de xilenos desproporcionados. La reducción de pérdidas de xileno es importante debido a que alrededor del 75% de la corriente de xileno es reciclada resultando en una pérdida de xileno final de 6-10% en peso.

Como la mayor parte del etilbenceno pasa a benceno en vez de pasar a benceno + dietil benceno, la calidad del producto resultante del nuevo proceso es mejor que el de la técnica anterior. Más aún, debido a que el nuevo proceso utiliza menos que 5% de zeolita activa en su catalizador comparado con hasta 65% de zeolita activa en la práctica corriente, puede esperarse una disminución en el costo del catalizador.

El presente proceso mejorado también permite mayor flexibilidad con respecto al material de carga. Como la conversión del etilbenceno es relativamente independiente de la isomerización, pueden procesarse materiales de carga con alto contenido de etilbenceno, lo cual significa que los materiales de carga provenientes de los craqueadores térmicos (alrededor de 30 por ciento en peso de etilbenceno) pueden ser utilizados, así como los materiales convencionales provenientes de los reformadores. Además, se ve favorecida la desalquilación de los grupos alquilo  $C^+_2$  ya que la temperatura es mayor que aproximadamente  $427^\circ C$  ( $800^\circ F$ ). Como resultado, las parafinas en el material de carga no alquilará los anillos aromáticos, eliminando la pérdida de xileno por medio de este mecanismo. Así, este nuevo procedimiento puede procesar parafinas en la carga craqueándolas a parafinas más livianas eliminando la necesidad de la extracción Udex. Finalmente, puede esperarse que una parte de estos fragmentos craqueados se recombinen para formar nuevos anillos aromáticos lo cual resulta en un aumento neto de anillos aromáticos. En parti

cular, esto resultará cierto para el caso en el cual la zeolita activa es diluída con una alúmina de tipo reformadora con la función del metal apropiado (por ejemplo platino sobre alúmina).

5 Por lo tanto, se propone y se demuestra aquí que manteniendo la temperatura de reacción en un mínimo de 427°C (800°F) y diluyendo el catalizador de zeolita activa a no más del 5 por ciento en peso con un diluyente como la alúmina, el equilibrio mejorado entre la actividad de hidrogenación y la actividad ácida de la zeolita activa permite una cantidad de beneficios notorios. Esos beneficios incluyen, por ejemplo, los si-  
10 guientes:

- (1) uso de una zeolita activa altamente diluída (<5%) que puede ser sometida a vapor o a intercambio básico para controlar la acidez,
- 15 (2) desacoplamiento de la conversión de etilbenceno con respecto a la isomerización del xileno,
- (3) conversión de materiales de carga de etilbenceno de más del 30 por ciento en peso,
- (4) menos pérdidas de xileno debidas al desproporcionamiento,  
20 to,
- (5) conversión de materiales de carga parafínicos eliminando la necesidad de extracciones Udex,
- (6) hacer benceno a partir de etilbenceno en vez de sustancias aromáticas de benceno +C<sub>10</sub>,
- 25 (7) hacer anillos aromáticos a partir de fragmentos parafínicos,

- (8) disminuir las relaciones de reciclado a causa de la alta conversión de etilbenceno por pasada, y
- (9) el producto puede variarse por control del porcentaje de zeolita activa en la formulación catalizadora.

5 Los ejemplos específicos que continúan servirán para ilustrar el procedimiento de la presente invención, sin limitarlo indebidamente.

Ejemplo 1

10 Se preparó una composición catalizadora de acuerdo con lo aquí descrito que contenía 0,5 por ciento en peso de zeolita ZSM-5, conteniendo dicha zeolita 0,1 por ciento en peso de platino y teniendo una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 70 y un índice de constreñimiento (IC) de aproximadamente 8,3, y 99,5 por ciento en peso de alúmina. Se llevó a cabo un experimento de isomerización utilizando material de carga comprendido por 10,4 por

15 ciento en peso de etilbenceno, 0,1 por ciento en peso de n-C<sub>9</sub> y 89,5 por ciento en peso de xilenos. Los xilenos eran una mezcla de 73,3 por ciento en peso de m-xileno, 17,8 por ciento en peso de o-xileno y 8,9 por ciento en peso de p-xileno. El material de carga se pasó por la composición catalizadora a una temperatura de

20 482°C (900°F), una presión de 14,06 kg/cm<sup>2</sup> (200 p.s.i.g.), una velocidad espacial horaria en peso de 1,5 hr<sup>-1</sup> y una relación molar de hidrógeno/hidrocarburo de 5. El análisis del producto luego de dos horas indicó una conversión del 22,6 por ciento en peso

25 de etilbenceno y una composición de productos de xileno de 60,16

por ciento en peso de m-xileno, 20,51 por ciento en peso de p-xileno y 19,33 por ciento de o-xileno. El análisis de producto de este ejemplo aparece en la Tabla 3, que se incluye más adelante.

Ejemplo 2

5 Una cantidad de la misma composición catalizadora del experimento del Ejemplo 1 se utilizó en otro experimento de isomerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la velocidad espacial horaria en peso se mantuvo en 0,75 hr<sup>-1</sup> durante 22 horas en corriente. Luego de 22 horas, el  
10 análisis de producto indicó una conversión del 36,83 por ciento en peso de etilbenceno y una composición de producto de xileno de 56,50 por ciento en peso de m-xileno, 22,89 por ciento en peso de p-xileno y 20,61 por ciento en peso de o-xileno. El análisis de producto de este ejemplo se indica en la Tabla 3.

15 Ejemplo 3

Se preparó una composición catalizadora según la presente invención que contenía 2,5 por ciento en peso de HZSM-5 vaporizada (teniendo la ZSM-5 una relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 70 y un IC de aproximadamente 8,3) y 97,5 por ciento de alúmina, dicha alúmina conteniendo 0,35 por ciento en peso de platino.  
20 Se llevó a cabo un experimento de isomerización como en el Ejemplo 1 excepto en que la VEHP se mantuvo en 10 hr<sup>-1</sup>. Después de 19 horas en corriente, el análisis de producto indicó una conversión de 70,96 por ciento en peso de etilbenceno y una composición de productos de xileno de 54,13 por ciento en peso de m-xileno, 23,30 por ciento en peso de p-xileno y 22,57 por ciento en  
25

peso de o-xileno. El análisis de producto de este ejemplo se indica en la Tabla 3.

Ejemplo 4

5 Se preparó una composición catalizadora según la presente invención que contenía 1,0 por ciento en peso de HZSM-5 (teniendo la ZSM-5 una relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 70 y un IC de aproximadamente 8,3) y 99,0 por ciento en peso de alúmina, conteniendo dicha alúmina 0,6 por ciento en peso de platino, Se llevó a cabo un experimento de isomerización como en el Ejemplo 10 1 excepto que la temperatura se mantuvo en  $454^\circ\text{C}$  ( $850^\circ\text{F}$ ) y la VEHP se mantuvo a  $4,4 \text{ hr}^{-1}$ . El material de carga para este Ejemplo contenía 29,3 por ciento en peso de etilbenceno, 63,2 por ciento en peso de xilenos y 7,5 por ciento en peso de n-C<sub>9</sub>. Después de 10 horas en corriente, el análisis de producto indicó una 15 versión de etilbenceno de 42,55 por ciento en peso, y una composición de productos de xileno de 53,71 por ciento en peso de m-xileno, 22,83 por ciento en peso de p-xileno y 23,45 por ciento en peso de o-xileno. El análisis de producto de este ejemplo aparece en la Tabla 3.

20

(Continúa TABLA 3)

25

T A B L A 3

E J E M P L O

Componentes del Producto	1	2	3	4
C2	0,60	1,09	2,10	2,96
C3	0,01	0,01	0,59	1,52
C4	-	-	0,29	1,45
C5	-	-	0,62	1,84
C6*	-	-	0,18	0,77
Benceno	1,61	2,66	5,13	8,83
C7*	-	-	0,02	0,03
Tolueno	0,27	0,44	1,05	0,53
C8*	0,01	0,01	0,23	0,32
Etilbenceno	8,05	6,57	3,02	16,83
m-Xileno	53,20	49,96	46,79	33,71
p-Xileno	18,14	20,25	20,14	14,33
o-Xileno	17,10	18,22	19,50	14,72
C9*	0,06	0,05	-	0,97
C9**	0,53	0,30	0,31	0,39
C10**	0,39	0,43	0,01	0,76
C11-12**	0,03	-	-	0,01
C13+	0,02	0,01	0,03	0,03
Pérdida de xileno, % en peso	1,06	1,07	3,07	0,44
Pérdida de anillos, % en peso	0,11	0,16	1,97	-0,73

\* = Parafinas

\*\* = Sustancias aromáticas

Ejemplo 5

A los efectos de comparación con la técnica previa, se preparó una composición catalizadora de acuerdo con la presente invención la cual contenía 65 por ciento en peso de zeolita ZSM-5, conteniendo dicha zeolita 0,8 por ciento en peso de níquel y teniendo una relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 70 y un IC de aproximadamente 8,3 y 35 por ciento en peso de alúmina. Se llevó a cabo un experimento de isomerización con un material de carga como el del Ejemplo 1. El material de carga se pasó por la composición catalizadora a una temperatura de  $427^\circ\text{C}$  ( $800^\circ\text{F}$ ), una presión de  $28,12 \text{ kg/cm}^2$  (400 p.s.i.g.), una VEHP de  $1,0 \text{ hr}^{-1}$  y una relación molar de hidrógeno/hidrocarburo de 4,1. El análisis de producto luego de 20,5 horas se indica en la Tabla 4.

(Continúa TABLA 4)

T A B L A 4

	<u>Componentes del Producto</u>	<u>Ejemplo 5</u>
	C <sub>2</sub>	1,62
5	C <sub>3</sub>	4,20
	C <sub>4</sub>	0,41
	C <sub>5</sub>	0,03
	C <sub>6</sub> *	0,00
	Benceno	4,18
10	C <sub>7</sub> *	0,01
	Tolueno	26,59
	C <sub>8</sub> *	0,19
	Etilbenceno	0,00
15	m-Xileno } p-Xileno }	31,42
	o-Xileno	9,51
	C <sub>9</sub> *	0,00
	C <sub>9</sub> **	19,09
	C <sub>10</sub> **	1,76
20	C <sub>11-12</sub> **	0,29
	C <sub>13</sub> †	0,35
	Pérdida de xileno, % en peso	59,07
	Pérdida de anillos, % en peso	3,79

\* = Parafinas

25 \*\* = Sustancias aromáticas

Una comparación de los resultados obtenidos del experimento de el Ejemplo 5 con los experimentos de los ejemplos 1-4 indica claramente la gran mejora obtenida con el procedimiento de la presente invención en comparación con la técnica previa. Con el catalizador de la técnica anterior usado en el Ejemplo 5, la pérdida de xileno fue del 59,07 por ciento en peso en comparación a una gama de solamente 0,44 a 3,07 por ciento en peso del proceso de la presente invención. La pérdida de anillos para el proceso llevado a cabo con el catalizador de la técnica anterior fue de 3,79 por ciento en peso en comparación a una gama de sólo -0,73 a 1,97 por ciento en peso para el presente proceso. Con el catalizador de la técnica anterior, los productos principales fueron el tolueno y las sustancias aromáticas  $C_9$  mientras que la isomerización de xilenos fue pequeña en comparación a su desproporcionamiento.

5

10

15

20

25

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5

1<sup>a</sup>.- Un procedimiento para efectuar la isomerización catalítica de un material de carga compuesto por hidrocarburos aromáticos monocíclicos sustituidos con metilo, que comprende poner en contacto dicho material de carga en la fase de vapor con hidrógeno a una presión comprendida entre aproximadamente 1,40 kg/cm<sup>2</sup> y alrededor de 35,15 kg/cm<sup>2</sup>, una relación molar hidrógeno/hidrocarburo comprendida entre aproximadamente 1 y alrededor de 10, y una velocidad espacial horaria en peso comprendida entre aproximadamente 0,5 hr<sup>-1</sup> y aproximadamente 20 hr<sup>-1</sup> en presencia de una composición catalizadora que tiene una zeolita de aluminosilicato cristalino que tiene una relación molar sílice/alúmina mayor que 12 y un índice de constreñimiento comprendido entre aproximadamente 1 y 12, caracterizado porque la cantidad de dicha zeolita en dicha composición catalizadora está comprendida entre aproximadamente 0,1 y alrededor de 5 por ciento en peso de dicha composición catalizadora y la temperatura de reacción está comprendida entre alrededor de 427°C y alrededor de 538°C.

10

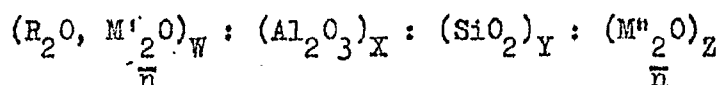
15

20

25

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque dicha zeolita es ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12,

ZSM-35, ZSM-38, o una zeolita identificada como sigue en términos de relaciones molares de óxidos en el estado anhidro:



5 donde W/X es desde más de 0,5 hasta menos de 3, Y/X es de más de 20 y Z/X es desde más de cero a menos de alrededor de 100, R es un catión que contiene nitrógeno y n es la valencia de M' ó M''.

10 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque dicha zeolita es ZSM-5.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha zeolita está combinada en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,5 y alrededor de 1,5 por ciento en peso en un diluyente ligante para la misma.

15 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 caracterizado porque dicho diluyente ligante es alúmina.

20 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque dicha zeolita está combinada en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,5 y 1,5 por ciento en peso en un diluyente ligante para la misma.

7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque dicho diluyente ligante es alúmina.

25 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha zeolita contiene cationes que son preponderantemente hidrógeno, precursor de hidrógeno, un metal

del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos, o una combinación de los mismos.

5 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque dicha zeolita contiene cationes que son preponderantemente hidrógeno, precursor de hidrógeno, un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos o una combinación de los mismos.

10 10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque dicha zeolita contiene cationes que son preponderantemente hidrógeno, precursor de hidrógeno, un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos o una combinación de los mismos.

15 11.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque dichos cationes metálicos del Grupo VIII son seleccionados del grupo que consiste de níquel, platino, hierro, cobalto y sus mezclas.

20 12.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque dichos cationes metálicos del Grupo VIII son seleccionados del grupo que consiste de níquel, platino, hierro, cobalto, y sus mezclas.

25 13.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque dichos cationes metálicos del Grupo VIII son seleccionados del grupo que consiste de níquel, platino, hierro, cobalto y sus mezclas.

14.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11,

caracterizado porque dichos cationes metálicos del Grupo VIII son níquel o platino.

5

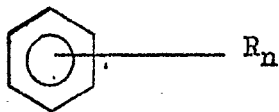
15<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12<sup>a</sup>, caracterizado porque dichos cationes metálicos del grupo VIII son níquel o platino.

16<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13<sup>a</sup>, caracterizado porque dichos cationes metálicos del grupo VIII son níquel o platino.

10

17<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 8<sup>a</sup>, 9<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup>, caracterizado porque el material de carga contiene materiales ilustrados por la fórmula:

15



donde R es metilo y n es un entero de 2 a 4.

18<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17<sup>a</sup>, caracterizado porque dicho material de carga contiene xilenos.

20

19<sup>a</sup>.- Un procedimiento para efectuar la isomerización catalítica de un material de carga compuesto por hidrocarburos aromáticos monocíclicos sustituidos con metilo.

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

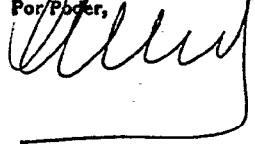
5

Madrid, 24. SET. 1979

P.A.

10

**Alberto de Ezabura**  
**Por Poder,**



15

20

19099

JL/.