

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.

(10) ES	(11) NUMERO	(19) A1
(21)	471.561	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	7.7.78	

20 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
813.911	8.7.77	EE.UU.

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

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA EFECTUAR UNA ISOMERIZACION CATALITICA DE COMPUESTOS HIDROCARBONADOS AROMATICOS MONOCICLICOS SUSTITUIDOS CON METILO"

(71) SOLICITANTE (S)	(File:F-9510)
MOBIL OIL CORPORATION	

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

(72) INVENTOR (ES)
Fritz Arthur Smith, Lloyd Lee Breckenridge y Albert B. Schwartz

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE	(P.- 69.411)
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

1 El presente invento se refiere a un procedimiento para la isomerización catalítica en fase vapor de material de alimentación de hidrocarburo aromático monocíclico sustituido con metilo.

5 La transposición catalítica de los grupos alcohol presentes en hidrocarburos alcohol-aromáticos para proporcionar uno o más productos, tales como p-xileno, adecuado para empleo en las industrias del petróleo y química ha sido hasta ahora efectuada por una amplia variedad
10 de catalizadores.

Un catalizador desarrollado recientemente y adoptado ampliamente para empleo de dichos procedimientos está descrito en la patente de EE.UU. 3.856.872 que es del tipo ZSM-5 de zeolita, con lo que el procedimiento trabaja a velocidades espaciales elevadas. Además, un procedimiento que
15 utiliza zeolitas del tipo ZSM-5 en forma ácida para la conversión en fase de vapor de un material de alimentación que contiene compuestos aromáticos de C_8 mixtos en ausencia de hidrógeno añadido está descrito en la patente de EE.UU.
20 3.856.873. Sin embargo, especialmente cuando el catalizador ha aumentado la actividad ácida, puede ocurrir una pérdida de xileno, el producto de isomerización primario, debido presumiblemente en parte al desproporcionamiento de xilenos y/o transalcoholación de xilenos con cualquier etilbenceno que pueda estar presente en el sistema de reacción.
25

El empleo de compuestos de nitrógeno para diversos fines en hidrocraqueo y reformación en presencia de un catalizador distinto del empleado en el presente invento es conocido en la técnica. Ejemplos de dicha técnica incluyen las patentes de EE.UU. 2.849.377 (reformación); 3.657.110
30

1 (hidrocraqueo) y 3.694.345 (hidrocraqueo). La isomerización
de los compuestos alcohol-aromáticos en presencia de com-
puestos de nitrógeno a productos en equilibrio sobre cata-
lizadores distintos de los empleados en el presente inven-
5 to se enseña en las patentes de EE.UU. 3.293.314 y 3.644.200.
El catalizador para empleo en el procedimiento de la paten-
te de EE.UU. 3.293.314 es un catalizador de óxido metálico
mixto ácido, sólido, por ejemplo, una mezcla de sílice-alú-
mina, que tiene actividades de equilibrio (tendiendo a pro-
10 ducir productos en equilibrio) y formación de coque. Des-
graciadamente, dichos materiales catalíticos pierden su ca-
pacidad para mantener su tendencia al equilibrio y, por
lo tanto, ocurre una disminución en los productos isómeros
deseables a medida que envejecen los catalizadores.

15 De acuerdo con el presente invento un procedi-
miento para efectuar la isomerización catalítica de los
compuestos hidrocarbonados aromáticos monocíclicos susti-
tuídos con metilo de 8 a 10 átomos de carbono contenidos
en un material de alimentación que contiene también etil-
20 benceno, comprende poner en contacto dicho material de ali-
mentación en fase vapor con un catalizador que comprende
una zeolita de aluminosilicato cristalino que tiene un ín-
dice de restricción en el intervalo de 1 a 12, conteniendo
dicha zeolita hidrógeno, precursor de hidrógeno y/o catio-
25 nes metálicos del grupo VIII, a una temperatura de 316°C a
482°C, a una presión de 0,07 kg/cm² manométricos a 35 kg/cm²
manométricos, una relación molar de hidrógeno/hidrocarburo
de 0 a 10 y una velocidad espacial horaria en peso de 0,1
a 200, habiendo estado en contacto dicho catalizador con
30 uno o más compuestos de nitrógeno básicos o sus precursores,

1 — siendo la relación resultante de átomos de nitrógeno/átomos de aluminio en la zeolita de 0,01 a 1,0.

Las zeolitas preferidas para empleo en el procedimiento son zeolitas ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 y
5 ZSM-38: constituyen usualmente de 10 a 90% en peso de una composición con un aglutinante para ella, tal como alúmina.

Los cationes metálicos del Grupo VIII preferidos son níquel, hierro y/o cobalto. El procedimiento es particularmente aplicable a la isomerización de un material de
10 alimentación que contiene xilenos.

Los compuestos de nitrógeno básico o sus precursores que son particularmente favorables son amoníaco, alcoholaminas de 1 a 40 átomos de carbono, alcoholdiaminas de 2 a 40 átomos de carbono, aminas aromáticas de 6 a 40
15 átomos de carbono, piridina, pirrolidina y anilina. Su contacto con el catalizador puede efectuarse durante la preparación del catalizador, por adición periódica o continua al material de alimentación, por contacto con el catalizador en el reactor antes del comienzo del procedimiento, o
20 de otra forma.

Las zeolitas preferidas para empleo en el presente invento son aquellas con una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de al menos aproximadamente 12. Muchas son muy bien conocidas. La zeolita ZSM-5, por ejemplo, está descrita en la memoria de la patente de EE.UU. 3.702.886. La zeolita ZSM-11
25 está descrita en la memoria de la patente de EE.UU. 3.709.979. La zeolita ZSM-12 está descrita en la memoria de la patente de EE.UU. 3.970.544. La zeolita ZSM-35 está descrita en la memoria de la patente de EE.UU. 4.016.245.
30 La zeolita ZSM-38 está descrita en la memoria de la paten-

1 - te de EE.UU. 4.046.859. La significación y definición del
"índice de restricción" es también muy conocida en la amplia
bibliografía de patentes tales como la solicitud alemana
DTOS 2.438.252.

5 En un aspecto preferido de este invento, los ca-
talizadores se seleccionan como los que tienen una densi-
dad de retículo cristalino, en forma de hidrógeno seca, no
sustancialmente menor que aproximadamente 1,6 gramos por
cm³. Se ha encontrado que son más deseadas para el presen-
10 te procedimiento zeolitas que satisfagan estos tres crite-
rios. Por consiguiente, los catalizadores preferidos de
este invento son los que tienen un índice de restricción
como se ha definido antes de aproximadamente 1 a aproxima-
damente 12, una relación de sílice a alúmina de al menos
15 aproximadamente 12 y una densidad de cristal seco no menor
que aproximadamente 1,6 gramos por cm³. La densidad en se-
co para estructuras conocidas puede calcularse del número
de átomos de silicio más aluminio por 1000 Angstroms cúbi-
cos, como se da, por ejemplo en la página 19 del artículo
20 "Zeolite Structure" de W. M. Meir. Este informe, cuyo con-
tenido completo se incorpora en la presente memoria como
anterioridad, está incluido en "Proceedings of the Conferen-
ce on Molecular Sieves, Londres, Abril 1967", publicado
por la Society of Chemical Industry, Londres, 1968. Cuando
25 la estructura cristalina es desconocida, la densidad del
retículo cristalino puede determinarse por técnicas picno-
métricas clásicas. Por ejemplo, puede determinarse sumer-
giendo la forma de hidrógeno seca de la zeolita en un di-
solvente orgánico que no es absorbido por el cristal. Es
30 posible que la actividad y estabilidad mantenida inusual

1 de esta clase de zeolita esté asociada a su densidad de
 retículo aniónico cristalino elevada, no menor que aproxi-
 madamente 1,6 gramos por centímetro cúbico. Esta elevada
 densidad debe estar asociada, naturalmente, a una cantidad
 5 relativamente pequeña de espacio libre dentro del cristal,
 que podía esperarse que diera como resultado estructuras
 más estables. Sin embargo, este espacio libre, es importan-
 te como lugar de la actividad catalítica.

Las densidades de retículos cristalinos de algu-
 10 nas zeolitas típicas son:

<u>Zeolita</u>	<u>Volumen vacío</u>	<u>Densidad del retículo</u>
Ferrierita	0,28 cc/cc	1,76 g/cc
Mordenita	0,28	1,7
ZSM-5, -11	0,29	1,79
15 Daquiardita	0,32	1,72
L	0,32	1,61
Clinoptilolita	0,34	1,71
Laumontita	0,34	1,77
ZSM-4	0,38	1,65
20 Heulandita	0,39	1,69
P	0,41	1,57
Offretita	0,40	1,55
Levinita	0,40	1,54
Erionita	0,35	1,51
25 Gmelinita	0,44	1,46
Chabazita	0,47	1,45
A	0,5	1,3
Y	0,48	1,27

La cantidad de etilbenceno en el material de ali-
 30 mentación es generalmente desde aproximadamente 5 hasta

1 aproximadamente 30% en peso, más generalmente desde apro-
ximadamente 10 hasta aproximadamente 25% en peso. Los com-
puestos específicos considerados para la isomerización in-
cluyen para-xileno, meta-xileno, orto-xileno, mesitileno
5 (1,3,5-trimetilbenceno), dureno.
(1,2,4,5-tetrametilbenceno), hemimeliteno.
(1,2,3-trimetilbenceno), pseudocumeno
(1,2,4-trimetilbenceno), prehniteno
(1,2,3,4-tetrametilbenceno) e isodureno
10 (1,2,3,5-tetrametilbenceno) siendo los isómeros xileno y
pseudocumeno especialmente preferidos.

Los compuestos que contienen nitrógeno útiles
en el procedimiento presente deben ser los que ni reaccio-
nan con los materiales de carga ni poseen actividad cata-
lítica contraria a los fines de su empleo. Dichos compues-
15 tos que contienen nitrógeno pueden ser gaseosos, líquidos
o en forma de un sólido disuelto en un disolvente adecua-
do, tal como, por ejemplo, tolueno.

Ejemplos no limitativos de los compuestos de ni-
trógeno o sus precursores útiles en este invento incluyen,
20 por ejemplo, amoníaco, alcoholaminas de 1 a aproximadamen-
te 40 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a aproxi-
madamente 10 átomos de carbono, por ejemplo n-propilamina,
alcohildiaminas de 2 a aproximadamente 40 átomos de carbo-
25 no, y preferiblemente de 6 a aproximadamente 20 átomos de
carbono, aminas aromáticas de 6 a aproximadamente 40 áto-
mos de carbono, por ejemplo anilina y compuestos de nitró-
geno heterocíclicos, tales como piridina y pirrolidina.

El catalizador puede estar en contacto con el
30 compuesto de nitrógeno de una variedad de formas. Por

1 ejemplo, el compuesto de nitrógeno puede estar en contac-
to con el catalizador durante la fabricación del cataliza-
dor, antes de introducir el material de alimentación nor-
mal, o puede añadirse al material de alimentación periódica
5 o continuamente. También son consideradas las combina-
ciones de estos modos de adición.

Los ejemplos específicos que siguen ilustran las
realizaciones del procedimiento del presente invento. La
única figura del dibujo resume los datos de los Ejemplos
10 2 a 4.

EJEMPLO 1

Se preparó una solución de silicato de sodio mez-
clando 16 partes de agua y 27,7 partes de silicato de so-
15 dio (28,7% en peso de SiO_2 , 8,9% en peso de Na_2O , 62,4%
de H_2O). La solución se enfrió a aproximadamente 15°C .

Se preparó una solución ácida añadiendo una par-
te de sulfato de aluminio (17,2% en peso de Al_2O_3) a 16,4
partes de agua seguido de 2,4 partes de ácido sulfúrico
20 (93% en peso de H_2SO_4) y 1,2 partes de NaCl .

Estas soluciones se mezclaron en un recipiente
agitado mientras se añadieron 3,9 partes de NaCl . Las re-
laciones molares del gel expresadas en forma de óxido son
las siguientes:

$$\begin{aligned} 25 \quad \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 78,4 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 49,9 \end{aligned}$$

Se preparó una solución orgánica añadiendo 1,6
partes de bromuro de n-propilo y 3,1 partes de metiletil-
30 cetona a 1,9 partes de tri-n-propilamina.

1 Después que se calentó el gel hasta aproximada-
mente 95°C, se redujo la agitación y la solución orgánica
se añadió sobre el gel. Esta mezcla se mantuvo a aproxima-
5 damente 95-110°C durante 14 horas, y luego se aumentó la
agitación. Cuando aproximadamente el 65% del gel cristali-
zó se aumentó la temperatura hasta aproximadamente 150-160°C
y se mantuvo así hasta que se completó la cristalización.
Los compuestos orgánicos sin reaccionar se separaron por
evaporación brusca y se enfrió el contenido restante.

10 El producto en suspensión de zeolita se diluyó
con 4-5 partes de agua por parte de suspensión, dejándolo
sedimentar y se separó el líquido sobrenadante. Los sólidos
sedimentados se volvieron a poner en suspensión hasta
el volumen original de la etapa anterior con agua. Después
15 de la sedimentación, la fase acuosa se decantó. Este pro-
cedimiento se repitió hasta que el nivel de sodio de la
zeolita era menor que 1,0% en peso. La zeolita lavada se
filtró a continuación, se secó y se identificó como ZSM-5
que tenía una relación molar de sílice/alúmina de aproxi-
20 madamente 70 y un índice de restricción de aproximadamente
8,3.

La zeolita seca se mezcló luego con alúmina y
agua. A continuación se extruyó en gránulos de 29,5 mm y
se secó. El material extruido contenía 65 partes de ZSM-5
25 por 35 partes de alúmina, en peso.

El material extruido seco se calcinó durante 3
horas a 538°C en nitrógeno fluyente. Después de enfriamien-
to, el material extruido se puso en contacto con una solu-
ción de intercambio de nitrato de amonio (aproximadamente
30 0,08 kg de NH_4NO_3 /kg de material extruido) durante 1 hora

1 a temperatura ambiente. Este intercambio se repitió a con-
tinuación hasta que el nivel de sodio fue menor que 0,05%
en peso. El material extruido se puso entonces en contacto
5 con una solución de intercambio de nitrato de níquel (apro-
ximadamente 0,1 kg de $\text{Ni}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{kg}$ de material ex-
truido) durante 2 horas a aproximadamente 80-90°C. Después
de este intercambio, se lavó el material extruido, se secó
y se calcinó en una mezcla de 10% de aire-90% de nitrógeno
fluyente a 538°C durante 6 horas.

10

EJEMPLO 2

15

20

25

30

25 cc del catalizador del Ejemplo 1 se calcina-
ron más a 538°C en aire durante 24 horas y se colocaron en
un reactor de 3,78 litros/día, isotérmico. Se hizo pasar
continuamente hidrógeno puro por el reactor sin recircular
con el fin de mantener una relación molar constante entre
el hidrógeno y el material de alimentación hidrocarbonado
en la entrada del reactor. Un material de alimentación que
comprende los componentes recogidos en la Tabla 2 se hizo
20 pasar luego a través del reactor en las condiciones reco-
gidas en la Tabla 3, presentada más adelante. También re-
cogidos en la Tabla 3 están los resultados de 10 balances
de material separados, durante el período de 10,5 días en
corriente. Se debe advertir que de los datos producidos
25 en cada balance del material, se calculó una aproximación
al equilibrio dividiendo (el % en peso del isómero para u
orto respectivamente, de los xilenos totales producidos
menos(-) el % en peso del isómero en la alimentación) por
(concentración en % en peso en el equilibrio del isómero
30 para u orto, respectivamente a la temperatura de reacción

1 - menos(-) el % en peso de ese isómero en la alimentación).
Las concentraciones en el equilibrio del isómero para u
orto, respectivamente, como una función de la temperatura
de reacción pueden determinarse de acuerdo con The Chemical
5 Thermodynamics of Organic Compounds by Stull, Westrum and
Sinke, publicada en 1969 por Wiley.

Para el procedimiento de isomerización mejorado
de este invento, la zeolita se emplea preferiblemente junto
con un material soporte o aglutinante que actúa como dilu-
yente, tal como por ejemplo, un soporte de óxido inorgáni-
co poroso o un aglutinante de arcilla. Los ejemplos no li-
mitativos de dichos materiales aglutinantes incluyen alú-
mina, óxido de zirconio, sílice, óxido de magnesio, óxido
de torio, óxido de titanio, óxido de boro y sus combinaci-
15 nes, generalmente en forma de geles de óxido inorgánicos
secos y precipitados gelatinosos. Los materiales de arci-
lla adecuados incluyen, a modo de ejemplo, bentonita y
kieselguhr. La proporción relativa de la zeolita de aluminio-
silicato cristalina adecuada de la composición total del
catalizador y el aglutinante o el soporte pueden variar
20 con el contenido de zeolita que varía entre aproximadamen-
te 10 a aproximadamente 90% en peso y más generalmente en
el intervalo de aproximadamente 20 a 80% en peso de la
composición.

25 Las condiciones de trabajo empleadas en el pro-
cedimiento mejorado del presente invento son importantes.
Dichas condiciones como temperatura, presión, velocidad
espacial, relación molar de los reaccionantes, relación
molar del hidrógeno a hidrocarburo, y la presencia de cua-
30 lesquiera de los diluyentes del material de alimentación,

30 25 20 15 10 5 1

TABLA 3

EJEMPLO 2 - CONDICIONES Y RESULTADOS DE LA REACCION

Balace de materia	0,8	1,9	2,9	4,8	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5
Días en corriente	282,7	283,3	293,8	293,3	305	305	316,1	316,1	327,2	326,6
Temperatura °C.	7,14	7,21	7,25	7,20	7,26	7,17	7,25	7,25	7,20	7,19
VEHP, hora ⁻¹	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
Presión, kg/cm ² mano- métricos	4,07	4,00	3,98	4,05	4,02	4,03	3,99	3,99	3,78	3,96
Relación H ₂ /HC	3,63	3,69	6,58	6,64	11,19	11,77	17,95	18,40	26,53	26,77
Conversion de etil- benceno, % en moles	0,46	0,49	0,92	1,11	1,69	1,73	2,77	2,63	3,92	3,95
Pérdida de xileno, % en moles	97,4	97,4	99,8	100,4	100,5	100,5	101,4	101,1	100,6	101,5
Aproximación al equi- librio para p-xile- no	60,8	65,4	73,1	72,1	77,7	77,1	79,9	79,8	81,1	79,8
Aproximación al equi- librio para o-xile- no	0,43	0,43	0,75	0,77	1,32	1,32	2,22	2,16	3,35	3,31
Rendimientos, % en moles	0,30	0,33	0,45	0,50	0,68	0,68	0,88	0,86	1,16	1,16
Benceno	14,27	14,26	13,84	13,83	13,15	13,07	12,15	12,09	10,88	10,85
Tolueno	20,08	20,07	20,19	20,21	20,05	20,05	19,88	19,88	19,52	19,60
Etilbenceno	47,24	47,10	46,32	46,21	45,65	45,64	44,87	44,97	44,28	44,23
p-xileno	17,33	17,46	17,75	17,68	17,91	17,88	17,94	17,96	17,91	17,85
m-xileno	0,06	0,08	0,10	0,13	0,17	0,18	0,22	0,22	0,28	0,29
O-xileno	0,09	0,08	0,17	0,18	0,23	0,26	0,35	0,35	0,45	0,47
Metil-etilbenceno	0,11	0,11	0,22	0,24	0,40	0,42	0,63	0,65	0,83	0,86
Trimetilbenceno	0,08	0,09	0,21	0,25	0,45	0,51	0,84	0,87	1,33	1,39
Dietilbenceno										
Dimetiletilbenceno										

1 Después de 10,5 días en corriente, el cataliza-
dor empleado en el Ejemplo 2 se puso en contacto en el mis-
mo reactor que para el Ejemplo 2 con un material de alimen-
tación que contenía un compuesto que contenía nitrógeno,
5 es decir, 1,10-decano-diamina como se indica en la Tabla 4,
presentada más adelante. El material de alimentación que
contenía el compuesto que contenía nitrógeno se bombeó a
través del reactor durante 24 horas a las condiciones de
trabajo de 316°C, 14 kg/cm² manométricos, una VEHP de 7 ho-
10 ra⁻¹ y una relación molar hidrógeno/hidrocarburo de 4. La
relación de los átomos de nitrógeno proporcionada en la
alimentación por átomo de aluminio en el componente de
zeolita era 3,4.

 A continuación, el material de alimentación an-
15 terior sin el compuesto que contenía nitrógeno se cargó al
reactor y en las condiciones de reacción del Ejemplo 2, se
encontró que el catalizador era inactivo. La temperatura
de reacción se aumentó, por incrementos, hasta aproxima-
damente 399°C, con lo que se observó una reactivación rápida
20 del catalizador, como resultado de la desorción de parte
del nitrógeno del catalizador, llevando la relación de áto-
mos de nitrógeno/átomos de aluminio en el componente de
zeolita dentro del intervalo de 0,01 a 1,0. La temperatu-
ra se redujo luego a 361°C en la que todavía era observa-
25 ble una gradual recuperación de la actividad del cataliza-
dor. Las condiciones y resultados de la reacción, de los
ocho balances de materia durante el período de aproxima-
damente 8 días en corriente aparecen en la Tabla 5.

30

6078

1

TABLA 4

Composición del material de alimentación para el Ejemplo
3 que contiene un compuesto que contiene nitrógeno

5

<u>Componente</u>	<u>Cantidad</u>
1,10-Decano-diamina	500 ppm
Tolueno	0,04 % en peso
Etilbenceno	15,60 % en peso
p-Xileno	11,53 % en peso
m-Xileno	57,72 % en peso
o-Xileno	15,02 % en peso
Aromáticos de C_9^+	0,09 T en peso

10

15

20

25

30

6078

30

25

20

15

10

5

1

TABLA 5

EJEMPLO 3 - CONDICIONES Y RESULTADOS DE LA REACCION

Balance de materia	11	12	13	14	15	16	17	18
Días en corriente	24,3	25,2	26,2	27,1	28,2	29,8	31,1	32,1
Temperatura, °C	315,5	315,5	343,3	371,1	400	399,4	398,8	371,1
VEHP, hora ⁻¹	7,19	7,14	7,18	7,18	7,24	7,22	7,12	7,31
Presión, kg/cm ² manométricos	14	14	14	14	14	14	14	14
Relación H ₂ /HC	4,01	4,04	4,00	3,98	3,95	4,00	4,03	3,95
Conversión de etilbenceno, % en moles	0,00	- 0,18	1,02	1,18	19,95	33,71	36,57	20,35
Pérdida de xileno, % en moles	0,11	0,07	- 0,21	- 0,16	1,58	2,91	3,68	1,89
Pérdida de actividad, °C	98,4		87,4	112,7	81,9	67,1	64,3	51,7
Aproximación al equilibrio para p-xileno	0,6	0,5	2,6	30,6	101,3	101,8	102,4	100,9
Aproximación al equilibrio para o-xileno	0,8	- 0,2	- 3,9	21,6	80,1	80,1	82,7	82,3
Rendimientos, % en moles								
Benceno	0,00	0,00	0,00	0,10	2,84	4,74	5,30	2,78
Tolueno	0,12	0,06	0,03	0,04	0,28	0,55	0,71	0,33
Etilbenceno	15,60	15,63	15,44	15,42	12,49	10,34	9,89	12,43
Para-xileno	11,57	11,57	11,78	14,12	19,62	19,39	19,29	19,61
Meta-xileno	57,58	57,64	57,79	54,19	44,42	43,78	43,26	44,43
Orto-xileno	15,04	15,00	14,88	16,09	18,90	18,64	18,62	18,63
Propilbenceno	0,08	0,08	0,07	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
Metiltilbenceno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,12	0,17	0,07
Trimetilbenceno	0,02	0,02	0,01	0,00	0,08	0,17	0,21	0,08
Dietilbenceno	0,00	0,00	0,00	0,01	0,65	0,97	1,02	0,80
Dimetiltilbenceno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67	1,29	1,53	0,84

1

EJEMPLO 4

5

Se continuó el experimento del Ejemplo 3 con un material de alimentación compuesto como se indica en la Tabla 6. Las condiciones y resultados de los diez balances de materia durante un período de aproximadamente 10 días en corriente aparecen en la Tabla 7.

TABLA 6Composición de material de alimentación para el Ejemplo 4

10

15

20

25

30

<u>Componente</u>	<u>Cantidad, % en peso</u>
Tolueno	0,04
Etilbenceno	15,20
p-Xileno	10,26
m-Xileno	59,86
o-Xileno	14,55
Aromáticos de C_9^+	0,08

TABLA 7

EJEMPLO 4 - CONDICIONES Y RESULTADOS DE LA REACCION

Balace de materia	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Días en corriente	34,1	36,1	37,1	38,1	39,1	40,1	41,1	42,1	43,1	44,8
Temperatura, °C	371,1	371,6	371,6	371,6	371,1	371,1	371,1	371,1	371,1	371,1
VEHP, hora ⁻¹	7,19	7,22	7,22	7,21	7,22	7,22	7,25	7,14	7,12	7,19
Presión, kg/cm ² me- nométricos,	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
Relación H ₂ /HG	3,97	3,86	3,92	3,93	3,93	3,93	3,91	3,98	3,97	3,94
Conversión de etilben- ceno, % en moles	20,41	21,75	22,42	23,04	23,32	23,49	23,93	24,12	24,88	25,34
Pérdida de xileno, % en moles	1,86	1,84	1,99	1,92	2,00	1,88	2,03	2,13	2,01	2,15
Pérdida de activi- dad, °C	52,8	51,7	50,6	50,5	49,5	48,9	48,9	48,4	47,8	47,3
Aproximación al equi- librio para p-xile- no	101,1	100,8	101,2	100,7	100,9	100,3	100,9	101,6	100,5	100,9
Aproximación al equi- librio para o-xile- no	81,4	81,5	81,1	80,1	76,5	84,9	82,7	82,8	79,1	78,6
Rendimientos, % en moles										
Benceno	2,67	2,84	2,96	3,03	3,00	3,04	3,17	3,10	3,19	3,43
Tolueno	0,33	0,35	0,36	0,36	0,36	0,37	0,38	0,41	0,40	0,42
Etilbenceno	12,10	11,90	11,79	11,70	11,66	11,63	11,57	11,54	11,42	11,35
Para-xileno	19,75	19,72	19,72	19,69	19,70	19,66	19,69	19,74	19,66	19,67
Meta-xileno	44,77	44,79	44,72	44,84	44,98	44,65	44,64	44,52	44,88	44,80
Orto-xileno	18,59	18,60	18,55	18,51	18,30	18,77	18,62	18,61	18,43	18,38
Metiletilbenceno	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08
Trimetilbenceno	0,09	0,09	0,10	0,09	0,16	0,10	0,10	0,11	0,10	0,11
Dietylbenzene	0,77	0,78	0,83	0,81	0,84	0,83	0,83	0,90	0,85	0,85
Dimetiletilbenceno	0,86	0,85	0,89	0,90	0,93	0,88	0,92	0,99	0,99	0,92

1 En la única Figura del Dibujo se representa la
conversión de etilbenceno, en % en moles (abscisas), fren-
te a la pérdida de xileno en % en moles (ordenadas) para
los resultados del Ejemplo 2, Ejemplo 3 y Ejemplo 4. Se ob-
5 serva fácilmente que a una conversión de etilbenceno par-
ticular, el procedimiento del presente invento, en el que
el catalizador ha sido tratado con un compuesto que con-
tiene nitrógeno (línea de la derecha), presenta una pérdi-
da de xileno sustancialmente reducida. Esta reducción en
10 la pérdida de xileno para la isomerización de xilenos es
un beneficio significativo e inesperado e indica que, cual-
quiera que sea el material de alimentación de hidrocarburo
aromático sustituido con metilo, monocíclico, se efectuará
una reducción sustancial en las pérdidas de producto pri-
15 mario y se mejorará la selectividad para el isómero del
producto deseado. La recta de la izquierda es para el ca-
talizador sin tratar.

EJEMPLO 5

20 Un catalizador preparado como en el Ejemplo 1,
pero no puesto en contacto con la solución de nitrato de
níquel, se colocó en el reactor empleado en los Ejemplos
2-4. Un material de alimentación compuesto como se ha des-
crito en la Tabla 8 se hizo pasar luego a través del reac-
25 tor a 1,75 kg/cm² manométricos, 316°C, una VEHP de 5 hora¹
y una relación molar hidrógeno/hidrocarburo de 0 (ausencia
de hidrógeno adicional). Los resultados de este experimen-
to se presentan en la Tabla 9.

EJEMPLO 6

1 El material de alimentación para el Ejemplo 5
 se inyecta a continuación con amoníaco en un grado tal que
 la relación de átomos de nitrógeno/átomos de aluminio en
 la zeolita es 0,1. La inyección de amoníaco en el material
 5 de alimentación se detiene después de un tiempo y la tempe-
 ratura de reacción aumenta a 399°C. Los resultados de este
 experimento se presentan también en la Tabla 9 para compa-
 ración con los resultados del Ejemplo 5.

10 TABLA 8

Composición del material de alimentación para el Ejemplo 5

<u>Componente</u>	<u>Cantidad, % en peso</u>
Tolueno	0,9
15 Etilbenceno	6,9
p-Xileno	10,5
m-Xileno	62,9
o-Xileno	18,7
20 Aromáticos de C ₉ ⁺	-

20

25

30

6078

1

TABLA 9Resultados de los Ejemplos 5 y 6

Ejemplo	5	6
5		
Conversión de etilbenceno, % en peso	24,6	24,6
Pérdida de xileno, % en pe- so	1,84	0,87
Aproximación al equilibrio para p-xileno	102,8	102,0
10		
Rendimiento, % en peso		
Hidrocarburos de C ₁ -C ₅	-	0,1
Benceno	0,7	1,2
Tolueno	1,7	1,1
Etilbenceno	5,2	5,2
15		
p-xileno	21,9	21,7
m-xileno	49,0	48,6
o-xileno	19,5	21,0
Aromáticos de C ₉ ⁺	2,0	1,1

20

25

30

1

- REIVINDICACIONES -

5

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:

10

15

20

25

1ª.- Un procedimiento para efectuar una isomerización catalítica de compuestos hidrocarbonados aromáticos monocíclicos sustituidos con metilo, de 8 a 10 átomos de carbono, contenidos en un material de alimentación que contiene también etilbenceno, que comprende poner en contacto dicho material de alimentación en fase de vapor con un catalizador que comprende una zeolita de aluminosilicato cristalina que tiene un índice de restricción en el intervalo de 1 a 12, conteniendo dicha zeolita hidrógeno, precursor de hidrógeno y/o cationes metálicos del grupo VIII, a una temperatura de 316°C a 482°C, una presión de 0 kg/cm² manométricos a 35 kg/cm² manométricos, una relación molar hidrógeno/hidrocarburos de 0 a 10 y una velocidad espacial horaria en peso entre 0,1 a 200, habiéndose puesto en contacto dicho catalizador con uno o más compuestos de nitrógeno básicos o sus precursores, siendo la relación resultante de átomos de nitrógeno/átomos de aluminio en la zeolita de 0,01 a 1,0.

30

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicha zeolita es ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 o ZSM-38.

6078

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-

1 -dicación 1ª o reivindicación 2ª, en el que dicha zeolita
constituye de 10 a 90% en peso de una composición con un
aglutinante.

5 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 3ª, en el que dicho aglutinante es alúmina.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-
quiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos
cationes metálicos del grupo VIII son níquel, hierro y/o
cobalto.

10 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-
quiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho
material de alimentación contiene xilenos.

15 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquie-
ra de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos
compuestos de nitrógeno básicos o sus precursores se selec-
cionan de amoníaco, alcoholaminas de 1 a 40 átomos de car-
bono, alcoholdiaminas de 2 a 40 átomos de carbono, aminas
aromáticas de 6 a 40 átomos de carbono, piridina, pirroli-
dina y anilina.

20 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-
quiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el
contacto del compuesto de nitrógeno con el catalizador se
efectúa durante la preparación del catalizador.

25 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que el con-
tacto del compuesto de nitrógeno con el catalizador se
efectúa por adición periódica o continua de dicho compues-
to al material de alimentación.

30 10ª.- Un procedimiento para efectuar una isomeri-
zación catalítica de compuestos hidrocarbonados aromáticos

1 monocíclicos sustituidos con metilo.

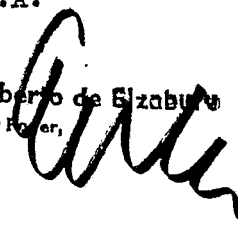
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 26 JUL 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,



10

15

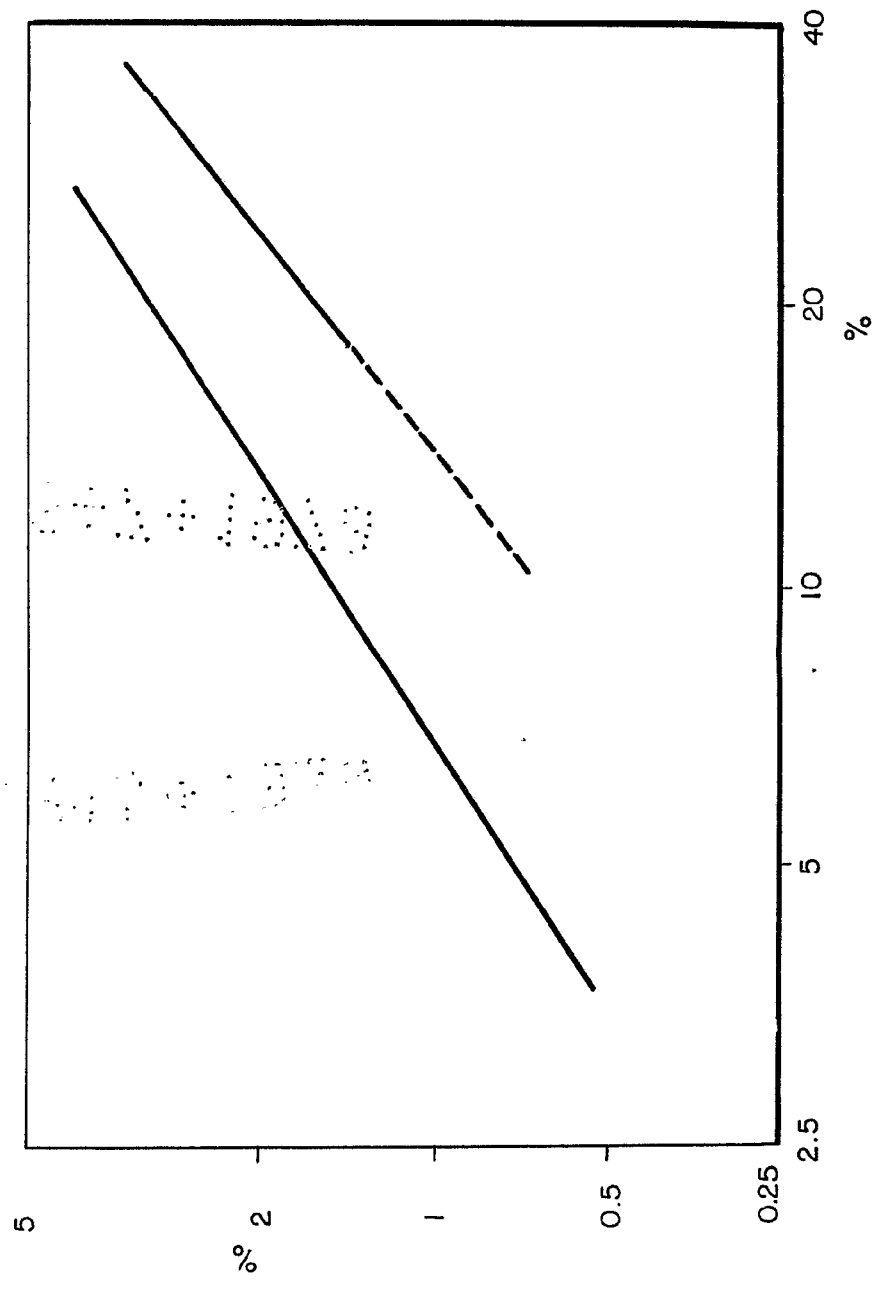
20

25

DNM 30

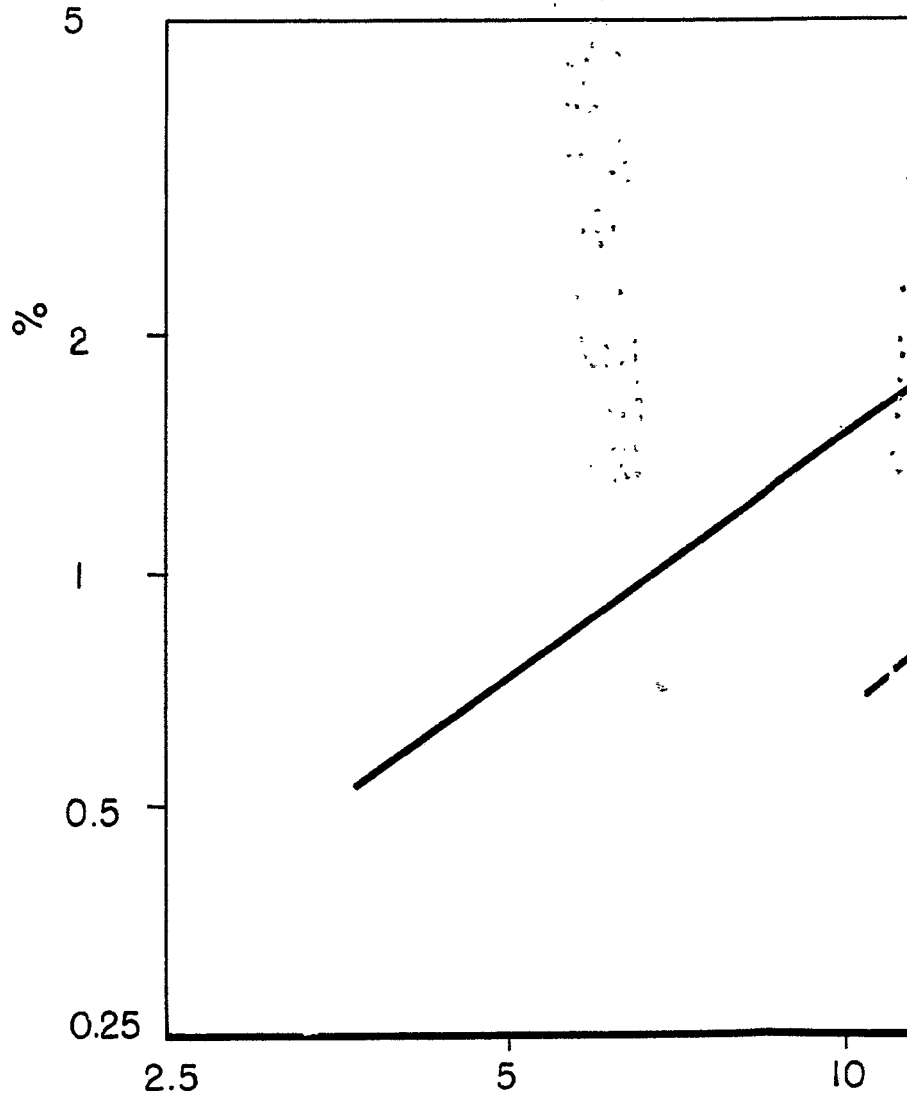
6078

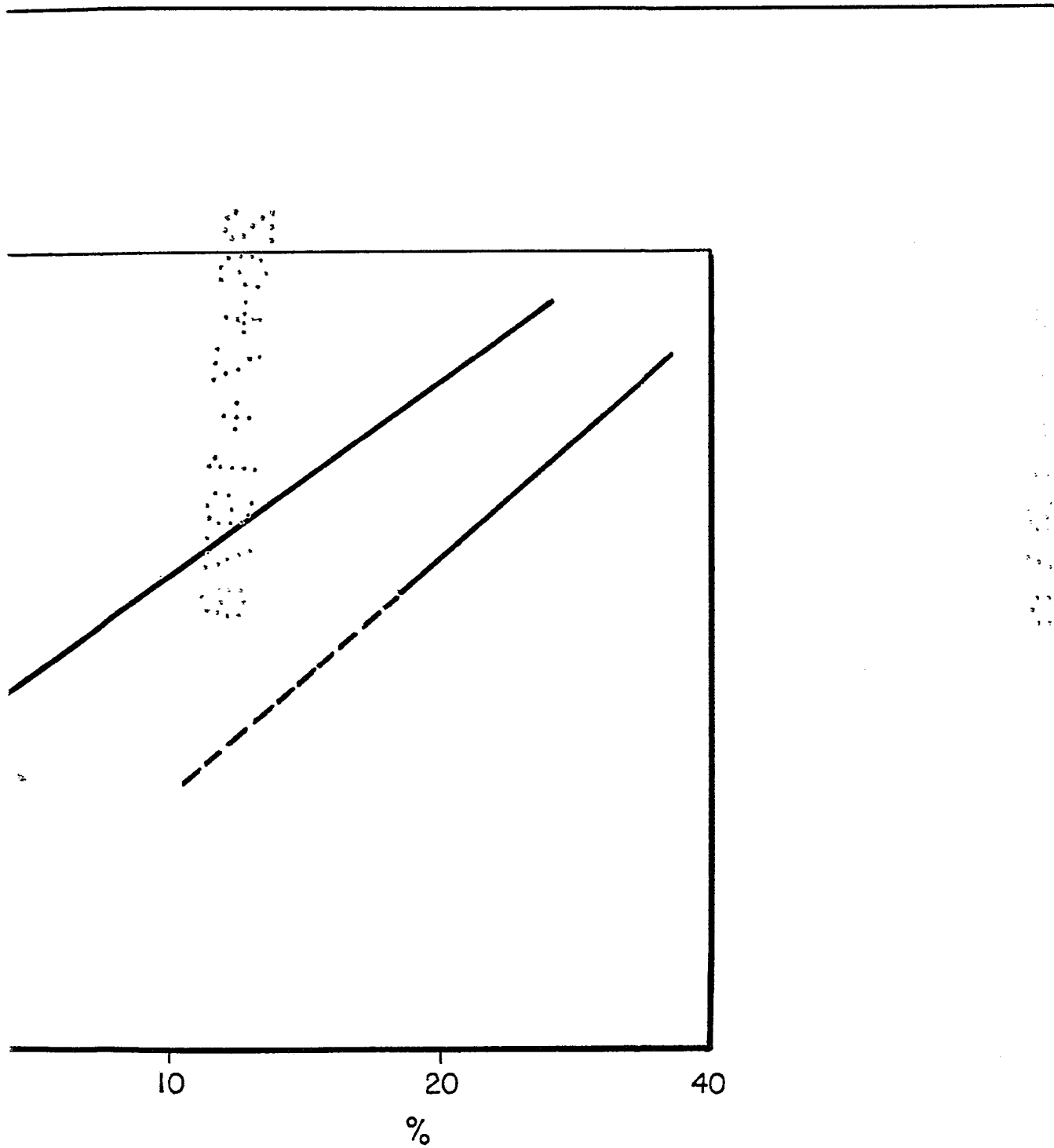
MOBILE OIL CORPORATION



Alvaro de Elizaburu
Forbes

MOBIL OIL CORPORATION





Alberto de Elizaburu
For Forer,