



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 181**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/76** (2006.01)

**C01C 1/04** (2006.01)

**C07C 15/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07822801 .2**

96 Fecha de presentación : **22.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2094627**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2009**

54

Título: **Procedimiento integrado para la obtención de benceno y de amoniaco a partir de hidrocarburos alifáticos y de nitrógeno.**

30

Prioridad: **24.11.2006 EP 06124710**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.05.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.05.2011**

73

Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es: **Müller, Ulrich y**  
**Freiberger, Harald**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 359 181 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento integrado para la obtención de benceno y de amoniaco a partir de hidrocarburos alifáticos y de nitrógeno.

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la obtención integrada de hidrocarburos aromáticos y de amoniaco a partir de una corriente gaseosa, que contiene hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono y  $N_2$ .

10 Los hidrocarburos aromáticos, tales como el benceno, el tolueno y la naftalina, representan productos intermedios significativos en la industria química, cuyas necesidades son mayores cada día. Por regla general, estos hidrocarburos son obtenidos por medio de un reformado catalítico a partir de nafta que, por su parte, se obtiene a partir del petróleo. Investigaciones recientes han puesto de manifiesto que las reservas de petróleo a nivel mundial se agotarán más rápidamente que las reservas de gas natural. Por lo tanto, la obtención de benceno a partir del gas natural, como materia prima alternativa representa una alternativa interesante para los procedimientos tradicionales. El componente principal del gas natural es el metano.

- 15 Se conoce desde hace mucho tiempo (Wang et al., *Catalysis Letters* 21, 35-41 (1993)) la conversión no oxidante del metano en presencia de catalizadores de zeolita HZSM-5, que contienen Mo o Zn, para llevar a cabo la obtención de benceno y de hidrógeno, en caso dado con formación de productos secundarios tales como el etileno, la naftalina y otros hidrocarburos superiores y que se denomina también aromatización deshidrogenante. En este contexto, el concepto de no oxidante significa que la conversión se lleva a cabo en ausencia de un agente oxidante, de manera especial en ausencia de oxígeno.

Los autores Liu et al., *Applied Catalysis A: General* 295, 79-88 (2005) han informado sobre selectividades comprendidas entre aproximadamente un 60 % y un 80 % para la conversión no oxidante de metano para dar benceno y naftalina sobre zeolitas HZSM-5, dopadas con Mo, en función del contenido en Mo en el catalizador.

- 25 Los autores Hassan et al., *Applied Catalysis A: General* 297, 159-164 (2006) obtuvieron, en el caso de la conversión no oxidante del metano para dar hidrocarburos aromáticos sobre zeolitas ZSM-5, que estaban dopadas con Ro y con Mo, conversiones del metano de hasta un 6,4 % inclusive con selectividades en benceno comprendidas entre un 62 y un 84 % con tiempos de vida claramente mayores del catalizador y a temperaturas más bajas.

30 La aromatización no oxidante del metano y de los alcanos superiores está limitada por la posición del equilibrio termodinámico. En el caso de la aromatización no oxidante del metano son liberadas 9 moléculas de  $H_2$  por cada molécula de benceno formada de tal manera, que esta reacción puede ser aprovechada también para llevar a cabo la obtención de  $H_2$  puro que, por ejemplo, es empleado en las células de combustible. Por regla general, esa difícil la separación entre el hidrógeno formado y el metano no convertido y los alcanos superiores así como los hidrocarburos aromáticos, que se forman con ocasión de la reacción de aromatización, y únicamente puede ser llevada a cabo esta separación un elevado coste de instalación. Esta separación puede ser llevada a cabo, por ejemplo, por medio de una membrana permeable al hidrógeno o por medio de procedimientos de adsorción. El hidrógeno separado puede ser empleado a continuación en otros procesos.

40 Las conversiones en alcanos con ocasión de la aromatización no oxidante, que están determinadas por la posición del equilibrio termodinámico, son bajas y conducen a rendimientos en hidrocarburos aromáticos comparativamente bajos, incluso con ocasión de elevadas selectividades de la reacción. La corriente gaseosa, que es obtenida una vez llevada a cabo la separación de los hidrocarburos aromáticos a partir de la corriente gaseosa obtenida como producto, puede ser reciclada hasta la reacción de aromatización, con objeto de aumentar los rendimientos con relación a los alcanos empleados, sin embargo dicha corriente gaseosa contiene todavía el hidrógeno, que se ha formado con ocasión de la aromatización, el cual tiene un efecto desfavorable sobre la posición del equilibrio termodinámico. Con objeto de eliminar el efecto desfavorable del hidrógeno, tendría que ser separado el hidrógeno de la corriente gaseosa como paso previo al reciclaje de la misma. Tal como se ha descrito más arriba, esto es únicamente posible con ayuda de un coste de instalación comparativamente elevado.

50 El amoniaco representa otro producto intermedio importante en la industria química. Una fuente de amoniaco era el agua amoniaca de las coquerías y de las fábricas de gas. Sin embargo, es esencialmente más significativa la síntesis del amoniaco de conformidad con el procedimiento Haber-Bosch. Este procedimiento es conocido desde hace mucho tiempo y en la actualidad se produce incluso aproximadamente el 90 % de la producción mundial de  $NH_3$  según este procedimiento. El hidrógeno, que es necesario para la síntesis, es obtenido usualmente por medio de la reacción de vapor de agua con coque o con hidrocarburos y tiene que ser purificado en otras etapas de los óxidos de carbono, que se forman en este caso.

Otro procedimiento para llevar a cabo la síntesis del amoniaco ha sido descrito por los autores Wellenbücher et al. en la publicación Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 84 (1994, 941-948), Elsevier Science. Cuando se lleva a cabo la conversión de una mezcla constituida por N<sub>2</sub> y por H<sub>2</sub> en la relación de 1:3 sobre zeolitas del tipo NaY, que contienen un 5% en peso de Ru a temperaturas de 843 K, se alcanzan conversiones del nitrógeno próximas al equilibrio termodinámico.

La tarea de la presenta invención consiste en un procedimiento para llevar a cabo la obtención de hidrocarburos aromáticos a partir de hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono, que conduzca a rendimientos elevados en hidrocarburos aromáticos, renunciándose del modo más amplio posible a la separación del hidrógeno, que está relacionada con elevados costes, y que sean aprovechables económicamente los productos secundarios, que se forman con ocasión de la reacción de aromatización.

La tarea se resuelve, de conformidad con la invención, por medio de un procedimiento para llevar a cabo la obtención integrada de hidrocarburos aromáticos y de amoniaco por medio de la conversión de una corriente gaseosa A, que contenga, al menos, un hidrocarburo alifático con 1 hasta 6 átomos de carbono y nitrógeno, en presencia de, al menos, un catalizador, de manera preferente de un catalizador de zeolita, convirtiéndose en una reacción los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono, de forma no oxidante, para dar hidrocarburos aromáticos y convirtiéndose el hidrógeno, que es liberado en este caso, con nitrógeno en otra reacción para dar amoniaco.

En este caso, el hidrógeno, que es liberado en cantidades estequiométricas con ocasión de la aromatización no oxidante, es convertido, sin etapa de separación, para dar otro producto económicamente aprovechable.

La ventaja del procedimiento, de conformidad con la invención, consiste en la obtención simultánea de dos productos básicos significativos en la química industrial. Por otra parte, el amoniaco, que es preparado junto a los hidrocarburos aromáticos, tiene la ventaja de que puede ser separado fácilmente a partir de la corriente obtenida como producto, como consecuencia de su punto de ebullición y de su buena solubilidad en agua. Por otra parte, es retirado el H<sub>2</sub> de la mezcla de la reacción por medio de la formación de amoniaco de tal manera, que se desplazaría el equilibrio de la reacción de aromatización hacia el lado de los hidrocarburos aromáticos. Otra ventaja del procedimiento, de conformidad con la invención, reside en la combinación de una reacción endotérmica (aromatización deshidrogenante no oxidante) con una reacción exotérmica (formación de amoniaco partir de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>) de tal manera, que el balance de energía del procedimiento de conformidad con la invención es claramente más favorable frente a una pura aromatización deshidrogenante, no oxidante.

Es ventajoso, con relación a la síntesis del amoniaco, la preparación in situ del hidrógeno, que es necesario para esta finalidad que, en otro caso, tendría que ser preparado en un procedimiento propio colectado aguas arriba de la síntesis del amoniaco. Por otra parte, quedan eliminadas algunas etapas de purificación, que son necesarias en otro caso, en las cuales son separados productos secundarios no deseados o que son nocivos para una aplicación ulterior, que se forman con ocasión de la obtención del hidrógeno, tal como muestra, por ejemplo, la comparación con el procedimiento de Haber-Bosch.

De conformidad con la invención, la corriente gaseosa A contiene, al menos, un hidrocarburo alifático con 1 hasta 6 átomos de carbono. A modo de ejemplo pueden ser empleados el metano, el etano, el propano, el n-butano, el iso-butano, el n-pentano, el iso-pentano, el n-hexano, el iso-hexano y el 2,3-dimetilbutano así como sus mezclas. De manera preferente serán empleados los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 4 átomos de carbono, es decir el metano, el etano, el propano, el n-butano y el i-butano.

Como fuente de los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono es empleado, de manera preferente, el gas natural. La composición típica del gas natural tiene el aspecto siguiente: desde un 75 hasta un 99 % en moles de metano, desde un 0,01 hasta un 15 % en moles de etano, desde un 0,01 hasta un 10 % en moles de propano, hasta un 6 % en moles inclusive de butano y de hidrocarburos superiores, hasta a un 30 % en moles inclusive de dióxido de carbono, hasta un 30 % en moles inclusive de sulfuro de hidrógeno, hasta un 15 % en moles inclusive de nitrógeno y hasta un 5 % en moles inclusive de helio. El gas natural puede ser purificado y enriquecido según los procedimientos conocidos por el técnico en la materia como paso previo a su empleo en el procedimiento de conformidad con la invención. A la purificación pertenece, por ejemplo, la eliminación del sulfuro de hidrógeno o del dióxido de carbono y de otros compuestos no deseados en los procedimientos subsiguientes, que en caso dado están presentes en el gas natural.

El gas natural puede ser sometido también a un tratamiento previo de conformidad con el procedimiento que ha sido descrito en la publicación EP 1674555 A de la solicitante. De conformidad con este procedimiento, se consigue un enriquecimiento del metano por medio de la conducción del gas natural sobre los denominados MOF's (en inglés: "Metal-Organic-Framework") y por medio de la adsorción reversible de los componentes no deseados tales como el dióxido de carbono o los alcanos superiores, pudiendo ser eliminados de manera selectiva, se decir de manera individual o de manera conjunta los alcanos superiores, que están constituidos por el etano, el propano, el n-butano y el i-butano. En el procedimiento, de conformidad con la invención, puede ser empleado tanto el gas sometido a un

tratamiento previo según este procedimiento, enriquecido con metano así como, también, los hidrocarburos superiores, que son separados con ocasión del tratamiento previo, tales como el etano, el propano, el n-butano y el i-butano.

5 En otra forma de realización de la presente invención son empleados en el procedimiento de conformidad con la invención, tras la desorción, los hidrocarburos superiores con, al menos, dos átomos de carbono, que han sido adsorbidos sobre los MOF's de conformidad con el procedimiento, que ha sido descrito más arriba.

10 De manera especialmente preferente será empleado el gas natural con un elevado valor calorífico, que tenga una elevada proporción en hidrocarburos con más de un átomo de carbono, que se denomina gas H. Estos hidrocarburos con más de un átomo de carbono están constituidos por el etano, el propano, el n-butano y el i-butano.

Las impurezas, que están presentes en caso dado en el gas natural, pueden estar contenidas también en la corriente gaseosa A.

15 Los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono, que están contenidos en la corriente gaseosa A pueden proceder incluso de otras fuentes. Estos pueden haberse formado, por ejemplo, con ocasión del refinado del petróleo. Los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono pueden ser obtenidos también por regeneración (por ejemplo biogás) o pueden ser obtenidos por vía sintética, por ejemplo por medio de la síntesis de Fischer-Tropsch.

20 Cuando sean empleados como fuente de biogás los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono, la corriente gaseosa A puede contener adicionalmente también amoniaco, trazas de alcoholes inferiores y otros compuestos acompañantes típicos del biogás.

La corriente gaseosa A contiene  $N_2$  que puede ser obtenido, por ejemplo, por medio de la destilación fraccionada de aire licuado. La corriente gaseosa A puede contener, por lo tanto, también trazas de gases nobles tales como He, Ne o Ar.

25 Por regla general, la corriente gaseosa A puede contener todas las impurezas y compuestos acompañantes que están ya presentes en los productos de partida, que están constituidos por los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono y por el  $N_2$ .

30 La relación en volumen entre los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono y el  $N_2$  en la corriente gaseosa A se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 1:1 y 20:1, de manera preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 2:1 y 15:1, de manera especialmente preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 3:1 y 10:1.

35 La conversión de los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono y del  $N_2$  tiene lugar bajo condiciones no oxidantes, es decir ampliamente en ausencia de una gente oxidante, de manera especial en ausencia de oxígeno. A partir del hidrógeno, que se forma con ocasión de la aromatización o bien a partir de los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono, que son empleados, no se forma agua o no se forma agua de manera preponderante y tampoco se forma CO o bien  $CO_2$  o no se forman de manera preponderante.

De conformidad con la invención, la conversión de la corriente gaseosa A tiene lugar sobre, al menos, un catalizador, de manera preferente sobre, al menos, un catalizador a base de zeolita.

40 A modo de ejemplo pueden ser empleadas las zeolitas asociadas a los siguientes tipos estructurales de conformidad con la difracción de los rayos X: ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, SCO, CFI, SGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, E-AB, EDI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IHW, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW; KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWV, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NSI, OBW, OFF, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SOD, SOS, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WIE, WEN, YUG, ZON o a estructuras mixtas, que estén constituidas por dos o varios de estos tipos. De manera preferente son empleadas las zeolitas del tipo CHA, del tipo MFI, del tipo pentasil o del tipo FAU, de manera especial son empleadas las zeolitas ZSM tales como ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-23 y ZSM-35, de manera preferente la ZSM-5 o las zeolitas MCM tal como, por ejemplo, la MCM-22.

Las zeolitas pueden contener, además del Al, otros elementos del tercer grupo principal tales como el Ga, el B o el In. En dicho caso, son preferentes las zeolitas que contengan Ga, que puedan presentarse como entramado o como

extraentramado. A título de contraiones para la carga negativa en exceso, que es generada por los cationes trivalentes de la estructura, pueden estar contenidos en la zeolita  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^+$ .

5 Las zeolitas pueden contener, además del Si, otros elementos del cuarto grupo principal o secundario tales como el Ti, el Ge o el Sn.

Las zeolitas pueden estar dopadas con uno o con varios metales adicionales del grupo de los metales de transición. Entre estos son empleados, de manera preferente, el Mn, el Mo, el Pd, el Pt, el Ru, el Cu, el Co, el Fe, el Re, el W o el Zn, de manera especialmente preferente son empleadas las zeolitas que están dopadas con Ga, con Zn, con In, con Mo, con W, con Ru o con Pt.

10 Los metales, que son empleados para llevar a cabo el dopaje del catalizador, pueden ser aplicados sobre las zeolitas de conformidad con los procedimientos que son conocidos por el técnico en la materia. Como paso previo a la aplicación de los metales, la zeolita puede ser transformada en caso dado en la forma H. Esto puede ser llevado a cabo, por ejemplo, por medio de un intercambio de iones con solución acuosa de  $NH_4NO_3$ , a continuación secado y, en caso dado, por medio de una calcinación subsiguiente.

15 Los metales pueden ser aplicados sobre las zeolitas por vía química húmeda en forma de soluciones acuosas, orgánicas o inorgánicas de sus sales, por medio de la impregnación de la zeolita con la solución salina. A título de disolvente puede servir, de igual modo, el  $CO_2$  sobrecrítico. A título de ejemplo, pueden citarse como sal de Ru el  $Ru(NH_3)_6Cl_3$  y como sal de Mo el  $(NH_4)MO_7O_{24}$ . Cuando la zeolita deba ser dopada con más de un metal, estos metales pueden ser aplicados sucesivamente en forma de solución de la correspondiente sal o pueden ser aplicados  
20 varios metales de manera conjunta en una solución, que contenga las sales metálicas deseadas. Este tratamiento por vía química húmeda va seguido por el secado en vacío aproximadamente a 100 °C y, a continuación, por la calcinación a una temperatura situada aproximadamente entre 400 y 600 °C.

25 Los metales pueden ser aplicados también sobre las zeolitas por vía química seca, por ejemplo depositándose a partir de la fase gaseosa sobre la zeolita un compuesto metálico en estado gaseoso a temperaturas elevadas. Esta variante puede ser llevada a cabo, por ejemplo, con los compuestos de carbonilo de diversos metales de transición, que puedan ser sublimados en vacío. De esta forma puede ser depositado sobre la zeolita a partir de la fase gaseosa el Mo en forma de  $Mo(CO)_6$ .

Los procedimientos por vía química húmeda y por vía química seca, que han sido descritos más arriba, para llevar a cabo la aplicación de los metales sobre las zeolitas pueden ser empleados también de forma combinada.

30 La zeolita, que contiene en caso dado, al menos, uno de los metales, que han sido citados más arriba, puede ser elaborada para dar cuerpos moldeados de conformidad con el procedimiento, que es conocido por el técnico en la materia. Como procedimientos de moldeo deben citarse en este caso, por ejemplo, la pulverización de una suspensión que contenga las zeolitas, el entabletado, el prensado en estado húmedo o seco, la extrusión u otros procedimientos, que son conocidos por el técnico en la materia. También pueden ser combinados, al menos, dos de  
35 estos procedimientos. De este modo es posible, por ejemplo, llevar a cabo la pulverización de una suspensión que contenga las zeolitas, por ejemplo en un secado por pulverización o en una granulación por pulverización, y el producto de la pulverización obtenido se somete, en caso dado después de, al menos, una etapa de lavado y/o después de, al menos, una etapa de secado y/o de una etapa de calcinación, a otro moldeo tal como, por ejemplo, a una extrusión. Con ocasión del moldeo pueden ser empleados agentes auxiliares tales como, por ejemplo, los  
40 formadores de poros, los agentes para el empastado, los materiales aglutinantes o incluso otros aditivos, conocidos por el técnico en la materia. A título de posibles materiales aglutinantes deben citarse, por ejemplo, los óxidos metálicos tales como, por ejemplo, el  $SiO_2$ , el  $Al_2O_3$ , el  $TiO_2$ , el  $ZrO_2$  o el  $MgO$  o las arcillas o las mezclas constituidas por dos o por varios de estos compuestos. Por otra parte, es posible emplear precursores de estos materiales aglutinantes, formándose en el transcurso del procedimiento de obtención los citados materiales  
45 aglutinantes a partir de estos precursores. Ejemplos de tales precursores de los materiales aglutinantes son, por ejemplo, tetraalcoxisilanos, los tetraalcoxititanatos, los tetraalcoxircirconatos o las mezclas constituidas por dos o por varios de estos precursores. Como posibles agentes para el empastado deben ser citados aquellos compuestos que conduzcan a la mejora de las propiedades de formación de la mezcla, de amasado y de fluencia. En el ámbito de la presente invención estos son, de manera preferente, los polímeros orgánicos, especialmente hidroxilos tales como,  
50 por ejemplo, la celulosa, los derivados de la celulosa, tal como por ejemplo la metilcelulosa, los almidones, tal como por ejemplo el almidón de patata, los engrudos para los papeles pintados, los acrilatos, los poliácridatos, los polimetacrilatos, los alcoholes polivinílicos, la polivinilpirrolidona, el poliisobuteno, el politetrahidrofurano, el poliglicoléter, los compuestos de los ácidos grasos, las emulsiones de cera, el agua o las mezclas constituidas por do o por varios de estos compuestos. A título de formadores de poros deben citarse, en el ámbito de la presente  
55 invención, por ejemplo compuestos que pueden ser dispersados, suspendidos o emulsionados en agua o en mezclas acuosas de disolventes, de tales como, por ejemplo, los óxidos de polialquileño, tales como los óxidos de polietileno, el poliestireno, los poliácridatos, los polimetacrilatos, las poliolefinas, las poliamidas, los poliésteres, los hidratos de carbono, la celulosa, los derivados de la celulosa, tal como por ejemplo la metilcelulosa, los azúcares, las

fibras naturales, la pulpa, el grafito o las mezclas constituidas por dos o por varios de estos compuestos. Los formadores de poros y/o los agentes para el empastado son eliminados del cuerpo moldeado obtenido, después del moldeo, de manera preferente por medio de, al menos, una etapa adecuada de secado y/o de calcinación.

5 Las geometrías de los catalizadores, que son obtenidos de conformidad con la invención, pueden ser, por ejemplo, en forma de esfera (hueca o maciza), cilíndrica (hueca o maciza), en forma de anillo, en forma de silla de montar, en forma de estrella, en forma de nido de abejas o en forma de tabletas. Por otra parte entran en consideración los cuerpos extruidos, por ejemplo en forma de macarrón, en forma trilobular, en forma tetralobular, en forma de estrella o en forma de cilindros hueco. El catalizador puede presentarse incluso en forma de polvo. De la misma manera, pueden ser imaginadas microesferas macizas o huecas, como las que pueden ser obtenidas, por ejemplo, a partir de los procedimientos de pulverización, que han sido citados más arriba.

De conformidad con otra forma de realización de la invención, también pueden ser preparados, en primer lugar, los cuerpos moldeados a partir de la zeolita y, a continuación, pueden ser aplicados sobre los cuerpos moldeados los metales deseados de conformidad con los procedimientos que han sido descritos más arriba.

15 En el procedimiento de conformidad con la invención puede ser empleado un catalizador pero, sin embargo, también pueden ser empleados dos o varios catalizadores diferentes. Los diversos catalizadores pueden encontrarse de manera contigua, mezclados entre sí o en capas en una zona de reacción o en dos o en varias zonas de la reacción respectivamente sucesivas. Las zonas de reacción pueden estar dispuestas en un reactor o en varios reactores.

20 De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, el catalizador contiene entre un 0,2 y un 10% en peso de Mo, de manera preferente entre un 0,4 y un 8% en peso, de manera especialmente preferente entre un 0,5 y un 6% en peso de Mo y entre un 0,02 y un 6% en peso de Ru, de manera preferente entre un 0,04 y un 5, de manera especialmente preferente entre un 0,05 y un 4 % en peso de Ru.

25 En el transcurso de la reacción puede producirse una pérdida de los metales, que han sido empleados para llevar a cabo el dopaje del catalizador de tal manera, que su concentración en, o bien sobre, el catalizador ya no corresponda a la concentración deseada. Con objeto de compensar esta pérdida de metales, que son empleados para llevar a cabo el dopaje del catalizador, los metales pueden ser aplicados de nuevo sobre el catalizador en forma de sus carbonilos.

De conformidad con la invención, la conversión de la corriente gaseosa A, que contiene los alcanos con 1 hasta 6 átomos de carbono y el N<sub>2</sub>, puede ser llevada a cabo básicamente en todos los tipos de reactores, que son conocidos por el estado de la técnica, que sean adecuados para las reacciones en fase gaseosa catalizadas en lecho fijo.

30 Las formas adecuadas de los reactores para el empleo en el procedimiento de conformidad con la invención son, por ejemplo, los reactores tubulares o los reactores de haz de tubos, siendo empleados los catalizadores de una forma aún más preferente en forma de catalizadores en lecho fijo. En este caso el catalizador se encuentra en forma de lecho fijo en un tubo de reacción o en un haz de tubos de reacción. En este caso deben ser citadas además como posibles formas de trabajo tanto la forma de trabajo en lecho en forma de lluvia así como, también, la forma de trabajo por inundación. Los diámetros internos de los tubos pueden variar dentro de amplios límites, es decir que pueden encontrarse en una zona comenzando a escala micrométrica hasta un orden de magnitud de metros. De manera usual, los diámetros internos de los tubos de reacción, que son preferentes a escala industrial, están comprendidos entre aproximadamente 2 y 5 cm. Sin embargo, también pueden ser empleados diámetros internos más pequeños de los tubos de reacción, por ejemplo en minireactores y en microrreactores. En otra forma de realización, el diámetro interno de los tubos se encuentra comprendido entre 0,5 y 20 mm.

Un reactor típico de haz de tubos comprende aproximadamente entre 2 y 30.000 tubos de reacción.

45 La obtención integrada de amoníaco y de hidrocarburos aromáticos puede ser llevada a cabo, también, en un reactor de lecho fluidizado o en un reactor de lecho en desplazamiento. De la misma manera, es adecuado un reactor de platos. Este reactor contiene uno o varios lechos de catalizador respectivamente sucesivos. El número de los lechos de catalizador puede estar comprendido entre 1 y 20, de manera conveniente puede estar comprendido entre 1 y 6, de manera preferente puede estar comprendido entre 1 y 4 y, de manera especial, puede estar comprendido entre 1 y 3. De manera preferente, los lechos del catalizador son recorridos por el gas de la reacción en dirección radial o en dirección axial. En general, un reactor de platos, de este tipo, se hace trabajar con un lecho fijo del catalizador. En el caso más sencillo, los lechos fijos del catalizador están dispuestos en un reactor de horno vertical en la dirección axial o en los intersticios anulares de rejillas de parrilla cilíndricas, que están dispuestas de forma concéntrica. Un reactor de horno vertical corresponde a un reactor de platos con un solo plato. La aromatización deshidrogenante en la etapa 3) se lleva a cabo, de manera preferente, en un reactor de haz de tubos o en un reactor de lecho fluidizado.

De conformidad con la invención, el reactor puede contener un lecho de reactor pero, sin embargo también puede ser conveniente hacer trabajar en paralelo varios lechos de reactor, encontrándose uno o varios de dichos lechos,

por regla general, en estado de regeneración o de reactivación.

Como paso previo a la reacción, el catalizador puede ser activado por medio de su calentamiento a temperaturas comprendidas entre 350 y 450 °C, en atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo He o Ar.

5 La activación también puede ser llevada a cabo en una corriente gaseosa que contenga metano o en un alcano con 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo el etano, el propano, el butano o una mezcla formada por los mismo, siendo empleado de manera preferente el butano. La activación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 350 y 650 °C, de manera preferente comprendida entre 400 y 550 °C, y a una presión comprendida entre 0,5 y 5 bares, de manera preferente comprendida entre 0,5 y 2 bares. De manera usual, la velocidad espacial horaria del gas GHSV (Gas Hourly Space Velocity) con ocasión de la activación está comprendida entre 100 y 4.000 h<sup>-1</sup>, de manera preferente está comprendida entre 500 y 2.000 h<sup>-1</sup>.

15 De la misma manera es posible llevar a cabo una activación por medio de los hidrocarburos con al menos dos átomos de carbono, que están contenidos en la corriente gaseosa A. La activación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 250 y 650 °C, de manera preferente comprendida entre 350 y 550 °C, y a una presión comprendida entre 0,5 y 5 bares, de manera preferente comprendida entre 0,5 y 2 bares. De manera usual, la velocidad espacial horaria del gas GHSV (Gas Hourly Space Velocity) con ocasión de la activación está comprendida entre 100 y 4.000 h<sup>-1</sup>, de manera preferente está comprendida entre 500 y 2.000 h<sup>-1</sup>.

En otra forma de realización es posible, de igual modo, aportar también adicionalmente hidrógeno.

20 Evidentemente, el catalizador empleado puede ser regenerado de conformidad con los métodos usuales, conocidos por el técnico en la materia, cuando se produzca un decaimiento de la actividad. En este caso se lleva a cabo el tratamiento, de manera especial, con una mezcla que contenga oxígeno, tal como el aire, el aire enriquecido o con oxígeno puro, según el cual se hace pasar por encima del catalizador la mezcla que contiene oxígeno, en lugar de la mezcla gaseosa A. Sin embargo, también es posible, por ejemplo llevar a cabo la regeneración del catalizador con hidrógeno. Esto puede llevarse a cabo por medio de la adición, por ejemplo, de una corriente de hidrógeno a la mezcla gaseosa A. La relación entre la corriente de hidrógeno y la corriente gaseosa A está situada, de manera usual, en el intervalo comprendido entre 1:1.000 y 2:1, de manera preferente está comprendida entre 1:500 y 1:5.

30 De conformidad con la invención, el procedimiento para la obtención integrada de hidrocarburos aromáticos y de amoniaco sobre los catalizadores, que han sido citados más arriba, se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 400 y 1.000 °C, de manera preferente comprendidas entre 450 y 900 °C, de manera especialmente preferente comprendidas entre 500 y 800 °C, de manera especial comprendidas entre 550 y 750 °C, a una presión comprendida entre 0,5 y 100 bares, de manera preferente comprendida entre 1 y 50 bares, de manera especialmente preferente comprendida entre 1 y 30 bares, de manera especial comprendida entre 1 y 10 bares. De manera usual, la conversión se lleva a cabo con una velocidad espacial horaria del gas GHSV (Gas Hourly Space Velocity) comprendida entre 100 y 10.000 h<sup>-1</sup>, de manera preferente está comprendida entre 200 y 6.000 h<sup>-1</sup>.

35 La corriente gaseosa, que se obtiene como producto después de la conversión de conformidad con la invención, contiene los hidrocarburos aromáticos, que se forman con ocasión de la reacción de aromatización, tales como el benceno, el tolueno, el xileno y la naftalina, los productos secundarios, que se presentan posiblemente con ocasión de la reacción de aromatización, tales como el etileno y el acetileno, así como amoniaco y el hidrógeno no convertido, que procede de la reacción de aromatización. Otros componentes de la corriente gaseosa, que se obtiene como producto, con los productos de partida no convertidos, es decir los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono y el nitrógeno así como las impurezas que están contenidas en los mismos.

45 De conformidad con una forma de realización de la invención son separados en primer lugar los hidrocarburos aromáticos a partir de la corriente gaseosa, que se obtiene después de la conversión. La separación de los hidrocarburos aromáticos se lleva a cabo por medio de una condensación o incluso por medio de una condensación fraccionada. De este modo, puede ser enfriada la mezcla a una temperatura comprendida entre -30 °C y 80 °C, de manera preferente comprendida entre 0 °C y 70 °C, de manera especialmente preferente comprendida entre 30 °C y 60 °C. En ese caso, se condensan los hidrocarburos aromáticos, mientras que los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono, que no se han transformado, el nitrógeno, el amoniaco formado así como otros productos secundarios, formados con la ocasión de la conversión así como, en caso dado, las impurezas, en caso dado contenidas ya en la corriente gaseosa A, se presentan en estado gaseoso y, por lo tanto, pueden ser separados de conformidad con los métodos usuales. La corriente gaseosa, que es obtenida como producto, también puede ser comprimida antes o después de la refrigeración y, en caso dado, puede ser refrigerada de manera adicional. De manera preferente, se lleva a cabo una compresión hasta un nivel de presión comprendido entre 1 y 100 bares, de manera preferente comprendido entre 1 y 75 bares y, de una manera más preferente, hasta un nivel de presión comprendido entre 5 y 15 bares. Con objeto de alcanzar una condensación amplia de un compuesto determinado, se ajusta una temperatura correspondientemente adecuada.

5 A partir de la corriente gaseosa, que se obtiene como producto, que está liberada de los hidrocarburos aromáticos, puede ser condensado y separado el amoniaco contenido en la misma por medio de una refrigeración adicional. A la presión atmosférica esto se llevará a cabo, de manera preferente, a temperaturas situadas por debajo de -33 °C. De manera alternativa, también puede ser separado el amoniaco por medio del paso de la corriente gaseosa a través de agua.

De igual modo, el amoniaco puede ser separado de la corriente gaseosa, que es obtenida como producto, que está liberada de los hidrocarburos aromáticos, por medio de una adsorción y de una desorción reversibles (adsorción térmica o con cambio de la presión).

10 De conformidad con otra forma de realización de la invención, el hidrógeno, que no se ha consumido con ocasión de la síntesis del amoniaco, puede ser separado a partir de la corriente gaseosa con ayuda de procedimientos usuales, conocidos por el técnico en la materia, por ejemplo llevando a cabo la conducción de la corriente gaseosa a lo largo de una membrana permeable selectivamente para el hidrógeno molecular, o llevándose a cabo una adsorción reversible de los otros componentes, que están contenidos en la corriente gaseosa (adsorción térmica o con cambio de la presión) y, a continuación, pueden ser desorbidos de nuevo.

15 La corriente gaseosa, liberada de los hidrocarburos aromáticos, del amoniaco y, en caso dado, del hidrógeno, puede ser reciclada en parte o en su totalidad hasta la zona de la reacción. En caso dado, también pueden ser separados de la corriente gaseosa los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono y pueden ser reciclados hasta la zona de la reacción.

A continuación se explica la invención por medio de ejemplos.

## 20 **Ejemplos.**

Las conversiones en los ejemplos 2, 3 y 4 se llevan a cabo en una instalación disponible en el comercio TPR-TPO-TPD (AutoChemII2920, firma Micromeritics con espectrómetro de masas OmniStar y QMS200, firma Pfeiffer Vacuum). La instalación contiene un reactor de cristal de cuarzo con una longitud de 205 mm y con un diámetro interno de 9 mm.

### 25 **Ejemplo 1 Obtención del catalizador, de conformidad con la invención.**

30 Se tratan 500 g de un polvo de zeolita con estructura MFI (PZ 2/25; firma Zeochem, Uetikon, Suiza) en un matraz de vidrio de tres cuellos con 5 kg de una solución constituida por 500 g de nitrato de amonio en 4.500 g de agua desionizada, durante dos horas a 80 °C bajo agitación. A continuación, se separa el producto sólido por filtración, se lava hasta neutralidad con agua y se seca durante la noche al aire a 120 °C. El peso corregido en producto sólido es de 592 g

Se agitan en un matraz con agitador, más pequeño, 20 g de este producto sólido con una solución constituida por 0,092 g de cloruro de hexamio-rutenio-III en 1000 g de agua desionizada durante un periodo de tiempo de cincuenta horas a la temperatura ambiente. La suspensión formada se separa por filtración, se lava hasta neutralidad y se seca como se ha descrito más arriba. El peso corregido es de 19,5 g.

35 Se tratan en un tubo giratorio 17 g del producto sólido, procedente del tratamiento con rutenio, durante 2 horas a 400 °C en corriente de helio (velocidad de calentamiento: 4 °C/minuto). Tras enfriamiento se transfiere el polvo gris hasta una atmosfera de nitrógeno en un tubo de Schlenk, el peso corregido es de 14 g.

40 Se disponen en un segundo tubo de Schlenk 2,5 g de hexacarbonilo de molibdeno y se resubliman tres veces en total, a 150 °C en vacío, depositándose el hexacarbonilo de molibdeno purificado sobre las paredes en la parte superior del tubo de Schlenk.

45 Se introducen en el tubo de Schlenk con el hexacarbonilo de molibdeno, que ha sido previamente purificado, aproximadamente 2 cm por encima de la carga a granel del polvo de carbonilo, una porción de lana de cristal de cuarzo y sobre la lana se deposita el polvo de zeolita, que ha sido tratado con rutenio. A continuación se hace el vacío a la temperatura ambiente durante una hora hasta una presión comprendida entre 8 y 12 mbares, a continuación se introduce el recipiente en el baño de aceite y se calienta hasta 130 °C. Una vez que se ha evaporado por completo el hexacarbonilo de molibdeno en el fondo del recipiente, se enfría el recipiente de cristal y se mantiene durante otras 24 horas a 80 °C. A continuación se enfría hasta la temperatura ambiente y se ventila con gas inerte (nitrógeno).

### **Ejemplo 2 Obtención de amoniaco a partir de nitrógeno y de hidrógeno, no corresponde a la invención.**

50 En primer lugar se barre la instalación, con inclusión del reactor, en ausencia de presión, con un flujo de 30



5 ml/minuto de helio (firma Praxair, pureza 6,0), a continuación se lleva hasta 400 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto y se mantiene a esa temperatura durante 120 minutos. A continuación se calienta el reactor, bajo un flujo de 25 ml/minuto de helio y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, hasta 450 °C y se mantiene durante 30 minutos bajo estas condiciones. En el reactor están fijados 51 mg de catalizador del ejemplo 1 en forma de microlecho con lana de vidrio como soporte del catalizador.

El flujo de helio se reajusta a un flujo de 25 ml/minuto de una mezcla constituida por un 25 % en volumen de nitrógeno (firma Air Liquide, pureza 4,6) y un 75 % en volumen de hidrógeno (firma Air Liquide, pureza 5,0). Se calienta hasta 550 °C con una velocidad de 2 °C/minuto y se mantiene durante una hora, a continuación se calienta hasta 650 °C con una velocidad de 2 °C/minuto y se mantiene durante 60 minutos.

10 A la salida del reactor se recoge el gas en una trampa de refrigeración a -196 °C. La descarga, que está retenida en la trampa de refrigeración, es evaluada por dos analistas diferentes, que determina, de manera coincidente, un olor penetrante a amoníaco.

**Ejemplo 3 Obtención de hidrocarburos aromáticos y de amoníaco a partir de metano y de nitrógeno, de conformidad con la invención.**

15 Se barre la instalación, con la inclusión del reactor, en primer lugar en ausencia de presión con un flujo de 30 ml/minuto de helio (firma Praxair, pureza 6,0), a continuación se calienta hasta 400 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, se mantiene bajo estas condiciones durante 120 minutos, a continuación se calienta hasta una temperatura del reactor de 450 °C con un flujo de helio de 25 ml/minuto y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto y se mantiene durante 30 minutos. En el reactor de vidrio de cuarzo están fijados 198 mg de catalizador (procedente del ejemplo 1) en forma de microlecho fijo con lana de vidrio como soporte del catalizador.

20 La temperatura del reactor se aumenta desde 450 °C hasta 500 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto y, después de un tiempo de reposo de aproximadamente 15 minutos, se aumenta hasta un máximo de 650 °C con una velocidad de calentamiento de 30 °C/minuto y se mantiene a esa temperatura durante un periodo de tiempo de 30 minutos. A esta temperatura se reajusta a un flujo de 25 ml/minuto de una mezcla gaseosa constituida por un 58% en volumen de metano (firma Air Liquide, pureza 2,5) y un 42% en volumen de nitrógeno. A la salida del reactor es acumulado el gas durante un tiempo de varias horas en una trampa de refrigeración a -196 °C, se recoge con 2,6 g de etanol (p.a.) y se analiza. Se determina el contenido en amoníaco en la descarga acumulada por medio de una cromatografía iónica y es de 10 mg/kg. El contenido en benceno, determinado por medio de una cromatografía gaseosa, es de 30 mg/kg. El catalizador descargado tiene un color negro oscuro y tiene un peso de 259 mg.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la obtención integrada de hidrocarburos aromáticos y de amoniaco por medio de la conversión de una corriente gaseosa A, que contiene, al menos, un hidrocarburo alifático con 1 hasta 6 átomos de carbono y nitrógeno, en presencia de, al menos, un catalizador, transformándose en una reacción los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono, de manera no oxidante, en hidrocarburos aromáticos y el hidrógeno, que es liberado en ese caso, se transforma con nitrógeno en otra reacción, para dar amoniaco.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el o los catalizadores contiene zeolita.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el catalizador está dopado con uno o con varios metales del grupo de los metales de transición.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el o los catalizadores están dopados con uno o con varios metales de transición elegidos entre el grupo constituido por Mn, Mo, Pd, Pt, Ru, Cu, Co, Fe, Re, W y Zn.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador contiene desde un 0,2 hasta un 10% en peso de Mo y desde un 0,02 hasta un 6% en peso de Ru.
- 15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el o los catalizadores contienen zeolita del tipo MFI.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como hidrocarburo alifático con 1 hasta 6 átomos de carbono se emplea gas natural.
- 20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la relación entre los hidrocarburos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono y el N<sub>2</sub>, referido a los volúmenes en la corriente gaseosa A, está comprendida entre 1:1 y 20:1.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la conversión se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 400 °C y 1.000 °C y a presiones comprendidas entre 0,5 bares y 100 bares.
- 25 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la conversión se lleva a cabo con velocidades del gas comprendidas entre 100 y 10.000 h<sup>-1</sup>.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la conversión se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo o en un reactor de lecho fluidizado.