



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 339**

51 Int. Cl.:
C10G 45/64 (2006.01)
C07C 4/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05707261 .3**
96 Fecha de presentación : **08.02.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1727878**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2006**

54 Título: **Procedimiento para la hidrodesalquilación catalítica selectiva de hidrocarburos alquilaromáticos.**

30 Prioridad: **23.03.2004 IT MI04A0554**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.08.2011

73 Titular/es: **POLIMERI EUROPA S.p.A.**
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese, MI, IT

72 Inventor/es: **Arca, Vittorio y**
Boscolo Boscoletto, Angelo

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 364 339 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 para la hidrodesalquilación catalítica selectiva de hidrocarburos alquilaromáticos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrodesalquilación catalítica de hidrocarburos alquilaromáticos.

Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrodesalquilación catalítica de composiciones de hidrocarburo que comprenden compuestos alquilaromáticos C₈-C₁₃, opcionalmente en una mezcla con productos alifáticos y cicloalifáticos C₄-C₉.

Todavía más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrodesalquilación catalítica de hidrocarburos alquilaromáticos en una mezcla con productos alifáticos, en la que la reacción tiene lugar en presencia de agua. La presencia de agua, conjuntamente con la elección de las condiciones operativas adecuadas y la formulación de catalizador, permiten que la reacción, objetivo de la invención, resulte inesperadamente selectiva para la hidrodesalquilación de los productos alquilaromáticos, y eficiente en la supresión cuantitativa de las reacciones secundarias de transalquilación, isomerización, desproporcionado y condensación.

Lo que se ha expuesto anteriormente conduce a un elevado rendimiento de benceno, tolueno y etano (BTE) y a una formación reducida o nula de tanto metano como productos de condensación, esencialmente naftaleno y productos bifenilo.

Los procedimientos para la conversión catalítica de productos alquilaromáticos son conocidos en la literatura, en la que la adición de agua bajo las condiciones del procedimiento específicamente estimula las reacciones de isomerización, desproporcionado y transalquilación, haciendo peligrar significativamente la reacción de hidrodesalquilación, obteniendo de esta manera resultados opuestos a los que son objetivo de la presente invención.

Por ejemplo, la patente US nº 4.431.857 describe un procedimiento catalítico, realizado en presencia de un catalizador cristalino de borosilicato (AMS-1B) impregnado con molibdeno, en el que la adición de agua, entre 50 ppm y 2.000 ppm, a la mezcla de alimentación que consiste de xilenos (ortoxilenos, metaxilenos y paraxilenos) y etilbenceno, provoca su isomerización en paraxileno, inhibiendo de esta manera la desalquilación directa.

La patente US nº 5.773.679 describe un procedimiento para la conversión catalítica dirigida selectivamente hacia la reacción de desproporcionado del tolueno en paraxileno mediante la adición de agua, en continuo o intermitentemente (entre 0,01 y 10 ml*g/min), a la mezcla de alimentación, utilizando una zeolita ZSM-5 tratada con un agente silanizante. Sin embargo, el etilbenceno, presente inicialmente, y los productos alquilaromáticos más pesados que se forman, no experimentan desalquilación bajo las condiciones de reacción.

La patente US nº 6.512.155 describe un único procedimiento de isomerización que se lleva a cabo en presencia de agua (entre 75 y 750 ppm) con el fin de reunir mezclas de xilenos, bajo condiciones de desequilibrio, con etilbenceno, hacia la producción selectiva de p-xileno, de manera que produce una composición final de xilenos en el equilibrio. La reacción transcurre en presencia de un catalizador zeolítico o no zeolítico impregnado con Pt, y se añade agua en continuo o intermitentemente, sin modificación o por medio de un precursor orgánico (alcohol, éster o éter) capaz de suministrarlo bajo las condiciones de reacción.

La patente US nº 6.500.997 describe un procedimiento para la conversión de productos alquilaromáticos C₇-C₁₀ mediante desproporcionado/transalquilación, para obtener principalmente xilenos, en una composición en el equilibrio, que se lleva a cabo sobre un catalizador basado en mordenita o β -zeolita impregnada con bismuto. En este caso, la presencia de agua en la reacción no resulta deseable, aunque el sistema garantiza, según la invención, el mantenimiento de elevadas estabilidad y actividad incluso en presencia de hasta 500 ppm de agua.

Respecto a las condiciones operativas y la elección del catalizador, la patente europea nº 138.617 describe un procedimiento para la conversión de hidrocarburos aromáticos mediante hidrodesalquilación, que comprende el tratamiento de un flujo de hidrocarburos, esencialmente consistente de etilbenceno y xilenos, bajo condiciones de reacción convencionales, con un catalizador zeolita modificado con molibdeno. En el procedimiento descrito, las condiciones de reacción generales no permiten que se produzca una reacción de hidrodesalquilación sin que se produzcan simultáneamente reacciones de isomerización, transalquilación, desproporcionado y condensación. Las limitaciones de la hidrodesalquilación catalítica selectiva también derivan de diversos otros procedimientos descritos en la técnica conocida. En algunos casos, esta reacción incluso forma una reacción secundaria con respecto a las reacciones de isomerización, transalquilación, desproporcionado y condensación.

El solicitante ha encontrado inesperadamente que resulta posible inducir la reacción catalítica de hidrodesalquilación solamente, en presencia de agua, de hidrocarburos alquilaromáticos C₈-C₁₃ en benceno, tolueno y etano (BTE), sin la producción simultánea de reacciones de isomerización, transalquilación, desproporcionado y condensación, mediante la selección de condiciones operativas y una formulación de catalizador adecuadas.

En particular, la presencia de agua y de la composición de catalizador, ambos objetivos de la presente invención, han permitido inesperadamente la selección de condiciones operativas que favorecen la hidrodesalquilación sola de compuestos alquilaromáticos. Según el procedimiento, objetivo de la invención, no sólo es la reacción de hidrodesalquilación cuantitativamente selectiva hacia la formación de benceno, tolueno y etano, con una producción reducida o nula de metano y productos de condensación (derivados naftaleno y bifenilo), sino que la proporción benceno/tolueno en todos los casos es decididamente favorable a la formación de benceno. Por lo tanto, el aspecto económico del procedimiento puede referirse al valor intrínseco de ambos flujos de reacción: la fase líquida debido al valor económico del benceno y el tolueno, con referencia particular al benceno, que en todos los casos se produce en cantidades mayores que el tolueno; la fase gaseosa, como resultado de la posibilidad de reciclar el etano producido en cualquier procedimiento de pirólisis, por ejemplo mediante el reciclado en hornos, con la considerable recuperación de energía garantizada por este tipo de reciclado.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrodesalquilación catalítica por sí sola de composiciones de hidrocarburo que comprenden compuestos alquilaromáticos C₈-C₁₃, posiblemente mezclados con productos alifáticos y cicloalifáticos C₄-C₉, que comprende el tratamiento, en continuo, en presencia de agua, de dichas composiciones de hidrocarburos con un catalizador que consiste de un portador zeolita ZSM-5 que presenta una proporción molar Si/Al de entre 5 y 35, modificada con por lo menos un metal seleccionado de entre los pertenecientes a los grupos IIB, VIB y VIII, a una temperatura comprendida entre 400°C y 700°C, preferentemente entre 450°C y 600°C, una presión comprendida entre 2 y 4 MPa, preferentemente entre 2,8 y 3,6 MPa, una proporción molar de agua y carga de hidrocarburos comprendida entre 0,0006 y 0,16 (es decir, entre 0,01% y 2,5% p/p), más preferentemente entre 0,003 y 0,032 (es decir, de entre 0,05 y 0,5% p/p), una proporción molar H₂/carga de entre 3 y 6, preferentemente entre 3,8 y 5,2.

Según la presente invención, la carga de hidrocarburos que se somete a hidrodesalquilación comprende compuestos alquilaromáticos C₈-C₁₃, tales como etilbenceno, xileno, dietilbencenos, etilxilenos, trimetilbencenos, tetrametilbencenos, propilbencenos, etiltoluenos, propiltoluenos, etc. Esta carga puede proceder, por ejemplo, de efluentes de unidades de ruptura o unidades que realizan procedimientos pirolíticos, tales como el craqueo de vapor, y posiblemente pueden contener una mezcla de productos alifáticos y cicloalifáticos C₄-C₉ y compuestos orgánicos que contienen heteroátomos, tales como, por ejemplo azufre, en las cantidades típicas generalmente presentes en cargas derivadas de unidades de ruptura o procedimientos de pirólisis.

La carga de hidrocarburos utilizada en el presente procedimiento también puede someterse a tratamiento de separación, por ejemplo de destilación o extracción, para concentrar los productos que posteriormente deben someterse a hidrodesalquilación, o puede tratarse con procedimientos de aromatización para incrementar la concentración de compuestos alquilaromáticos y reducir la concentración de parafina. Además, también puede resultar necesaria una hidrogenación previa de la carga, para eliminar las insaturaciones presentes en los compuestos alifáticos y, en los mismos sustituyentes alquilos de los anillos aromáticos. La misma hidrogenación puede eliminar el azufre, nitrógeno u oxígeno de las sustancias presentes típicamente en la carga que debe tratarse, aunque este último aspecto no resulta particularmente importante debido a que, bajo las condiciones de hidrodesalquilación catalítica, según la presente invención, se eliminan cuantitativamente dichos heteroátomos (azufre, por ejemplo en forma de H₂S).

El catalizador de hidrodesalquilación, según la presente invención, consiste de una zeolita ZSM-5 modificada con por lo menos un metal seleccionado de entre los de los grupos IIB, VIB y VIII. De entre los metales, objetivo de la invención, resulta preferente el molibdeno, utilizado individualmente o en parejas. La composición del portador zeolita resulta particularmente importante para la realización de la presente invención, que comprende la hidrodesalquilación de compuestos alquilaromáticos en ausencia sustancial de reacciones laterales de isomerización, transalquilación, desproporcionado y condensación. Se ha verificado que la utilización de una zeolita ZSM-5 con un elevado contenido de aluminio, en particular que presenta proporciones molares Si/Al de entre 5 y 35, preferentemente de entre 15 y 30, contribuye a la obtención del resultado obtenido.

Las zeolitas ZSM-5 se encuentran disponibles comercialmente o pueden prepararse según procedimientos descritos en las patentes US nº 3.702.886 y nº 4.139.600. La estructura de las zeolitas ZSM-5 se describe en Kokotailo *et al.* (Nature 272:437, 1978) y en Koningsveld *et al.* (Acta Cryst. B43:127, 1987; Zeolites 10:235, 1990).

En el procedimiento de la presente invención, el catalizador zeolita preferentemente se utiliza en forma ligada, adoptando un compuesto ligante capaz de proporcionarle forma y consistencia, por ejemplo resistencia mecánica, de manera que el catalizador zeolita/ligante puede unirse convenientemente en un reactor industrial. Entre los ejemplos de ligantes se incluyen alúminas, entre ellas pseudo-bohemita y γ -alúmina; arcillas, entre ellas caolinita, vermiculita, atapulgita, smectita y montmorillonitas; sílice; aluminosilicatos; óxidos de titanio y circonio; combinaciones de dos o más de los mismos, utilizados en cantidades que proporcionen proporciones en peso de zeolita/ligante comprendidas entre 100/1 y 1/10.

La dispersión de metales en el catalizador zeolita o zeolita/ligante puede llevarse a cabo según técnicas convencionales tales como la impregnación, el intercambio de iones, la deposición de vapor o la adsorción superficial. Preferentemente se utiliza la técnica incipiente de impregnación, con una solución acuosa o acuosa-

orgánica (seleccionando preferentemente el solvente orgánico de entre alcoholes, cetonas y nitrilos o mezclas de los mismos), que contiene por lo menos uno hidrosoluble y/o organosoluble del metal, con un contenido total final del metal en el catalizador comprendido entre 0,5% y 10% en peso.

- 5 La zeolita, con o sin un ligante, se somete a impregnación con un metal de los grupos IIB, VIB y VIII, en particular molibdeno.

El catalizador ligado o no ligado puede tratarse según procedimientos entre los que se incluyen:

- 10 - la preparación de una o más soluciones de compuestos de los metales que debe portar,

- la impregnación de la zeolita con las soluciones anteriormente indicadas,

- 15 - el secado de la zeolita impregnada de esta manera,

- el calcinado de la zeolita, impregnada y secada, a temperaturas de entre 400°C y 650°C,

posiblemente repitiendo las etapas anteriormente indicadas varias veces, según se requiera.

- 20 Son ejemplos de compuestos de los metales utilizados: acetato de molibdeno (II), molibdato amónico (VI), dimolibdato diamónico (III), heptamolibdato amónico (VI), fosfomolibdato amónico (VI) y sales análogas de sodio y potasio, bromuro de molibdeno (III), cloruro de molibdeno (III)-(V), fluoruro de molibdeno (VI), oxiclorigenato de molibdeno (VI), sulfuro de molibdeno (IV)-(VI), ácido molibdico y las sales ácidas correspondientes de amonio, sodio y potasio, y óxido de molibdeno (II-VI).

- 25 Al final de la impregnación, el contenido total de metales, solos o en parejas, en el catalizador, se encuentra comprendido entre 0,1% y 10% en peso, preferentemente entre 0,5% y 8% en peso.

- 30 Tras completar la preparación del catalizador, éste se carga en un reactor de lecho fijo, se alimenta en continuo con la carga de hidrocarburo, hidrógeno y agua. Se alimenta agua, según resulte conveniente, ya vaporizada, de manera que pueda mezclarse directamente con la carga de hidrocarburos, que previamente se lleva a la fase gaseosa, o mediante la adición de un compuesto portador, miscible con la carga líquida, capaz de liberarla bajo las condiciones de reacción.

- 35 Entre los compuestos miscibles con la carga líquida de hidrocarburos, pueden utilizarse alcoholes, éteres y ésteres. Resultan preferentes los alcoholes, y entre ellos, etanol y alcohol fenílico. Por ejemplo, el alcohol etílico libera el agua deseada y etileno, bajo las condiciones de reacción. Éste último se hidrogena inmediatamente a etano, añadiéndolo a la cantidad presente en la fase gaseosa producida selectivamente mediante la reacción de hidrodesequilación.

- 40 Entre los parámetros experimentales fundamentales, la selección del caudal de los reactivos resulta de vital importancia para obtener una hidrodesequilación selectiva de los hidrocarburos aromáticos C₈-C₁₃ posiblemente mezclados con hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos C₄-C₉. Por lo tanto, las tasas de alimentación de la mezcla de hidrocarburos, agua e hidrógeno, o del compuesto portador, deben ser suficientes para garantizar una LSHV (velocidad horaria espacial del líquido), calculado a partir del flujo de hidrocarburos, comprendida entre 3 y 5 h⁻¹ y, más preferentemente, entre 3,5 y 4,5 h⁻¹.

- 50 Con este fin, la proporción molar entre hidrógeno y la carga alimentada al reactor debe permanecer dentro del intervalo de entre 3 y 6 mol/mol, más preferentemente de entre 3,8 y 5,2 mol/mol. En particular, la proporción molar de agua a carga de hidrocarburo alimentada al reactor se encuentra comprendida entre 0,0006 y 0,16 (es decir, entre 0,01% y 2,5% p/p), más preferentemente entre 0,003 y 0,032 (es decir, entre 0,05% y 0,5% p/p).

- 55 El aparato experimental para la reacción incluye un reactor de lecho fijo de acero inoxidable con un diámetro interno de 20 mm y una altura total de 84,5 cm, un dispositivo de calentamiento eléctrico que circunda al reactor, un sistema de enfriamiento, un separado gas-líquido y una bomba de alta presión de líquido.

- 60 La sección isotérmica del reactor, mantenida a una temperatura constante mediante un control automático, se carga con el catalizador. El volumen restante del reactor se rellena con un sólido inerte en forma de gránulos, por ejemplo corindón, con el fin de garantizar una distribución y mezcla óptimos del flujo de reactivo gaseoso antes del suministro a la reacción del flujo catalítico y calor.

- 65 Un precalentador, situado antes del reactor, que funciona a una temperatura comprendida entre 200°C y 400°C, más preferentemente entre 250°C y 320°C, contribuye a un contacto óptimo de los reactivos en la fase gaseosa (mezcla de hidrocarburos, agua e hidrógeno) con el catalizador. Este sistema favorece el establecimiento de condiciones isotérmicas en tiempos muy rápidos, no limitados únicamente al lecho fijo, sino también en todo el reactor,

permitiendo un control más fácil y exacto de la temperatura operativa del catalizador. Los efluentes líquidos y gaseosos producidos por la reacción se separan y se analizan mediante cromatografía de fases, a intervalos.

Los ejemplos siguientes proporcionan una ilustración adicional del procedimiento según la presente invención.

5

Ejemplo de referencia para la preparación de catalizador

Catalizador A (a título comparativo)

10 Se preparó un catalizador A, obtenido mediante la mezcla de una zeolita ZSM-5 y una alúmina a modo de ligante, encontrándose las dos fases en una proporción en peso de 60/40, y extruyendo la mezcla.

El producto extruido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas y su área superficial BET es de 290 m²/g.

15 Tras alcanzar la temperatura ambiente, lo anterior se tritura y se tamiza, produciendo unos polvos que presentan dimensiones de malla de entre 20 y 40 (entre 0,84 mm y 0,42 mm), de manera que 12,4 gramos de polvos de catalizador presentan un volumen equivalente de 20 ml.

Catalizador B

20 Se obtuvo el catalizador B mediante impregnación del catalizador A (50 g) con una solución acuosa (60 ml) que contenía 1,88 g de molibdato amónico [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] a aproximadamente 25°C durante 16 horas, y posteriormente se sometió a un flujo de nitrógeno durante 12 horas, se secó en un horno a 120°C durante 4 horas bajo vacío y se calcinó en aire a 550°C durante 5 horas. El contenido calculado de molibdeno es de 2,0% en peso, frente al valor de 2,1% en peso determinado mediante análisis de ICP-MS.

25

Ejemplos 1 a 9

30 Se cargó el reactor con 20 cm³ (12,4 g) de catalizador A, mientras que el volumen restante se rellenó con gránulos de corindón para garantizar la distribución y mezcla óptimos del flujo gaseoso de los reactivos y del calor suministrado a la reacción.

35 Las cargas de hidrocarburo, las composiciones de las cuales se indican en la Tabla 1, se alimentaron al reactor convenientemente mezclados con hidrógeno. La fracción alifática en la carga consistía de productos C₄-C₉ y el anillo indano C₅ saturado. El etanol presente en la Carga 2 en una cantidad de 5% p/p suministraba una cantidad de agua equivalente de 1,95% p/p.

40

Tabla 1. Composición de la carga de alimentación

Tipo de carga	Carga 1	Carga 2
Concentración	% en peso	% en peso
Etanol (H ₂ O como portador)	-	5
Etilbenceno	34	32,3
o-xileno, m-xileno, p-xileno	32	30,4
Indano	9	8,6
Cumeno	1	0,9
n-propilbenceno	3	2,9
2-etiltolueno, 3-etiltolueno, 4-etiltolueno	16	15,2
Σ(alifático C ₄ -C ₉ + aromático C ₉ +)	5	4,7
Total	100	100

La reacción se llevó a cabo a una presión de 3 MPa con un caudal de la carga de reactivo suficiente para presentar una LHSV de entre 3,9 y 4,1 h⁻¹, y una proporción molar de H₂/carga de entre 4,2 y 4,4. Se indican los resultados en la Tabla 2, a continuación.

Tabla 2

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura de reacción	510 °C	510 °C	510 °C	510 °C	550 °C	550 °C	550 °C	550 °C
Catalizador	A	A	B	B	A	A	B	B
Carga	1	2	1	2	1	2	1	2
Conversión de carga (%)	78,6	76,4	84,5	80,9	81,3	76,1	88,7	81,8
Composición del efluente líquido	% en peso							
Metano	10,3	2,6	3,2	1,0	13,8	2,7	7,0	1,5
Etano (E)	11,2	6,8	20,6	14,8	11,4	9,7	19,2	15,4
Σ C3	3,1	7,8	3,8	3,3	1,3	7,5	2,2	2,5
Σ C4-C5	...	0,2	0,1	0,1	...	0,2	0,1	0,1
Etilbenceno	0,9	2,8	0,2	1,0	0,8	3,5	0,1	0,6
o, m, p-xileno	15,9	20,2	13,1	16,4	14,5	21,3	10,0	15,5
Indano
Cumeno
Σ C ₉ -C ₉₊ compuestos aromáticos	5,5	4,2	3,0	3,3	5,0	2,4	1,9	2,4
Benceno (B)	24,0	29,2	27,2	33,8	26,3	26,9	29,6	35,1
Tolueno (T)	28,4	26,2	28,8	26,3	26,9	25,8	29,9	26,9
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Σ BT	52,4	55,4	56,0	60,1	53,3	52,7	59,5	62,0
Selectividad para BT	66,7	72,5	66,3	74,3	65,6	69,3	67,1	75,8
Σ BTE	63,9	62,2	76,6	74,9	64,7	62,4	78,7	77,4
Selectividad para BTE	80,9	81,4	90,6	92,6	79,6	82,0	88,7	94,6
R(B/T)	0,76	1,12	0,94	1,29	0,98	1,04	0,9,9	1,31
R(BE/T)	1,24	1,37	1,66	1,85	1,40	1,42	1,63	1,88

Tabla 3

Ejemplo	4	8	9
Temperatura de reacción	510 °C	550 °C	585 °C
Catalizador	B	B	B
Carga	2	2	2
Conversión de carga (%)	80,9	81,8	86,1
Composición del efluente líquido	% en peso	% en peso	% en peso
Metano	1,0	1,5	1,6
Etano (E)	14,8	15,4	16,1
Σ C3	3,3	2,5	1,8
Σ C4-C5	0,1	0,1	0,1
Etilbenceno	1,0	0,6	0,4
o, m, p-xileno	16,4	15,5	11,3
Indano
Cumeno
Σ C ₉ -C ₉₊ compuestos aromáticos	3,3	2,4	1,8
Benceno (B)	33,8	35,1	37,5
Tolueno (T)	26,3	26,9	29,0
Total	100,0	100,0	100,0
Σ BT	60,1	62,0	66,5
Selectividad para BT	74,3	75,8	77,2
Σ BTE	74,9	77,4	82,6
Selectividad para BTE	92,6	94,6	95,9
R(B/T)	1,29	1,31	1,29
R(BE/T)	1,85	1,88	1,85

5 Bajo las mismas operativas, puede observarse (ver la Tabla 2, Ejemplos 1 a 8) cómo, tanto a 510°C como a 550°C, la selectividad de la reacción de hidrodeshalquilación en benceno más tolueno (BT, fase líquida) o a benceno más tolueno más etano (BTE, fase líquida y fase gas) en todos los casos es máxima en el caso de que el sistema catalítico ZSM-5/Mo opere en presencia de H₂O (Ejemplos 4 y 8).

10 Las proporciones B/T y BE/T que pueden considerarse como "índices principales" de la selectividad de hidrodeshalquilación, proporcionan una ilustración directa de dicha tendencia positiva.

15 La Tabla 3 (Ejemplos 4, 5 y 9) y la figura 1 adjunta muestran cómo, bajo globalmente las mismas condiciones operativas, el incremento de temperatura hasta 585°C (Ejemplo 9) permite incrementar la conversión de la carga hasta valores típicos de los ensayos con únicamente molibdeno. Esta recuperación de la conversión se obtiene como resultado de la reducción significativa de la concentración residual de xilenos y aromáticos más pesados (C₉-C₉₊). La cantidad de xilenos y de productos aromáticos de orden superior convertida en cada fase individual resulta suficiente para mantener su reciclado al afluente del reactor.

20 La concentración de metano derivado de la hidrogenólisis del anillo aromático (generalmente favorecida a las temperaturas más altas) no varía significativamente y en los ensayos con H₂O, en todo momento se mantiene a niveles sustancialmente inferiores a los obtenidos con molibdeno solo. Además, la reducción simultánea en la cantidad de productos aromáticos más pesados (C₉-C₉₊) minimiza la posibilidad de formación de reacciones secundarias de condensación (también favorecidas generalmente a las temperaturas más altas), creando productos aromáticos policondensados y coque, que desactivan el catalizador.

25

Todos dichos resultados indican la inesperada existencia de una sinergia extremadamente fuerte entre el catalizador y H₂O, en el grado de que el sistema ZSM-5/Mo/H₂O globalmente debería considerarse el catalizador real de reacción. Los resultados referentes a la conversión y selectividad y en consecuencia también a la actividad, indican una inesperada estabilidad del sistema catalítico con respecto a los efectos de degradación debidos a la presencia de agua también a temperaturas elevadas, al contrario de lo descrito en el estado de la técnica.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la hidrodesalquilación catalítica separada de composiciones de hidrocarburo que comprenden compuestos alquilaromáticos C₈-C₁₃, opcionalmente en una mezcla con productos alifáticos y cicloalifáticos C₄-C₉, incluyendo el procesamiento en continuo de dichas composiciones de hidrocarburo, en presencia de agua, con un catalizador que consiste en una zeolita ZSM-5 que presenta una proporción molar Si/Al comprendida entre 5 y 35, modificada con por lo menos un metal seleccionado de entre los pertenecientes a los grupos IIB, VIB y VIII, a una temperatura comprendida entre 400°C y 700°C, una presión de entre 2 y 4 MPa, una proporción molar de agua a carga de hidrocarburo comprendida entre 0,0006 y 0,16 (es decir, de entre 0,01% y 2,5% p/p) y una proporción molar entre H₂ y carga comprendida entre 3 y 6.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción de hidrodesalquilación catalítica se lleva a cabo en presencia de agua, previamente vaporizada y mezclada con la fracción de hidrocarburo en fase gaseosa antes de su entrada en el reactor, o añadida a la fracción líquida de hidrocarburo hasta su saturación a temperatura ambiente, o mediante un compuesto miscible con la carga y capaz de liberarlo durante la reacción.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que los compuestos capaces de liberar agua y de generar especies de hidrocarburo alifático y/o aromático de la misma naturaleza que aquellos presentes en las fases líquida y gaseosa de la reacción son alcoholes, éteres, ésteres o mezclas de los mismos.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que los compuestos son etanol y alcohol fenético.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción molar entre agua y carga de alimentación al reactor se encuentra comprendida entre 0,003 y 0,032 (es decir, entre 0,05% y 0,5% p/p).
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de hidrodesalquilación tiene lugar a temperaturas comprendidas entre 450°C y 600°C, a presiones comprendidas entre 2,8 MPa y 3,6 MPa, proporciones molares de H₂/carga comprendidas entre 3,8 y 5,2 y con caudales de reactivo suficientes para garantizar una LHSV (velocidad espacial horaria de líquido) calculada para el flujo de hidrocarburo, comprendida entre 3 y 5 h⁻¹, preferentemente entre 3,5 y 4,5 h⁻¹.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la carga de hidrocarburo sometida a hidrodesalquilación comprende compuestos alquilaromáticos C₈-C₁₃ seleccionados de entre etilbenceno, xilenos, propilbencenos, etiltoluenos, trimetilbencenos, dietilbencenos, etilxilenos, tetrametilbencenos, propiltoluenos, etiltrimetilbencenos, trietilbencenos y dipropiltoluenos.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la carga de hidrocarburo aromático C₈-C₁₃ deriva de unidades de ruptura o de unidades que realizan procedimientos pirolíticos, o del craqueo de vapor.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la carga de hidrocarburo sometida a hidrodesalquilación comprende compuestos alquilaromáticos C₈-C₁₃ opcionalmente mezclados con productos alifáticos y cicloalifáticos C₄-C₉ y compuestos orgánicos que contienen heteroátomos.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador consiste en una zeolita ZSM-5 en forma ligada, con ligantes seleccionados de entre alúminas, entre ellas la pseudoboehmita y la γ -alúmina; arcillas, entre ellas la caolinita, las smectitas y las montmorillonitas; sílice; aluminosilicatos; óxidos de titanio y de circonio; mezclas de los mismos, con proporciones en peso de zeolita/ligante comprendidas entre 100/1 y 1/10.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador ZSM-5/ligante se modifica con por lo menos un metal seleccionado de entre los pertenecientes a los grupos IIB, VIB y VIII.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el metal es el molibdeno.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zeolita ZSM-5 se caracteriza por una proporción molar Si/Al comprendida entre 15 y 30.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la dispersión de metales sobre el catalizador se lleva a cabo según técnicas seleccionadas de entre la impregnación, el intercambio iónico, la deposición de vapor o la adsorción superficial.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zeolita ZSM-5 sin modificación o en forma ligada se impregna con metales de los grupos IIB, VIB y VIII, según procedimientos que comprenden:
- preparar una o más soluciones de compuestos de los metales que deben portarse,
 - impregnar la zeolita con las soluciones anteriormente indicadas,

- secar la zeolita impregnada de esta manera,

- calcinar la zeolita, impregnada y seca, a temperaturas comprendidas entre 400°C y 650°C,

5

- posiblemente repetir las etapas anteriormente indicadas varias veces.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la dispersión de los metales sobre el catalizador tiene lugar mediante impregnación con una solución acuosa o acuoso-orgánica, estando seleccionado el solvente orgánico de entre alcoholes, cetonas y nitrilos o mezclas de los mismos, que contiene por lo menos un compuesto hidrosoluble u organosoluble del metal en concentraciones suficientes para que el contenido final total del metal en el catalizador se encuentre comprendido entre 0,1% y 10% en peso.

10

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido total de metales en el catalizador se encuentra comprendido entre 0,5% y 8% en peso.

15

Fig.1

