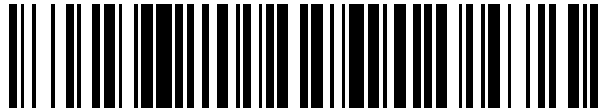


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 211**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/76**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2011 E 11735641 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2595943**

54 Título: **Procedimiento para la producción de compuestos aromáticos a partir de metano**

30 Prioridad:

**21.07.2010 EP 10170257**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.08.2015**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHNEIDER, CHRISTIAN;  
AHRENS, SEBASTIAN;  
BACHMANN, KATI;  
COELHO TSOU, JOANA;  
HEIDEMANN, THOMAS y  
WENTINK, ANNEBART ENGBERT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 542 211 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 producción de compuestos aromáticos a partir de metano.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la práctica de reacciones endotérmicas catalizadas heterogéneamente en las que se realiza la conversión de los reactantes en presencia de una mezcla de partículas intercambiadoras de calor inertes y partículas catalizadoras, en el que las partículas catalizadoras se regeneran a intervalos regulares en atmósfera no oxidativa y el calor de reacción necesario se aporta mediante la separación de las partículas intercambiadoras de calor inertes, calentamiento de las partículas intercambiadoras de calor en una zona de calentamiento y realimentación de las partículas intercambiadoras de calor calentadas a la zona de reacción. El procedimiento según la invención es especialmente bien adecuado para la deshidroaromatización no oxidativa de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> en presencia de catalizadores que contienen zeolita.

10 En muchas reacciones endotérmicas, el suministro de la energía necesaria para ellas representa un desafío especial. Si la reacción se calienta indirectamente, son necesarias grandes superficies intercambiadoras de calor que configuran un procedimiento instrumental y económicamente costoso. Además, en las superficies intercambiadoras de calor tienen lugar frecuentemente reacciones secundarias indeseadas debido a las altas temperaturas, por ejemplo coquización en la conversión de hidrocarburos. Esto es válido entre otros también para la deshidroaromatización no oxidativa de metano (DHAM), que es una reacción endotérmica y con suministro externo de calor.

15 Es una posibilidad para el aporte directo del calor de reacción el uso de partículas que no toman parte en la reacción como partículas intercambiadoras de calor, que se calientan en un reactor externo dado el caso junto con partículas catalizadoras mediante contacto directo con gases de escape de combustión o mediante combustión directa de un combustible a una temperatura superior a la temperatura de reacción, y a continuación se realimentan a la zona de reacción. La energía necesaria para la reacción se transfiere a continuación mediante contacto directo de las partículas intercambiadoras de calor inertes con las partículas catalizadoras. Dichos procedimientos, en los que se utilizan partículas inertes para acoplamiento del calor de reacción, son conocidos en el estado de la técnica.

20 Es otro problema en muchas reacciones catalizadas por sólidos la desactivación creciente del catalizador utilizado, que debe regenerarse regularmente. Así, se realiza en la aplicación industrial de la deshidroaromatización de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> en condiciones no oxidativas una coquización de los catalizadores, que rebaja en un tiempo relativamente corto la actividad del catalizador, lo que conduce a ciclos de producción cortos y una alta necesidad de regeneración. Frecuentemente, acompaña a la coquización una vida útil acortada del catalizador. La regeneración de los catalizadores es problemática, ya que para un procedimiento económico por un lado deben ser recuperables regularmente las actividades de partida, y por otro lado esto debe ser posible durante un gran número de ciclos.

25 Los depósitos de coque actúan además desfavorablemente sobre el balance de masas o el rendimiento, ya que cada molécula de reactante que se transforma en coque no está ya a disposición para la reacción deseada hasta compuestos aromáticos. Las selectividades de coque alcanzadas hasta ahora en el estado de la técnica se encuentran en la mayoría de casos en más de un 20 % referido a los compuestos alifáticos reaccionados.

30 Son conocidos procedimientos en los que se suministra el calor de reacción mediante calentamiento de partículas intercambiadoras de calor y las partículas catalizadoras se regeneran regularmente.

35 En el documento US 5.030.338, se describe un procedimiento para la aromatización alifática en presencia de zeolitas como catalizadores y partículas inertes, en el que se retira la mezcla de catalizador desactivado y partículas inertes de la zona de reacción, se libera la mezcla de hidrocarburos adheridos mediante extracción por arrastre y se separa la mezcla extraída por arrastre en una corriente que contiene predominantemente partículas catalizadoras y una segunda corriente que contiene esencialmente partículas inertes. La corriente que contiene predominantemente catalizador se transporta a una zona de regeneración y se regenera con un gas que contiene oxígeno. La segunda corriente que contiene predominantemente partículas inertes se aporta a una zona de combustión, en esta zona se calientan las partículas inertes mediante combustión de un combustible con oxígeno. El calor de reacción se aporta a la zona de reacción mediante la mezcla de partículas catalizadoras e inertes.

40 El documento US 2.763.596 se refiere a un procedimiento para el tratamiento de hidrocarburos en presencia de oxígeno y en presencia de partículas catalizadoras sólidas, en el que aumenta la aromaticidad de los hidrocarburos. Para aportar el calor de reacción necesario a la zona de reacción, se ponen en circulación partículas intercambiadoras de calor por un lado entre la zona de regeneración y la zona de reacción y por otro lado entre la zona de reacción y la zona de calentamiento. En la zona de regeneración, se regeneran las partículas inertes y partículas catalizadoras con oxígeno de los depósitos de carbono con liberación de calor, en la zona de calentamiento se calientan las partículas inertes con gases escape de combustión.

45 En los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, se exponen las partículas catalizadoras y partículas intercambiadoras de calor inertes a altas cargas mecánicas, químicas y térmicas por los muchos procesos de transporte necesarios entre zona de reacción, zona de regeneración y zona de calentamiento, que conducen a un acortamiento de la vida útil de los catalizadores.

Frente a los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, existe por tanto la necesidad de otros procedimientos mejorados para la práctica de reacciones endotérmicas catalizadas heterogéneamente, particularmente reacciones catalizadas con catalizadores que contienen zeolita.

5 Este objetivo se consigue según la invención mediante un procedimiento para la práctica de reacciones endotérmicas catalizadas heterogéneamente que comprende las etapas de

(a) práctica de la reacción en una zona de reacción en presencia de una mezcla que contiene partículas catalizadoras y partículas intercambiadoras de calor inertes,

(b) regeneración de las partículas catalizadoras que comprende

10 (b1) transporte de la mezcla que contiene partículas catalizadoras y dado el caso partículas intercambiadoras de calor inertes a una zona de regeneración,

(b2) regeneración de las partículas catalizadoras y dado el caso las partículas intercambiadoras de calor inertes en atmósfera no oxidativa y

(b3) realimentación de las partículas catalizadoras regeneradas a la zona de reacción, y

(c) aporte del calor a la zona de reacción que comprende las etapas de

15 (c1) separación de las partículas intercambiadoras de calor inertes de las partículas catalizadoras entre las etapas (a) y (b), durante la etapa (b) o después de la etapa (b),

(c2) transporte de las partículas intercambiadoras de calor inertes separadas a una zona de calentamiento y

20 (c3) calentamiento de las partículas intercambiadoras de calor inertes y realimentación de las partículas intercambiadoras de calor inertes calentadas a la zona de reacción.

Según una forma de realización preferida, se trata en la reacción de la etapa (b) de una deshidroaromatización no oxidativa de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> en presencia de partículas catalizadoras que contienen zeolita.

25 Según otra forma de realización preferida, se regeneran las partículas catalizadoras y dado el caso las partículas intercambiadoras de calor inertes en la etapa (b2) mediante suministro de una corriente gaseosa de regeneración que contiene oxígeno.

Sorprendentemente, se ha mostrado que la separación de las partículas catalizadoras de las partículas intercambiadoras de calor inertes antes del calentamiento de las partículas intercambiadoras de calor inertes en una columna ascendente o con gases de escape de combustión calientes y la regeneración de las partículas catalizadoras en atmósfera no oxidativa alargan la vida útil del catalizador. Como se ha descubierto por los inventores, por ejemplo en DHAM en presencia también de pequeñas cantidades de agua a las temperaturas reinantes habitualmente en el calentamiento de más de 700 °C, se reduce la reactividad del catalizador que contiene zeolita, véase el ejemplo 1. Esto está acompañado por una reducción del grado de cristalinidad de la zeolita contenida en el catalizador. En la combustión de combustibles que contienen átomos de hidrógeno, como metano, con oxígeno o aire, se genera vapor de agua que, en el calentamiento de las partículas catalizadoras mediante combustión o los gases de escape de la combustión así generados, daña irreversiblemente la zeolita contenida en el catalizador. El acoplamiento del calor de reacción para la deshidroaromatización de metano mediante calentamiento externo de las partículas catalizadoras mediante combustión de un combustible como metano en una columna ascendente directamente en presencia de las partículas para calentar, como se describe por ejemplo en el documento US 2008/0249342 A1, puede dañar irreversiblemente por tanto el catalizador. Este problema puede evitarse no calentando el catalizador mediante contacto directo con los gases de escape de la combustión, sino con los gases de escape de la combustión de una corriente de gas exenta de agua (por ejemplo, nitrógeno o hidrógeno), que, en contacto directo con el catalizador, calienta este. Esta variante de procedimiento es sin embargo industrialmente costosa (superficies de intercambio de calor, circulación de gas inerte) y cara. Además, la necesidad total de energía en esta variante de procedimiento se encuentra por encima de la del calentamiento directo debido a las limitaciones industriales, p.ej. del soplador de gas inerte utilizado.

La variante de procedimiento según la invención posee por ello la ventaja de que las partículas catalizadoras no entran en contacto directo con los gases de escape de la combustión y por tanto no se dañan por el agua allí contenida. Ya que las partículas catalizadoras circulan solo entre la zona de regeneración y la zona de reacción (y no se llevan también a una zona de calentamiento) y que las partículas intercambiadoras de calor inertes acceden junto con las partículas catalizadoras a la zona de regeneración o se separan ya antes y se transportan a la zona de calentamiento, los trayectos de transporte necesarios son claramente más cortos que en el procedimiento del estado de la técnica. Esto repercute ventajosamente sobre la vida útil del catalizador.

En reacciones en las que las partículas catalizadoras se desactivan por depósitos de coque y/o depósitos que contienen carbono, es especialmente ventajosa la regeneración mediante suministro de una corriente gaseosa de

regeneración que contiene hidrógeno, ya que aquí el carbono contenido en los depósitos se transforma de nuevo en metano y puede reutilizarse, esto es válido particularmente en el caso de utilizar metano como reactante en la reacción de la etapa (a). Si se separan los intercambiadores de calor inertes en la zona de regeneración de las partículas catalizadoras, pueden transformarse de nuevo en metano, con el empleo de una corriente gaseosa de regeneración que contiene hidrógeno, dado el caso también los depósitos que contienen carbono encontrados sobre las partículas intercambiadoras de calor inertes.

Presenta ventajas muy especiales una forma de realización de la presente invención en la que las partículas intercambiadoras de calor y las partículas catalizadoras se separan entre sí en la zona de regeneración o después y se lleva a cabo la regeneración mediante un gas de regeneración que contiene hidrógeno. En este caso, pueden transformarse en hidrocarburos los depósitos que contienen carbono sobre ambas clases de partículas. Si la zona de regeneración se incluye a este respecto directamente en la zona de reacción, los trayectos de transporte para las partículas catalizadoras se vuelven muy cortos y disminuye de nuevo la carga mecánica de las partículas catalizadoras utilizadas.

A continuación, se ilustra detalladamente la invención.

"Catalizado heterogéneamente" significa en el marco de la invención que al menos una parte del catalizador o catalizadores usados, preferiblemente la totalidad del catalizador o catalizadores utilizados, se presenta como sólido y el reactante o reactantes utilizados en forma de gas y/o líquido.

Se entiende como "partículas intercambiadoras de calor inertes" las partículas existentes que no influyen negativamente en la reacción de la etapa (a), preferiblemente no participan en la reacción llevada a cabo en la etapa (a), y esencialmente sirven como medio para aportar calor desde el exterior a la zona de reacción.

Con relación a la regeneración, no oxidativa significa en el marco de la presente invención que los depósitos de coque procedentes de la reacción de la etapa (a) sobre el catalizador no se transforman en CO y/o CO<sub>2</sub> para su regeneración mediante agentes oxidantes como aire u oxígeno, sino que se retiran reductivamente. Particularmente, la concentración de agentes oxidantes en la mezcla utilizada para regeneración de la etapa (b2) se encuentra por debajo de 5 % en peso, preferiblemente por debajo de 1 % en peso, con especial preferencia por debajo de 0,1 % en peso, con muy especial preferencia está exenta de agentes oxidantes.

No oxidativa según la presente invención significa con respecto a la deshidroaromatización (DHAM) de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que la concentración de agentes oxidantes como oxígeno u óxidos de nitrógeno en la corriente de reactante E se encuentra por debajo de 5 % en peso, preferiblemente por debajo de 1 % en peso, con especial preferencia por debajo de 0,1 % en peso. Se prefiere muy especialmente la mezcla exenta de oxígeno. Igualmente, se prefiere especialmente una concentración de agentes oxidantes en la mezcla E que es menor o igual a la concentración de agentes oxidantes en la fuente de la que proceden los compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

En la etapa (a) del procedimiento según la invención, se lleva a cabo una reacción endotérmica catalizada heterogéneamente en presencia de al menos un catalizador, preferiblemente un catalizador que contiene zeolita. En esta reacción, puede tratarse en principio de cualquier reacción endotérmica catalizada heterogéneamente en la que el calor de reacción necesario se suministre directamente a la zona de reacción y las partículas catalizadoras deban regenerarse regularmente. Dichas reacciones son, por ejemplo, deshidrataciones, particularmente la deshidroaromatización no oxidativa de compuestos alifáticos, la aromatización deshidratante de compuestos cicloalifáticos así como reacciones de gasificación y pirólisis.

Según la invención, se trata preferiblemente en la reacción llevada a cabo en la etapa (a) de la deshidroaromatización no oxidativa de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Esta se describe detalladamente a continuación.

En la deshidroaromatización no oxidativa de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (DHAM), se hace reaccionar una corriente de reactante E que contiene al menos un compuesto alifático de 1 a 4 átomos de carbono en presencia de al menos un catalizador con liberación de hidrógeno hasta compuestos aromáticos. Pertenecen a estos compuestos alifáticos, por ejemplo, metano, etano, propano, n-butano, isobutano, eteno, propeno, 1- y 2-buteno e isobuteno. En una forma de realización de la invención, la corriente de reactante E contiene al menos un 50 % en moles, preferiblemente al menos un 60 % en moles, con especial preferencia al menos un 70 % en moles, con extraordinaria preferencia al menos un 80 % en moles, particularmente al menos un 90 % en moles de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Entre los compuestos alifáticos, se usan con especial preferencia los alcanos saturados, la corriente de reactante E contiene entonces al menos un 50 % en moles, preferiblemente al menos un 60 % en moles, con especial preferencia al menos un 70 % en moles, con extraordinaria preferencia al menos un 80 % en moles, con particular preferencia al menos un 90 % en moles, de alcanos de 1 a 4 átomos de C.

Entre los alcanos, se prefieren metano y etano, particularmente metano. Según esta forma de realización de la presente invención, la corriente de reactante E contiene al menos un 50 % en moles, preferiblemente al menos un 60 % en moles, con especial preferencia al menos un 70 % en moles, con extraordinaria preferencia al menos un 80 % en moles, particularmente al menos un 90 % en moles de metano.

- Preferiblemente, se utiliza como fuente de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> gas natural. La composición típica del gas natural se parece a la siguiente: 75 a 99 % en moles de metano, 0,01 a 15 % en moles de etano, 0,01 a 10 % en moles de propano, hasta 6 % en moles de butano, hasta 30 % en moles de dióxido de carbono, hasta 30 % en moles de ácido sulfhídrico, hasta 15 % en moles de nitrógeno y hasta 5 % en moles de helio. El gas natural puede purificarse y enriquecerse antes del empleo en el procedimiento según la invención según procedimientos conocidos por el especialista. Pertenece a la purificación, por ejemplo, la retirada del ácido sulfhídrico o dióxido de carbono dado el caso presentes en el gas natural y otros compuestos indeseados en procedimientos posteriores.
- Los compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> contenidos en la corriente de reactante E pueden proceder también de otras fuentes, por ejemplo producirse en el refinado de petróleo. Los compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pueden fabricarse también de forma regenerativa (p.ej. biogás) o sintética (p.ej. síntesis de Fischer-Tropsch).
- En caso de usar biogás como fuente de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, la corriente de reactante E puede contener adicionalmente amoníaco, trazas de alcoholes inferiores y otras adiciones típicas para biogás.
- En otra forma de realización del procedimiento según la invención, puede utilizarse como corriente de reactante E GLP (gas licuado del petróleo). Según otra forma de realización del procedimiento según la invención, puede utilizarse como corriente de reactante E GNL (gas natural licuado).
- Pueden adicionarse a la corriente de reactante E adicionalmente hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno así como uno o varios gases nobles. Preferiblemente, la corriente de reactante E contiene hidrógeno, preferiblemente de 0,1 a 10 % en vol. de hidrógeno, con especial preferencia de 0,1 a 5 % en vol. de hidrógeno.
- En la zona de reacción, tiene lugar la conversión de la corriente de reactante E, en condiciones no oxidativas en presencia de un catalizador en forma de partícula, en una corriente de producto P que contiene hidrocarburos aromáticos. En la deshidroaromatización, reaccionan los compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> contenidos en la corriente de reactante E con deshidratación y ciclación hasta los correspondientes compuestos aromáticos, liberándose hidrógeno. La DHAM se lleva a cabo habitualmente en presencia de catalizadores adecuados. Son conocidos para el especialista dichos catalizadores así como procedimientos para su fabricación. Habitualmente, los catalizadores de DHAM contienen un portador poroso y al menos un metal aplicado sobre el mismo. Se usa como portador habitualmente un compuesto inorgánico cristalino o amorfo.
- Según la invención, el catalizador contiene preferiblemente al menos una zeolita como portador. Según la invención, la zeolita contenida en los catalizadores presenta con especial preferencia una estructura que se selecciona de los tipos de estructura de Pentasil y MWW y que se selecciona con particular preferencia de los tipos de estructura de MFI, MEL y estructuras mixtas de MFI y MEL y MWW. Se utiliza con muy especial preferencia una zeolita de tipo ZSM-5 o MCM-22. Las referencias de los tipos de estructura de zeolita corresponden a los datos de W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolithe Structure Types", Elsevier, 3ª edición, Ámsterdam 2001. La síntesis de zeolitas es conocida por el especialista y puede llevarse a cabo a partir de aluminato alcalino, silicato alcalino y SiO<sub>2</sub> amorfo en condiciones hidrotérmicas. En este sentido, puede controlarse el tipo de sistemas de canales formados en las zeolitas mediante moléculas de molde orgánicas, mediante la temperatura y otros parámetros experimentales.
- Las zeolitas pueden contener además de Al otros elementos como Ga, B, Fe o In.
- Habitualmente, el catalizador de DHAM contiene al menos un metal. Habitualmente, se selecciona el metal de los grupos 3 a 12 del sistema periódico de los elementos (IUPAC). Según la invención, el catalizador de DHAM contiene preferiblemente al menos un elemento seleccionado de los metales de transición de los grupos 6 a 11. Con especial preferencia, el catalizador de DHAM contiene Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag o Au. Particularmente, el catalizador de DHAM contiene al menos un elemento seleccionado del grupo de Mo, W, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt y Cu. Con muy especial preferencia, el catalizador de DHAM contiene al menos un elemento seleccionado del grupo de Mo, W y Re.
- Según la invención, el catalizador de DHAM contiene con igual preferencia al menos un metal como componente activo y al menos otro metal como dopaje. El componente activo se selecciona según la invención de Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt. El dopaje se selecciona según la invención del grupo de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, V, Zn, Zr y Ga, preferiblemente del grupo de Fe, Co, Ni y Cu. Según la invención, el catalizador de DHAM puede contener más de un metal como componente activo y más de un metal como dopaje. Estos se seleccionan respectivamente de los metales dados para componentes activos y dopaje.
- El al menos un metal se aplica sobre el portador según la invención según procedimientos de química húmeda o química seca conocidos por el especialista.
- Según la invención, el catalizador contiene de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 15 % en peso, con especial preferencia de 0,5 a 10 % en peso, referido respectivamente al peso total del catalizador, del al menos un metal.

Según la invención, el catalizador puede contener al menos un metal del grupo de los componentes activos en combinación con al menos un metal seleccionado del grupo de dopaje. En este caso, la concentración de componentes activos se encuentra a 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente a 0,2 a 15 % en peso, con especial preferencia a 0,5 a 10 % en peso, referido respectivamente al peso total del catalizador.

- 5 El dopaje se presenta en este caso en el catalizador según la invención a una concentración de al menos 0,1 % en peso, preferiblemente al menos 0,2 % en peso, con muy especial preferencia al menos 0,5 % en peso, referido al peso total del catalizador.

Según otra forma de realización preferida de la presente invención, se mezcla el catalizador con un aglutinante. Son adecuados como aglutinantes los aglutinantes habituales conocidos por el especialista como aglutinantes que contienen óxido de aluminio y/o Si. Se prefieren especialmente a este respecto los aglutinantes que contienen Si; son particularmente adecuados los tetraalcoxisilanos, polisiloxanos y soles de SiO<sub>2</sub> coloidales o mezclas de las sustancias citadas.

10 Cuando el catalizador según la invención contiene un aglutinante o mezclas de aglutinantes, este se presenta a una concentración de 5 a 80 % en peso, referida al peso total del catalizador, preferiblemente a 10 a 50 % en peso, con especial preferencia de 10 a 30 % en peso.

Según la invención, se realiza una etapa de modelación después de la adición del aglutinante en la que se procesa la masa de catalizador según procedimientos conocidos por el especialista hasta cuerpos de moldeo. Han de citarse como procedimientos de modelación a este respecto, por ejemplo, atomización de una suspensión que contiene el portador o la masa de catalizador, secado por pulverización, formación de comprimidos, compresión en estado húmedo o seco y extrusión. Pueden combinarse también dos o más de estos procedimientos. Para la conformación, pueden utilizarse coadyuvantes como formadores de poro y agentes empastantes o también otros aditivos conocidos por el especialista.

Los formadores de poro y/o agentes empastantes se separan del cuerpo de moldeo obtenido después de la conformación, preferiblemente mediante al menos una etapa de secado y/o calcinación adecuada. Las condiciones necesarias para ello pueden seleccionarse análogamente a los parámetros descritos anteriormente para calcinación y son conocidas por el especialista.

La geometría de los catalizadores obtenidos según la invención puede ser, por ejemplo, en forma esférica (hueca o rellena), cilíndrica (hueca o rellena), anular, de silla, estrellada, de panal o de comprimido. Además, se tienen en cuenta extruidos, por ejemplo, en forma de cuerda, trilobulada, cuadrilobulada, estrellada o cilíndrica hueca. Además, la masa de catalizador para conformar puede extruirse o calcinarse y triturarse los extruidos así obtenidos y procesarse hasta gravilla o polvo. La gravilla puede separarse en distintas fracciones de tamiz. Según una forma de realización preferida de la invención, se utiliza el catalizador como partícula secada por pulverización, preferiblemente polvo pulverizado. A este respecto, se trata preferiblemente de partículas redondas. Las partículas catalizadoras presentan preferiblemente un tamaño de 10 a 200 µm.

35 Preferiblemente, se utilizan geometrías de catalizador como son conocidas por el procedimiento de FCC (craqueo catalítico fluido).

Puede ser ventajoso activar el catalizador usado para la deshidroaromatización de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> antes de la propia reacción.

40 Esta activación puede realizarse con un alcano C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como, p.ej., metano, etano, propano, butano o una mezcla de los mismos, preferiblemente butano. La activación se lleva a cabo a una temperatura de 250 a 850 °C, preferiblemente a 350 a 650 °C, y una presión de 50 a 500 kPa, preferiblemente 50 a 400 kPa. Habitualmente, la GHSV (velocidad espacial horaria del gas) en la activación se encuentra a 100 a 4000 h<sup>-1</sup>, preferiblemente a 500 a 2000 h<sup>-1</sup>.

45 Pero también es posible llevar a cabo una activación añadiendo a la corriente de reactante E una corriente de reactante E que contiene ya *per se* alcano C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o una mezcla de los mismos, o el alcano C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o una mezcla de los mismos. La activación se lleva a cabo a una temperatura de 250 a 650 °C, preferiblemente a 350 a 550 °C, y a una presión de 50 a 500 kPa, preferiblemente a 50 a 200 kPa.

En otra forma de configuración, es también posible adicionar hidrógeno adicionalmente al alcano C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

50 Según una forma de realización preferida de la presente invención, se activa el catalizador con una corriente de gas que contiene H<sub>2</sub> que puede contener adicionalmente gases inertes como N<sub>2</sub>, He, Ne y Ar.

Según la invención, se lleva a cabo la deshidroaromatización de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> a temperaturas de 400 a 1000 °C, preferiblemente de 500 a 900 °C, con especial preferencia de 600 a 800 °C, particularmente de 700 a 800 °C, a una presión de 50 a 10.000 kPa, preferiblemente a 100 a 3000 kPa, con especial preferencia a 100 a 1000 kPa, particularmente 100 a 500 kPa. Según la presente invención, se lleva a cabo la conversión a una GHSV

(velocidad espacial horaria del gas, corriente volumétrica de reactante/volumen del caudal de catalizador) de 10 a 10.000 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 20 a 3.000 h<sup>-1</sup>.

5 Los compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> se hacen reaccionar hasta compuestos aromáticos con liberación de H<sub>2</sub>. La corriente de producto P así generada contiene por tanto al menos un hidrocarburo aromático seleccionado del grupo de benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, xileno y naftalina. Con especial preferencia, contiene benceno y tolueno. Además, la corriente de producto contiene hidrógeno generado por los compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no reaccionados y los gases inertes contenidos en la corriente de reactante E como N<sub>2</sub>, He, Ne o Ar, las sustancias añadidas a la corriente de reactante E como H<sub>2</sub> así como impurezas ya presentes en E.

10 Según la invención, se incorpora a la zona de reacción el calor de reacción necesario con ayuda de partículas intercambiadoras de calor inertes. Las partículas intercambiadoras de calor inertes para utilizar según la invención deben ser poco abrasivas, de modo que causen el menor daño posible al reactor y las tuberías de transporte. Las partículas deberían ser resistentes a la abrasión, para poder recorrer los máximos ciclos de intercambio de calor posibles. Además, las partículas intercambiadoras de calor inertes no deberían ser demasiado frágiles, para soportar los golpes que se producen entre sí y contra las paredes del reactor o tuberías sin daños. Además, no deben influir desventajosamente en la reacción llevada a cabo en la etapa (a).

15 En principio, pueden fabricarse las partículas intercambiadoras de calor inertes a partir de cualquier material del que puedan fabricarse partículas con las propiedades citadas anteriormente. Las partículas intercambiadoras de calor presentan preferiblemente una forma redondeada y presentan con especial preferencia una forma esencialmente esférica. El material para las partículas intercambiadoras de calor inertes puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo compuesto por vidrio, cerámica, carburo de silicio, óxidos metálicos como óxido de aluminio y óxidos mixtos de dióxido de silicio con óxido de aluminio, dióxido de silicio con dióxido de magnesio, dióxido de silicio con dióxido de torio, dióxido de silicio con óxido de aluminio y óxido de circonio, óxido de circonio, óxido de esteatita y arena, particularmente esteatita, preferiblemente del grupo compuesto por esferas de vidrio, esferas de cerámica, partículas de carburo de silicio, partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, partículas de esteatita y arena. Se prefieren especialmente como partículas intercambiadoras de calor inertes las partículas de esteatita redondeadas, particularmente esferas de esteatita.

20 La relación en peso de partículas intercambiadoras de calor y partículas catalizadoras en la zona de reacción asciende habitualmente a 2:1 a 1:10, preferiblemente a 1:1 a 1:6. La relación en peso exacta depende de las condiciones de fluidización en la zona de reacción y segregación, así como de las propiedades de gas y partícula.

30 La corriente de masa de partículas intercambiadoras de calor se determina mediante la cantidad de calor que debe aportarse a la zona de reacción para igualar la endotermia de la reacción de la etapa (a). Cuanto mayor sea la cantidad de calor necesaria, mayor será la corriente de masa de partículas intercambiadoras de calor o su temperatura. También la cantidad de calor generado dado el caso en la regeneración de las partículas catalizadoras puede desempeñar un papel. En la DHAM de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, la relación en peso de partículas intercambiadoras de calor y partículas catalizadoras en la zona de reacción asciende habitualmente a 2:1 a 1:10, preferiblemente a 1:1 a 1:6.

35 En la etapa (b), se regeneran las partículas catalizadoras. Para ello, se transporta en la etapa (b1) la mezcla que contiene partículas catalizadoras y dado el caso partículas intercambiadoras de calor inertes desde la zona de reacción a la zona de regeneración. En la zona de regeneración, se regeneran las partículas catalizadoras y dado el caso las partículas intercambiadoras de calor inertes en atmósfera no oxidativa (etapa (b2)). Según la invención, se lleva a cabo preferiblemente la regeneración mediante el suministro de una corriente gaseosa de regeneración que contiene hidrógeno. Cuando el catalizador de la etapa (a) se ha desactivado por los depósitos de coque y otros compuestos que contienen carbono, se transforman en metano estos depósitos con la regeneración mediante el hidrógeno contenido en la corriente gaseosa de regeneración. Lo mismo se sucede también al menos parcialmente con los depósitos sobre las partículas intercambiadoras de calor inertes, en caso de que estas no se hayan separado de las partículas catalizadoras antes de la regeneración. La transformación de depósitos de coque en metano es exotérmica y las partículas catalizadoras y dado el caso partículas intercambiadoras de calor inertes, así como la corriente de gas M que contiene metano así generada, pueden captar este calor.

40 La regeneración de la etapa (b2) se lleva a cabo habitualmente a temperaturas de 600 a 1.000 °C, y preferiblemente de 700 a 900 °C. La presión en la regeneración se encuentra habitualmente a 100 a 3.000 kPa, preferiblemente a 100 a 1.500 kPa y con especial preferencia a 100 a 1000 kPa. En la regeneración de depósitos que contienen carbono y coque con una corriente gaseosa de regeneración que contiene hidrógeno, se genera una corriente M que contiene metano que, además del metano generado, comprende otros compuestos generados en la regeneración, hidrógeno no reaccionado así como sustancias ya contenidas en la corriente gaseosa de regeneración que contiene hidrógeno.

45 Habitualmente, la concentración de hidrógeno en la corriente gaseosa de regeneración asciende a 20 a 100 % en vol., preferiblemente a 60 a 100 % en vol.

Preferiblemente, se dimensiona la concentración de hidrógeno en la corriente gaseosa de regeneración de modo que, en la regeneración de depósitos que contienen carbono, la corriente de gas M que contiene metano generada

contenga preferiblemente como máximo 60 % en vol., con especial preferencia como máximo 20 % en vol. y con muy especial preferencia solo la cantidad de hidrógeno que corresponda al equilibrio termodinámico en estas condiciones, es decir, que el hidrógeno suministrado se consuma lo más posible y preferiblemente en su totalidad en la regeneración de la etapa (b2).

- 5 Si se lleva a cabo en la etapa (a) una reacción en que pueda utilizarse metano con reactante, particularmente la DHAM, se suministra según una forma de realización especialmente preferida de la invención al menos una parte del metano generado en la regeneración de la zona de reacción a la etapa (a). Con especial preferencia, se transporta al menos un 50 %, más preferiblemente al menos un 80 %, con muy especial preferencia al menos un 90 %, de la corriente de gas M, y con particular preferencia la corriente de gas M completa, desde la zona de regeneración a la zona de reacción. Los datos porcentuales citados anteriormente se refieren a este respecto al volumen de corriente de gas M.

- 10 Según una forma de realización preferida de la presente invención, se incluye la zona de regeneración directamente en la zona de reacción. La región de transición entre la zona de reacción y la zona de regeneración asciende preferiblemente como máximo al 25 %, con especial preferencia como máximo al 10 %, y con muy especial preferencia como máximo al 5 % de la longitud de la zona de reacción. Se entiende por longitud de la zona de reacción la extensión del reactor paralela a la dirección de corriente principal del gas.

Se prefiere especialmente disponer la zona de regeneración por debajo de la zona de reacción y presentar como máximo la misma sección transversal perpendicular a la dirección de corriente principal de las partículas que la zona de reacción, preferiblemente una sección transversal reducida al menos un 20 %.

- 20 En la zona de regeneración, puede incluirse una zona de extracción por arrastre. En la zona de extracción por arrastre, se liberan las partículas intercambiadoras de calor inertes de partículas catalizadoras, reactantes y/o productos dado el caso adheridos. La extracción por arrastre se lleva a cabo con una corriente de gas de arrastre que puede contener gases inertes como nitrógeno y argón, pero preferiblemente se utiliza una corriente de gas de arrastre que contiene hidrógeno.

- 25 Según una forma de realización especialmente preferida, la zona de regeneración está dispuesta a este respecto directamente por debajo de la zona de reacción y la zona de extracción por arrastre directamente por debajo de la zona de regeneración. La zona de extracción por arrastre presenta preferiblemente como máximo la misma sección transversal perpendicular a la dirección de corriente principal de las partículas que la zona de regeneración, y con especial preferencia una sección transversal al menos un 20 % menor. Preferiblemente, la zona de regeneración presenta como máximo la misma sección transversal perpendicular a la dirección de corriente principal de las partículas que la zona de reacción, con especial preferencia una sección transversal al menos un 20 % menor, en la que la zona de extracción por arrastre misma presenta como máximo la misma sección transversal, preferiblemente al menos un 20% menor, perpendicular a la dirección de corriente principal de las partículas, que la zona de regeneración.

- 35 Si la zona de regeneración se dispone directamente por debajo de la zona de reacción, se suministran los reactantes para la reacción para llevar a cabo en la etapa (a) preferiblemente en la parte inferior de la zona de reacción, con especial preferencia en el tercio inferior y con muy especial preferencia en el cuarto inferior de la zona de reacción. Los productos en forma de gas y/o líquidos generados en la reacción se descargan a este respecto de la zona de reacción habitualmente de la parte superior de la zona de reacción, preferiblemente del tercio superior y con especial preferencia del cuarto superior de la zona de reacción, y particularmente se extraen por la cabeza, esto es particularmente útil cuando se trata de productos en forma de gas.

- 40 En la regeneración de las partículas catalizadoras mediante suministro de una corriente gaseosa de regeneración que contiene hidrógeno, se suministra esta en la etapa (b2) en la disposición de la zona de regeneración por debajo de la zona de reacción por la parte inferior, preferiblemente el tercio inferior y con especial preferencia el cuarto inferior de la zona de regeneración.

Después de la regeneración de las partículas catalizadoras, se realimentan las partículas catalizadoras regeneradas a la zona de reacción. A este respecto, las partículas catalizadoras pueden realimentarse fuera o dentro del reactor.

- 50 Cuando se conecta la zona de regeneración directamente a la zona de reacción, se prefiere según la invención realizar el transporte del catalizador coquizado y dado el caso las partículas intercambiadoras de calor inertes desde la zona de reacción directamente a la zona de regeneración, es decir, sin desviaciones en la región en que ambas zonas de reacción limitan espacialmente entre sí. Si se lleva a cabo en la etapa (a) una reacción en la que pueda utilizarse metano como reactante, particularmente la DHAM, se realiza de forma preferiblemente directa también el transporte de al menos una parte de la corriente de gas M generada en la regeneración de la etapa (b2) desde la zona de regeneración a la zona de reacción. La dirección de corriente media de la corriente de gas M es a este respecto opuesta según la invención a la dirección de corriente media de las partículas catalizadoras coquizadas. En la realimentación externa, se realimenta el catalizador regenerado en la disposición de zona de regeneración por debajo de la zona de reacción en la etapa (b3) preferiblemente en la parte superior de la zona de reacción, más



preferiblemente en el tercio superior y con muy especial preferencia en el cuarto superior de la zona de reacción. Se realimentan con particular preferencia las partículas catalizadoras desde arriba a la zona de reacción.

En la reacción para llevar a cabo según la etapa (a), así como en la regeneración del catalizador desactivado en atmósfera no oxidativa según la etapa (b2), pueden presentarse las partículas catalizadoras y las partículas intercambiadoras de calor inertes como capa fluidizada, lecho móvil o lecho fluido en los correspondientes tipos de reactor adecuados para ello. Según la invención, las partículas catalizadoras y las partículas intercambiadoras de calor inertes se presentan preferiblemente en la zona de reacción, en la zona de regeneración o en ambas zonas como lecho fluidizado, con especial preferencia la zona de reacción y la zona de regeneración funcionan como un lecho fluidizado zonificado común.

- 5
- 10 Se seleccionan preferiblemente según la invención los parámetros de funcionamiento, configuración de reactor y dimensiones de reactor de modo que no aparezca esencialmente retromezcla de gas de la zona de reacción a la zona de regeneración, siquiera cuando la zona de regeneración se conecta directamente a la zona de reacción, para impedir la posibilidad de incorporación de reactantes de la zona de reacción a la zona de regeneración. Podría afectar negativamente en determinadas reacciones con respecto a la regeneración reductiva del catalizador. Por ejemplo, en la regeneración del catalizador desactivado en DHAM de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> con hidrógeno, se genera metano, por tanto una incorporación de estos compuestos alifáticos, particularmente de metano, actúa negativamente sobre el equilibrio de reacción de la regeneración.

- 20 La zona de regeneración funciona con especial preferencia como capa fluidizada turbulenta, en la que no aparece esencialmente mezcla interna de la fase gaseosa. La mezcla interna debe impedirse lo más posible para evitar o al menos reducir una retromezcla de la corriente que contiene reactante desde la zona de reacción a la zona de regeneración y garantizar así en la zona de regeneración una atmósfera que sea lo más pura posible pura en agentes de reducción y/o gas inerte. En la regeneración de las partículas catalizadoras con hidrógeno, debe prepararse de este modo una atmósfera de hidrógeno lo más puro posible. Particularmente en la DHAM de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, una fase gaseosa lo más pobre posible en metano en la zona de regeneración conectada directamente a la zona de reacción conduce a una mejor regeneración de las partículas catalizadoras para regenerar.

- 25 Las condiciones para el funcionamiento del lecho catalizador que contiene partículas catalizadoras y dado el caso partículas intercambiadoras de calor inertes con la menor mezcla interna posible son conocidas por el especialista. Pueden encontrarse indicaciones para la selección de los parámetros/condiciones de funcionamiento, por ejemplo, en D. Kunii, O. Levenspiel "Fluidization Engineering" 2ª edición, Boston, capítulo 9, páginas 211 a 215 y capítulo 10, páginas 237 a 243.

- 30 Otra posibilidad de reducir la mezcla interna en la zona de regeneración es el montaje o disposición de dispositivos que dificulten la mezcla interna. Estos dispositivos pueden ser, por ejemplo, chapas perforadas, rellenos estructurados, chapas deflectoras y otros accesorios conocidos por el especialista. Según una forma de realización preferida, se dispone al menos uno de dichos dispositivos en la zona de regeneración. La magnitud de la mezcla interna puede determinarse, por ejemplo, mediante los coeficientes de dispersión verticales.

En la práctica de una DHAM en la etapa (a), se incorpora preferiblemente menos de un 10 % en moles de compuesto alifático C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, particularmente metano, referido a la corriente gaseosa de regeneración mediante retromezcla de la zona de reacción a la zona de regeneración.

- 40 Según la invención, se prefiere separar la zona de reacción de la zona de regeneración mediante al menos un dispositivo permeable a las corrientes de reacción y las partículas catalizadoras y partículas intercambiadoras de calor inertes en la región de transición dispuesto entre la zona de reacción y la zona de regeneración. En estos dispositivos, puede tratarse de chapas perforadas, chapas deflectoras, rellenos estructurados y otros accesorios conocidos por el especialista con este fin como se describe, por ejemplo, en "Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems", Nueva York, 2003, Editor W. Yang, capítulo 7, páginas 134 a 195. Mediante estos dispositivos, puede influirse en la retromezcla de las partículas catalizadoras y los gases de reacción entre ambas zonas. Se designan como gases de reacción en el marco de la invención la totalidad de las corrientes gaseosas implicadas en la zona de reacción y zona de regeneración, a saber las corrientes gaseosas E, P, dado el caso la corriente gaseosa de regeneración que contiene hidrógeno y dado el caso la corriente de gas de arrastre.

- 50 La zona de reacción funciona preferiblemente según la invención como lecho fluidizado formador de burbujas o turbulento, habitualmente a velocidades superficiales de gas de 10 a 100 cm/s.

- Según la invención, se prefiere llevar las partículas catalizadoras y las partículas intercambiadoras de calor inertes por un lado y las distintas corrientes (reactantes, corriente utilizada para la regeneración de partículas catalizadoras, gas de arrastre) por otro lado a contracorriente. Si la zona de regeneración según la forma de realización preferida descrita anteriormente se dispone directamente por debajo de la zona de reacción, significa que las partículas intercambiadoras de calor inertes fluyen de media de arriba abajo y las corrientes de reactantes, corrientes de producto, corrientes utilizadas para la regeneración de las partículas catalizadoras y corrientes de gas de arrastre presentan una dirección de corriente media de abajo a arriba. Las partículas catalizadoras se desplazan debido a la

circulación de sólidos interna entre la zona de reacción y de regeneración. A este respecto, las partículas coquizadas en la zona de reacción se desplazan de media de arriba a abajo, mientras que en la zona de regeneración las partículas regeneradas se desplazan de media de abajo a arriba.

- 5 Durante la reacción de la etapa (a), las partículas intercambiadoras de calor inertes se presentan mezcladas con las partículas catalizadoras. En la etapa (c1), se separan las partículas intercambiadoras de calor inertes de las partículas catalizadoras. A este respecto, es esencial según la invención que la separación se lleve a cabo de modo que esencialmente accedan únicamente las partículas intercambiadoras de calor inertes a la zona de calentamiento, pero que las partículas catalizadoras se regeneren en atmósfera no oxidativa. La separación de las partículas intercambiadoras de calor inertes de las partículas catalizadoras puede realizarse según distintos procedimientos.
- 10 Para ello, son adecuados distintos procesos como, por ejemplo, segregación, clasificación, separación magnética, tamizado, separación electrostática o cualquier otra posibilidad de separación de partículas variadas. Segregación, clasificación y tamizado se basan por ejemplo en los distintos tamaños y densidades de las partículas catalizadoras y las partículas intercambiadoras de calor inertes, la separación magnética se realiza debido a las distintas propiedades magnéticas de las partículas para separar.
- 15 Según la invención, se prefiere separar las partículas intercambiadoras de calor inertes de las partículas catalizadoras mediante segregación. Para ello, las partículas intercambiadoras de calor inertes y las partículas catalizadoras deben presentar distintas propiedades de fluidización, de modo que fluidicen a distintas velocidades de gas. Es válido como regla general que las partículas mayores con más densidad tienden a reunirse en la parte inferior de un lecho fluidizado, por el contrario las partículas menores con menos densidad se fluidizan claramente
- 20 más fácilmente y con menores flujos de gas y, por tanto, con una correspondiente elección de los parámetros de flujo y propiedades de partícula, migran hacia arriba.

25 Cuando las partículas intercambiadoras de calor inertes son mayores y presentan una mayor densidad que las partículas catalizadoras, se consigue así una separación de ambas clases de partículas, de modo que se conduce una corriente de gas con un caudal de flujo a través de la mezcla de partículas que es suficientemente alto para fluidizar las partículas catalizadoras mayores, pero no es suficiente para fluidizar las partículas intercambiadoras de calor inertes. Después de separar las partículas intercambiadoras de calor inertes y las partículas catalizadoras, puede adaptarse la corriente de gas que atraviesa las partículas intercambiadoras de calor inertes de modo que las partículas intercambiadoras de calor vuelvan a fluidizarse y puedan transportarse fácilmente a la zona de calentamiento.

30 La separación de las partículas intercambiadoras de calor inertes y las partículas catalizadoras se realiza a este respecto lo más completamente posible, preferiblemente las partículas intercambiadoras de calor separadas contienen como máximo un 0,1 % en peso de partículas catalizadoras, referido a la cantidad total de partículas separadas (partículas intercambiadoras de calor separadas y partículas catalizadoras separadas con estas).

35 Preferiblemente, las partículas inertes tienen aproximadamente el doble de densidad de partícula y un tamaño 10 veces mayor.

La separación de las partículas intercambiadoras de calor inertes de las partículas catalizadoras de la etapa (c1) puede llevarse a cabo entre la etapa (a) y (b), durante la etapa (b) o después de la etapa (b). Se prefiere llevar a cabo la separación de las partículas intercambiadoras de calor inertes durante o después de la etapa (b). Se prefiere especialmente llevar a cabo la separación de las partículas intercambiadoras de calor de las partículas catalizadoras de la etapa (b2) durante la regeneración de las partículas catalizadoras en la zona de regeneración. Igualmente, se prefiere especialmente la separación de las partículas intercambiadoras de calor inertes en la zona de extracción por arrastre, en caso de que esté presente una.

40

45 Si la zona de regeneración y la zona de extracción por arrastre dado el caso presente están dispuestas conectadas directamente a la zona de reacción directamente por debajo de esta y se separan las partículas intercambiadoras de calor inertes de las partículas catalizadoras en la zona de regeneración o la zona de extracción por arrastre dado el caso presente, se realiza esta según una forma de realización preferida mediante segregación. A este respecto, las partículas intercambiadoras de calor inertes y las partículas catalizadoras presentan distintas propiedades de fluidización y se separan entre sí fluidizando diferentemente mediante el correspondiente ajuste de la corriente gaseosa de regeneración en la zona de regeneración o de la corriente de arrastre en la zona de extracción por arrastre, las partículas catalizadoras y las partículas intercambiadoras de calor inertes y segregando. Son especialmente bien adecuadas a este respecto la corriente gaseosa de regeneración que contiene hidrógeno o la corriente de gas de arrastre que contiene hidrógeno, que puede servir a continuación como corriente gaseosa de regeneración.

50

55 Después de la separación de las partículas intercambiadoras de calor inertes de las partículas catalizadoras, se transportan las partículas intercambiadoras de calor inertes separadas a una zona de calentamiento (etapa (c2)).

En la zona de calentamiento, se calientan las partículas intercambiadoras de calor inertes y a continuación se realimentan las partículas intercambiadoras de calor inertes calentadas a la zona de reacción (etapa (c3)). Las partículas intercambiadoras de calor inertes se calientan en la zona de calentamiento por contacto con gas inerte

caliente, contacto con gas de combustión caliente, combustión directa de al menos un combustible como por ejemplo el reactante utilizado en la deshidroaromatización no oxidativa de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, incineración de los depósitos sobre las partículas intercambiadoras de calor, contacto con superficies calientes, acción de ondas electromagnéticas, eléctricamente y/o por inducción. Se prefiere calentar las partículas intercambiadoras de calor inertes separadas de la etapa (c3) mediante contacto con gas de escape de combustión caliente, combustión directa de al menos un combustible y/o incineración de los depósitos sobre las partículas intercambiadoras de calor.

Se representan en la Figura 1 cuatro formas de reactor especialmente adecuadas para la práctica del procedimiento según la invención mediante la aromatización no oxidativa de metano con regeneración de las partículas catalizadoras desactivadas con una corriente gaseosa de regeneración que contiene hidrógeno (Figura 1(a) a (d)).

F significa a este respecto combustible, B designa una instalación de combustión y A el gas de escape generado en la combustión. Según los esquemas de reactor mostrados en las Figuras 1(a) y (b), se queman el combustible (F) y oxígeno, por ejemplo aire, directamente en presencia de las partículas intercambiadoras de calor inertes para calentar. Según los esquemas de reacción representados en la Figura 1(c) y (d), se quema el combustible (F) en un dispositivo de combustión (B) con oxígeno y se conducen los gases de escape de combustión calientes así generados a las partículas intercambiadoras de calor inertes.

Se representan en la Figura 1(a) a (d) respectivamente las formas de realización preferidas de la invención, en las que se conecta la zona de regeneración directamente por debajo de la zona de reacción. En la parte inferior de la zona de reacción, se conduce respectivamente CH<sub>4</sub>, en la parte inferior de la zona de regeneración se conduce respectivamente hidrógeno. En las formas de realización representadas en la Figura 1(b) y (d), se conecta directamente una zona de extracción por arrastre por debajo de la zona de regeneración, utilizándose aquí como gas de arrastre una mezcla de gases que contiene hidrógeno. Según las formas de realización representadas en la Figura (a) y (c), se separan las partículas intercambiadoras de calor inertes en la zona de regeneración de las partículas catalizadoras y se transportan a través de la tubería descendente a una columna ascendente (R), donde se calientan. Las partículas intercambiadoras de calor se suministran a este respecto ascendentemente de nuevo a la zona de reacción. Según las formas de realización representadas en la Figura 1(b) y (d), se separan las partículas intercambiadoras de calor inertes en la zona de extracción por arrastre de las partículas catalizadoras y se calientan de igual modo como se describe anteriormente en la columna ascendente (R), se llevan hacia arriba y se suministran de nuevo desde arriba a la zona de reacción.

Se ilustra a continuación la invención mediante ejemplos.

### 30 Ejemplo 1. Influencia del vapor de agua en el gas de reacción de DHAM

Se calentaron a 500 °C aprox. 1,6 g de catalizador (6 % de Mo, 1 % de Ni sobre un portador de H-ZSM-5 con una relación de SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 25) en un reactor de tubo (diámetro interno= 4 mm) en atmósfera de helio. Se conectó a esta temperatura metano y se mantuvo el catalizador durante 30 minutos a esta temperatura, antes de llevarlo en atmósfera de metano, que contenía 10 % en vol. de helio, a la temperatura de reacción de 700 °C. El catalizador funcionó entonces durante aprox. 35 h a 700 °C, 100 kPa, 10 % en vol. de He en metano y una GHSV de 500 h<sup>-1</sup>. Durante la reacción, se condujo el gas de entrada durante 180 minutos mediante un saturador y se añadió así a la mezcla gaseosa de entrada un 2,8 % en vol. de vapor de agua. Después de la reacción, se determinó el grado de cristalinidad del portador de zeolita ZSM-5 mediante dispersión con rayos X (XRD) de los catalizadores extraídos.

Se representan en la Tabla 1 las selectividades de benceno y los grados de cristalinidad medidos. Se designa como punto temporal 0 min en la Tabla 1 el inicio de la dosificación de vapor de agua, esta comenzó 17,5 horas después del inicio de la reacción. Se muestran en la Figura 2 la selectividad de benceno S<sub>B</sub> (triángulos negros) y la selectividad de coque (círculos negros) dependiendo del tiempo de reacción t.

Tabla 1

Tiempo de reacción (h)	Tiempo de dosificación del vapor de agua	Grado de cristalinidad de ZSM-5 del catalizador extraído	S <sub>B</sub>
17,5	0 min	71 %	68 %
18	30 min	68 %	66 %
18,7	40 min	67 %	64 %
20,5	180 min	54 %	51 %

S<sub>B</sub>: Sensibilidad de benceno, cantidad de metano reaccionado hasta benceno referida a la cantidad de metano reaccionado

5 Los resultados de la dispersión con rayos X muestran que, en presencia de vapor de agua en el gas de reacción en condiciones de reacción, se daña el portador de zeolita, lo que conduce a una reducción irreversible de la selectividad de benceno del catalizador. Cuanto más tiempo dura la exposición a agua del catalizador, más se reduce a este respecto la selectividad de benceno del catalizador. En un proceso continuo, debe impedirse por tanto la presencia de vapor de agua en el gas de reacción.

**Ejemplo 2**

10 Para el ejemplo 2, se usó un tubo de vidrio con un diámetro interno de 40 mm y una altura total de aproximadamente 2,5 m. En el fondo del equipo, se encontraba una frita de vidrio a través de la cual se realizó la introducción y distribución de gas. En el extremo inferior del equipo, estaba colocada lateralmente una boquilla inclinada hacia abajo mediante la que podía tomarse una muestra de sólido. Se utilizó como gas para fluidización nitrógeno. Para minimizar los efectos electrostáticos durante los ensayos, se condujo el nitrógeno a través de un frasco lavador a temperatura ambiente, para humedecerlo con algo de agua.

15 Sirvió como sustancia modelo para partículas catalizadoras un polvo de óxido de aluminio (Puralox SCCa 57/170, compañía Sasol), que se empapó con una solución acuosa de cloruro de sodio a una concentración de 6 mol/l. La cantidad de solución de cloruro de sodio correspondía a aproximadamente un 40 % en peso de la cantidad de partículas.

20 Para la determinación del contenido de óxido de aluminio en las muestras de partículas descargadas, sirvieron medidas de conductividad. Para ello, se añadieron a 10 g de muestra sólida 100 ml de agua desmineralizada y se agitó entonces esta mezcla durante aprox. 2 minutos. Las partículas inertes sedimentaron inmediatamente a este respecto en el fondo, encontrándose el óxido de aluminio en la suspensión. Se midió la conductividad en el agua por encima de las partículas después de que estas hubieran sedimentado casi completamente.

**Ejemplo 2a:** Conductividad de las sustancias puras

Esferas de vidrio, lavadas y secadas (10 g en 10 ml de agua)	6-8 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Puralox empapado reciente (1 g en 100 ml de agua)	Aprox. 1700 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Puralox no empapado (1 g o 10 g en 100 ml de agua)	1 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Agua desmineralizada pura	4 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Silicato de magnesio	13 $\mu\text{S}/\text{cm}$

**Ejemplo 2b:** Determinación de las propiedades de separación

25 Para la determinación de las propiedades de separación, se utilizaron distintas partículas inertes. A este respecto, se trataba de partículas de esteatita con dos intervalos de tamaño distintos y esferas de vidrio. Se resumen en la Tabla 2 las propiedades de las partículas inertes y partículas catalizadoras usadas. Se determinó la distribución del tamaño de partícula respectivamente mediante análisis de tamiz.

Tabla 2

	Partícula inerte 1	Partícula inerte 2	Partícula inerte 3	Catalizador
Material	Esteatita	Vidrio	Esteatita	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$d_{p,50}$ ( $\mu\text{m}$ )	240	500	750	50
$\rho$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1422	1438	1563	800
$U_{mf}$ ( $\text{cm}/\text{s}$ )	14,3	28	41,1	0,3
$u_0$ ( $\text{cm}/\text{s}$ )	10	20	30	
$d_{p,50}$ ( $\mu\text{m}$ ): tamaño medio de partícula $\rho$ : densidad aparente $U_{mf}$ : velocidad mínima de fluidización $U_0$ : velocidad superficial del gas ajustada en el ensayo				

## ES 2 542 211 T3

5 Se determinó la descarga de partículas catalizadoras presentando partículas de óxido de aluminio como sustancia modelo (altura de relleno de aprox. 350 mm) y se fluidizaron con nitrógeno correspondientemente a las velocidades superficiales del gas citadas en la Tabla 2. A continuación, se añadieron las partículas inertes continuamente mediante un tornillo de dosificación a un índice de dosificación de 120 g/min desde arriba. Después de enriquecer en partículas inertes la región inferior del lecho fluidizado, se extrajo de esta región continuamente la misma corriente de masa de partículas inertes que se dosificó anteriormente. Después de dejar funcionar la instalación en estado estacionario durante aprox. 5 min, se tomó una muestra de la corriente extraída y se analizó según el procedimiento anteriormente descrito.

Se representan en la Tabla 3 los resultados para las tres partículas inertes examinadas.

10

Tabla 3

	Partícula inerte 1	Partícula inerte 2	Partícula inerte 3
$U_{mf,In}/U_{mf,cat}$	48	93	137
$m_{cat}$	0,33 %	0,04 %	0 %
$U_{mf,In}$ : velocidad mínima de fluidización de las partículas inertes $U_{mf,cat}$ : velocidad mínima de fluidización de las partículas catalizadoras $m_{cat}$ : masa de partículas catalizadoras referida a la masa total de muestras de partículas tomadas en %			

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la práctica de reacciones endotérmicas catalizadas heterogéneamente, que comprende las etapas de
- 5 (a) realización de la reacción en una zona de reacción en presencia de una mezcla que contiene partículas catalizadoras y partículas intercambiadoras de calor inertes,
- (b) regeneración de las partículas catalizadoras, que comprende
- (b1) transporte de la mezcla que contiene partículas catalizadoras y dado el caso partículas intercambiadoras de calor inertes a una zona de regeneración,
- 10 (b2) regeneración de las partículas catalizadoras y dado el caso de las partículas intercambiadoras de calor inertes en atmósfera no oxidativa y
- (b3) realimentación de las partículas catalizadoras regeneradas a la zona de reacción, y
- (c) aporte de calor a la zona de reacción, que comprende las etapas de
- (c1) separación de las partículas intercambiadoras de calor inertes de las partículas catalizadoras entre las etapas (a) y (b), durante la etapa (b) o después de la etapa (b),
- 15 (c2) transporte de las partículas intercambiadoras de calor inertes separadas a una zona de calentamiento y
- (c3) calentamiento de las partículas intercambiadoras de calor inertes y realimentación de las partículas intercambiadoras de calor inertes calentadas a la zona de reacción,
- 20 **caracterizado porque** se trata en la reacción de la etapa (a) de la deshidroaromatización no oxidativa de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las partículas catalizadoras contienen zeolita.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** la regeneración se lleva a cabo mediante el suministro de una corriente gaseosa de regeneración que contiene hidrógeno.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** las partículas intercambiadoras de calor inertes se separan mediante segregación, clasificación, separación magnética, separación electrostática y/o tamizado.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** las partículas intercambiadoras de calor se separan durante o después de la etapa (b).
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** las partículas catalizadoras en la zona de reacción se presentan como lecho móvil, lecho fluidizado o lecho fluido.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se conecta a la zona de reacción directamente la zona de regeneración para la regeneración de las partículas catalizadoras.
- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la zona de reacción y la zona de regeneración funcionan como un lecho fluidizado zonificado común.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado porque** la zona de regeneración se dispone por debajo de la zona de reacción y presenta como máximo la misma sección transversal perpendicular a la dirección de corriente principal de las partículas que la zona de reacción.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** se conecta a la zona de regeneración una zona de extracción por arrastre.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizada porque** la extracción por arrastre en la zona de extracción por arrastre se lleva a cabo mediante el suministro de una corriente de gas de arrastre que contiene hidrógeno.
- 45 12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** la zona de extracción por arrastre se dispone por debajo de la zona de regeneración y presenta como máximo la misma sección transversal perpendicular a la dirección de corriente principal de las partículas que la zona de regeneración.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 12, **caracterizada porque** las partículas intercambiadoras de calor se separan de las partículas catalizadoras en la zona de regeneración.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** las partículas intercambiadoras de calor se separan de las partículas catalizadoras en la zona de extracción por arrastre.
- 5 15. Procedimiento según las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizado porque** las partículas intercambiadoras de calor inertes y las partículas catalizadoras presentan distintas propiedades de fluidización y se separan entre sí fluidizando y desmezclando de manera diferente las partículas catalizadoras y las partículas intercambiadoras de calor inertes mediante el correspondiente ajuste de la corriente gaseosa de regeneración en la zona de regeneración o de la corriente de extracción por arrastre en la zona de extracción por arrastre.
- 10 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** las partículas intercambiadoras de calor inertes separadas en la etapa (c3) se calientan mediante contacto con gas inerte caliente, contacto con gases de escape de combustión calientes, combustión directa de al menos un combustible, incineración de los depósitos sobre las partículas intercambiadoras de calor, contacto con superficies calientes, acción de ondas electromagnéticas, eléctricamente y/o por inducción.
- 15 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** las partículas intercambiadoras de calor inertes separadas en la etapa (c3) se calientan por contacto con gas de escape de combustión caliente, combustión directa de al menos un combustible y/o combustión de depósitos sobre las partículas intercambiadoras de calor.
- 20 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado porque** las partículas intercambiadoras de calor separadas contienen como máximo un 0,1 % en peso de partículas catalizadoras, referido a la cantidad total de partículas separadas.
19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado porque** la relación en peso de partículas intercambiadoras de calor y las partículas catalizadoras en la zona de reacción asciende a 2:1 a 1:10.
- 25 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado porque** las partículas intercambiadoras de calor inertes se seleccionan del grupo compuesto por esferas de vidrio, esferas de cerámica, partículas de carburo de silicio, partículas de  $Al_2O_3$ , partículas de estearita y arena.

FIG.1a

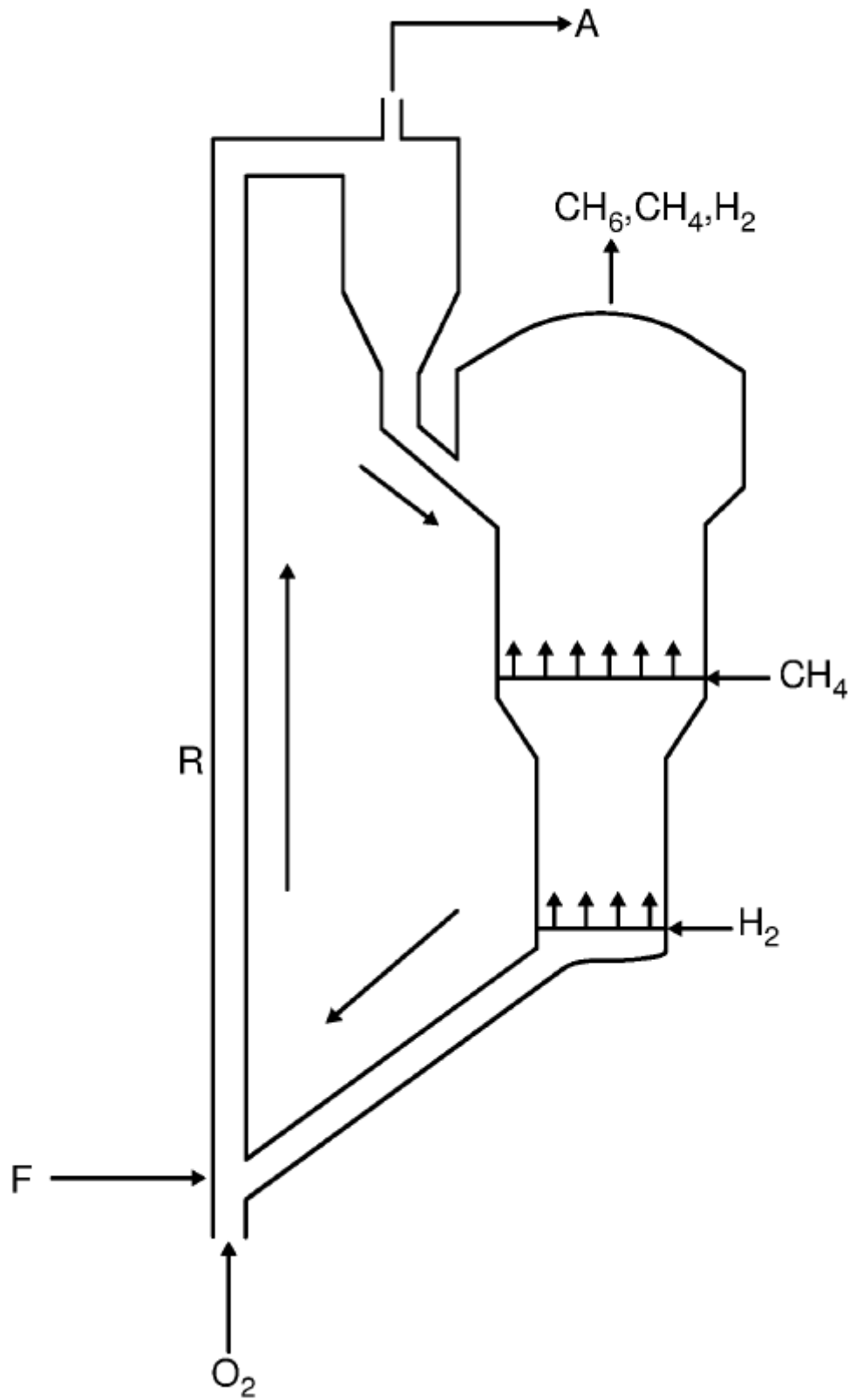




FIG.1b

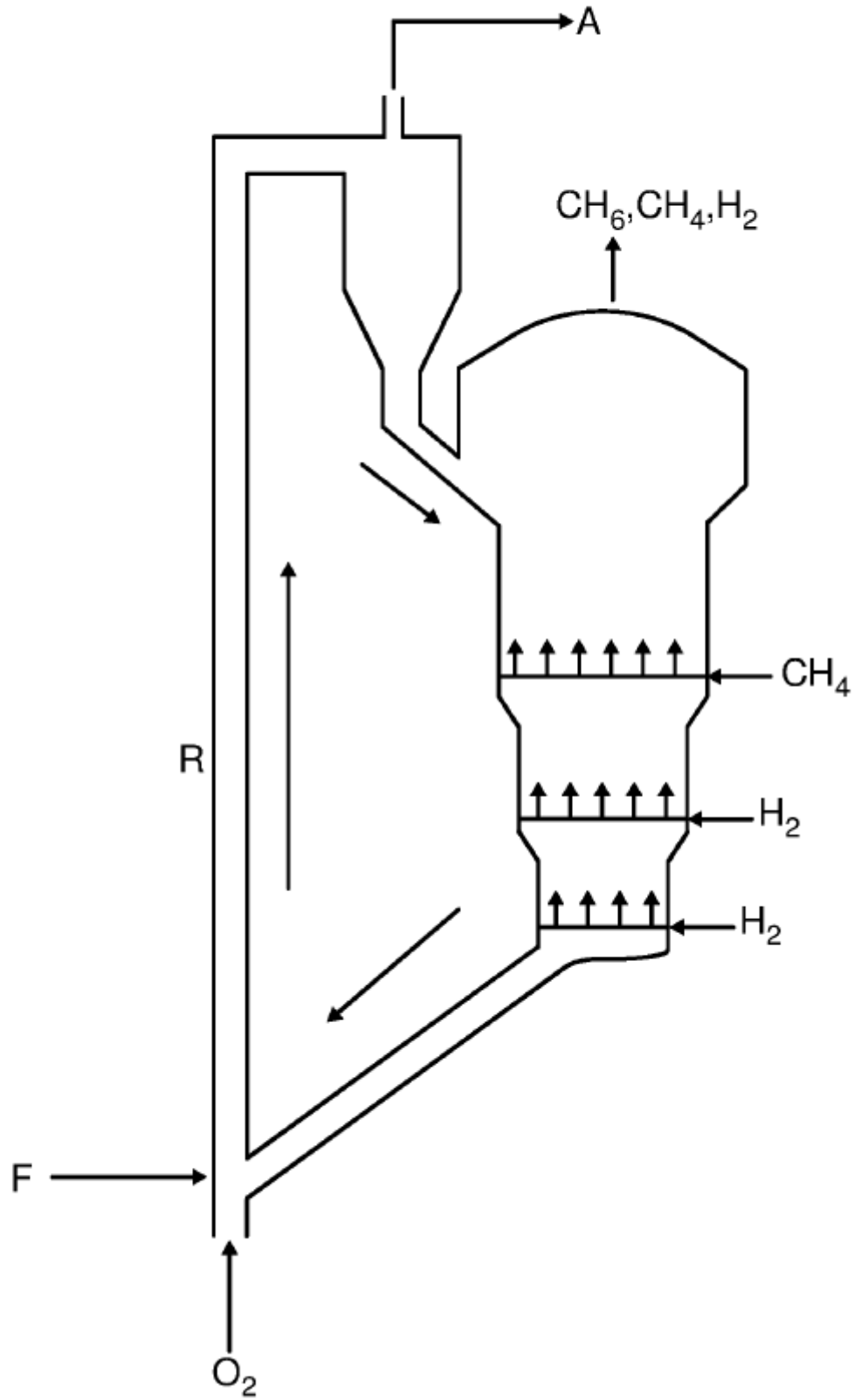


FIG.1c

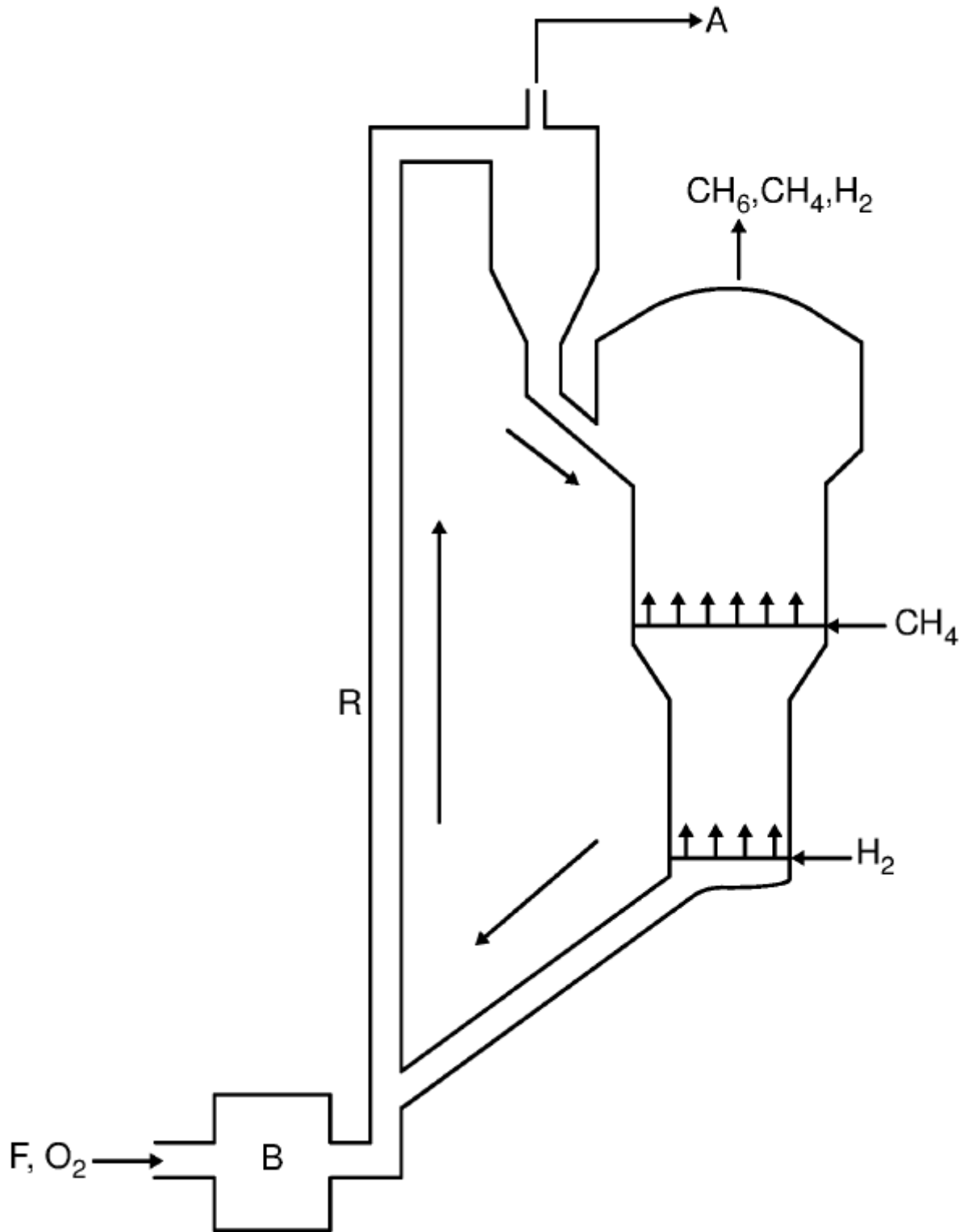


FIG.1d

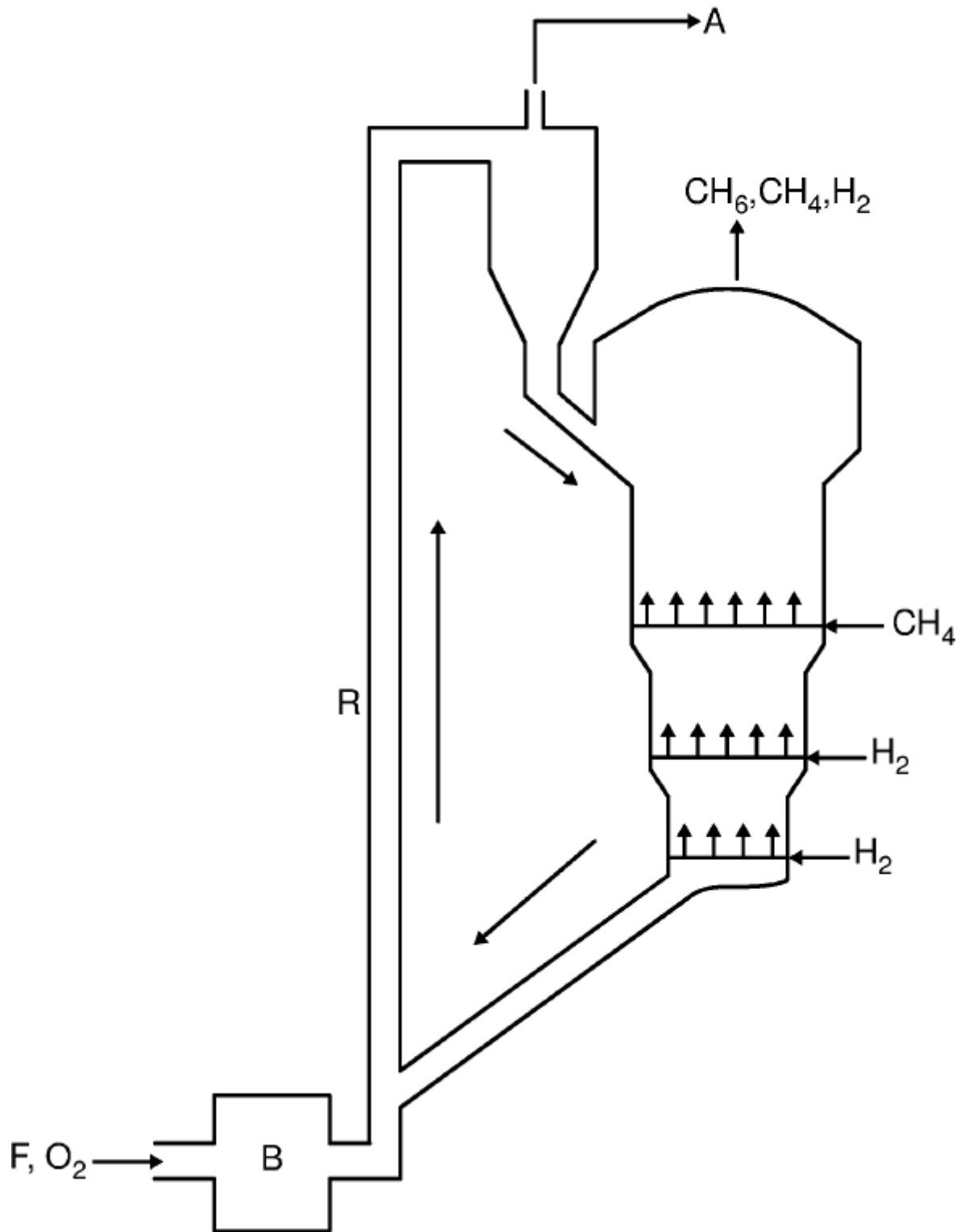


FIG.2

