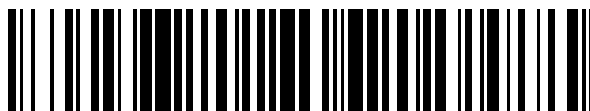


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 592**

51 Int. Cl.:

**C10G 47/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2007 PCT/EP2007/006984**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2008 WO08015027**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2007 E 07801540 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2046920**

54 Título: **Composiciones catalíticas para la hidrodesalquilación altamente selectiva de hidrocarburos alquilaromáticos**

30 Prioridad:

**03.08.2006 IT MI20061548**

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

**15.11.2016**

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)  
Piazza Boldrini, 1  
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**ARCO, VITTORIO;  
BOSCOLO BOSCOLETTO, ANGELO y  
CROCETTA, PIERLUIGI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 589 592 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**

Composiciones catalíticas para la hidrodesealquilación altamente selectiva de hidrocarburos alquilaromáticos

La presente invención se refiere a un proceso para la hidrodesealquilación catalítica de hidrocarburos aromáticos.

5 Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para la hidrodesealquilación catalítica de composiciones de hidrocarburos que comprenden compuestos alquilaromáticos C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> mezclados con productos alifáticos y cicloalifáticos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>.

10 Aún más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso según el cual la hidrodesealquilación catalítica funciona sobre los compuestos alquilaromáticos presentes como tales en la materia prima inicial y sobre los producidos en las mismas condiciones de reacción mediante la aromatización de los compuestos alifáticos y cicloalifáticos mezclados con ellos. En la hidrodesealquilación global así obtenida, en las condiciones objeto de la invención, se reducen cuantitativamente las reacciones secundarias concomitantes de transalquilación, isomerización, desproporción y condensación. Esto conduce a una producción muy elevada de los productos de elevada calidad benceno, tolueno y etano (BTE), con una formación reducida de metano, una producción extremadamente baja de propano y una formación casi nula de productos condensados, básicamente de tipo naftaleno y bifenilo.

15 Se conocen procesos en la bibliografía para la hidrodesealquilación catalítica de hidrocarburos alquilaromáticos.

20 El documento US 4.331.822 describe un proceso para la hidrodesealquilación catalítica de composiciones de hidrocarburos que comprenden compuestos alquilaromáticos mezclados con productos alifáticos y cicloalifáticos, que comprende tratar dicha composición en continuo y en presencia de hidrógeno, con un catalizador que consiste en zeolitas genéricas ZSM, entre las que se menciona una zeolita genérica ZSM-5 con un intervalo de Si/Al que varía de 20 a 1000 y una larga lista de metales a usar en combinación con platino.

25 En la patente europea 138.617 (Kutz), por ejemplo, se describe un proceso para convertir hidrocarburos alquilaromáticos mediante hidrodesealquilación, que comprende tratar una corriente de hidrocarburos, que consiste básicamente en etilbenceno y xilenos, en condiciones de reacción convencionales, con un catalizador de zeolita modificado con molibdeno. El proceso descrito habla de la hidrodesealquilación y/o isomerización de hidrocarburos alquilaromáticos. Es evidente, sin embargo, que el único propósito del proceso es la isomerización selectiva de una mezcla de xilenos hasta el isómero para, de forma que la hidrodesealquilación de etilbenceno se convierta en una reacción secundaria solamente con respecto a la isomerización de los xilenos. Además, el proceso describe una hidrodesealquilación de compuestos alquilaromáticos que, basándose en las condiciones de reacción y los resultados mostrados, no puede ser de tipo general, sino específico para una desetilación exclusiva, ya que el único producto alquilaromático que se desalquila es etilbenceno. También se sabe que, cuando tiene lugar una reacción de hidrodesealquilación catalítica, el radical alquilo hidrogenado (metano, etano, propano, etc.) que se sometió a la desalquilación catalítica del anillo aromático se debe hallar en fase gaseosa. Por lo tanto, a partir de la reacción de hidrodesealquilación catalítica en cuestión, se debería obtener el etano correspondiente como prueba directa de la desalquilación completa del grupo etilo, inicialmente unido al anillo aromático, pero no hay pruebas de ello. La conversión del etilbenceno cargado, además, siempre es baja y, al contrario de las expectativas, disminuye cuando hay presente molibdeno, declarado como un metal que activa la hidrodesealquilación. Finalmente, en el proceso descrito, las condiciones generales de reacción y los subproductos formados muestran evidentemente la intervención de reacciones secundarias indeseadas de isomerización, transalquilación y desproporción.

35 40 Las limitaciones hacia una hidrodesealquilación catalítica selectiva también surgen de otros procesos diversos descritos en la técnica conocida. En algunos de estos, esta reacción, incluso si se menciona, representa realmente una reacción secundaria con respecto a las reacciones de isomerización, transalquilación, desproporción y la condensación de compuestos alquilaromáticos.

45 En la patente de EE.UU. 4.482.773, por ejemplo, se describe un proceso en el que el objetivo evidente es obtener la isomerización hasta p-xileno a partir de una mezcla de xilenos y etilbenceno, ya que su contenido en la mezcla es inferior al del equilibrio. La mezcla se procesa en condiciones experimentales usadas de manera convencional para obtener reacciones de isomerización. En estas condiciones de reacción y con un catalizador de zeolita modificado con platino y magnesio, el resultado es la conversión de etilbenceno en xilenos y la isomerización de estos con el único propósito de incrementar el contenido final de p-xileno.

50 La patente de EE.UU. 4.899.011 describe un proceso en el que, una vez más, el objetivo evidente es isomerizar una materia prima de hidrocarburo que contiene parafinas y una mezcla aromática C<sub>8</sub> de etilbenceno y xilenos, ya que el contenido de p-xileno es inferior al del equilibrio. El proceso incluye el tratamiento de dicha materia prima en condiciones convencionales de reacción, en un sistema catalítico con dos lechos fijos, en sucesión, cada uno de los cuales consiste en un catalizador de zeolita de tipo ZSM-5, el primero de los cuales tiene una dimensión cristalina mínima de 1 µm, mientras el segundo tiene dimensiones inferiores a 1 µm. La zeolita se puede modificar por medio de un metal noble seleccionado de platino, paladio o rodio, o pares de metales nobles tales como platino-renio, platino-paladio o platino-iridio, o ternas del tipo platino-iridio-renio; o se puede modificar por medio de los metales nobles anteriores y metales que no son nobles tales como cobalto, níquel, vanadio, tungsteno, titanio y molibdeno,

para formar pares del tipo platino-níquel o platino-tungsteno, o ternas tales como platino-níquel-tungsteno, incluso si el metal preferido para la impregnación de la ZSM-5 es platino.

Las condiciones generales de reacción conducen a la isomerización de xilenos hacia la composición de equilibrio térmico (más rica en p-xileno), y a una desetilación parcial del etilbenceno, ya que la parte restante se somete a isomerización hasta xilenos.

La patente de EE.UU. 5.877.374 describe un proceso definido como de "baja presión", para la hidrodesalquilación de etilbenceno y la isomerización de los xilenos contenidos en una materia prima de hidrocarburos aromáticos  $C_8$  en la que el contenido de p-xileno es inferior al del equilibrio. Esta patente incluye el procesamiento de dicha materia prima a una presión considerablemente menor (menor de 14 bares) que las necesarias en general en los procesos de hidrodesalquilación y con una proporción molar entre hidrógeno y etilbenceno (1,2 mol/mol) aún menor que las mencionadas, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.482.773 (2-2,2) y 4.899.011 (2,9-3), ya mucho menores con respecto a las que se tienen que usar para obtener una hidrodesalquilación eficaz, en presencia de un catalizador de zeolita del tipo ZSM-5 modificado con platino y magnesio. Los resultados, de hecho, muestran que el proceso favorece de manera inequívoca la isomerización de xilenos, mientras la hidrodesalquilación de benceno, de nuevo, tiene lugar solamente de manera parcial.

La patente de EE.UU. 6.051.744, muy similar a la 5.877.374 previa, prevé el procesamiento de una materia prima de hidrocarburos aromáticos  $C_8$ , que consiste principalmente en xilenos y etilbenceno, en la que el contenido de p-xileno en los xilenos de la materia prima es menor que la cantidad en el equilibrio, que funciona con una presión aún menor (menor de 8,5 bares) y una proporción molar reducida hidrógeno/etilbenceno (2,9-3) en presencia de un catalizador de zeolita del tipo ZSM-5 modificado con platino. También en este caso las condiciones de reacción, en particular relativas a la presión excesivamente baja con respecto a la que se debe usar para obtener una acción desalquilante eficaz, permiten solamente una hidrodesalquilación limitada del etilbenceno, ya que la isomerización de xilenos y etilbenceno hasta p-xileno representa la reacción principal.

La patente de EE.UU. 4.351.979 describe un proceso de isomerización/hidrodesalquilación catalítica para obtener la formación de p-xileno a partir de una gasolina reformada que contiene los tres isómeros que no están en equilibrio, en presencia de etilbenceno y una cierta cantidad de parafinas lineales y ramificadas. La hidrodesalquilación catalítica de etilbenceno demuestra tener una eficacia y selectividad bajas, en las condiciones de reacción y con el sistema catalítico usado, que consiste en una zeolita del tipo ZSM-5, en forma ácida o intercambiada con metales alcalinos y tratada con metales del grupo VIII, en particular platino. La baja eficacia se demuestra por la baja producción de benceno y tolueno, y por la cantidad significativa de etilbenceno sin convertir, mientras la escasa selectividad se debe a la intervención de reacciones secundarias de transalquilación o desproporción, que conducen a la formación de más productos alquil aromáticos  $C_{9+}$ .

La patente de EE.UU. 5.689.027 reivindica un proceso en dos etapas, en cuya primera etapa las condiciones de funcionamiento deberían ser adecuadas para la hidrodesalquilación del etilbenceno presente en la alimentación, mientras en la segunda etapa otras condiciones de funcionamiento deberían favorecer la isomerización hasta p-xileno de la mezcla de isómeros presentes en la materia prima que no están en equilibrio. El sistema catalítico usado en ambas etapas es una zeolita ZSM-5 intercambiada con cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, o tratada con agentes silanizantes y posteriormente activada con un metal seleccionado de los que pertenecen al grupo VIII, IB, IIIA y VA, en particular platino, posiblemente acoplado con estaño. Una limitación considerable del proceso, sin embargo, es la baja conversión de etilbenceno en la primera etapa de hidrodesalquilación. Esto da como resultado dos repercusiones importantes: la cantidad considerable de etilbenceno sin convertir que, en la etapa de isomerización posterior, puede comprometer el desplazamiento del equilibrio hacia el incremento deseado de p-xileno y, al mismo tiempo, estimular las reacciones secundarias de desproporción o transalquilación hasta productos aromáticos de punto de ebullición elevado que, si se recirculan a la primera etapa de desalquilación catalítica, comprometen adicionalmente los rendimientos.

En la patente de EE.UU. 5.865.986, una sección de hidrodesalquilación catalítica se alimenta con una gasolina procedente de un reformado catalítico, con el fin de incrementar la cantidad de benceno y tolueno para elevar el octanaje. Para este fin, se usa un catalizador de zeolita del tipo ZSM-5 en la reacción, modificado con un único metal seleccionado de cobalto, níquel, tungsteno, platino y paladio. Los resultados reivindicados, sin embargo, indican una hidrodesalquilación del reformado que tiene una eficacia escasa. Incluso en los mejores casos, en presencia de una ZSM-5 modificada con platino o paladio, los incrementos de la concentración por paso simple de benceno y tolueno, con respecto a la materia prima, no superan un 5% en peso para cada uno de ellos, mientras se obtiene un incremento indeseado de la misma cantidad de xilenos. Además, la reducción de la fracción de  $C_9$  inicial no supera el 4-5% en peso. El proceso de hidrodesalquilación catalítica reivindicado se caracteriza, por lo tanto, por una baja eficacia desalquilante, demostrada además por el hecho de que la cantidad de xilenos se incrementa en vez de disminuir, y además tiene la desventaja de la recirculación considerable de la fracción de  $C_9$ .

La patente WO 2005/071045 describe un proceso para la hidrodesalquilación catalítica de composiciones de hidrocarburos que comprenden compuestos aromáticos  $C_8$ - $C_{13}$ , posiblemente mezclados con productos alifáticos o cicloalifáticos  $C_4$ - $C_{10}$ , mediante el uso de un catalizador del tipo ZSM-5 modificado con metales seleccionados de molibdeno, zinc, níquel, cobalto y paladio o pares de molibdeno-zinc y molibdeno-cobalto. Los resultados

reivindicados muestran una desalquilación eficaz con buenos rendimientos de benceno y tolueno. La desalquilación de los xilenos y los compuestos aromáticos C<sub>9</sub>-C<sub>9+</sub> iniciales es, en cualquier caso, limitada.

5 El solicitante ha descubierto ahora sorprendentemente un proceso que permite la hidrodesalquilación de hidrocarburos alquilaromáticos C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> e, inesperadamente, también la hidrodesalquilación catalítica simultánea de los compuestos alquilaromáticos obtenidos a partir de la aromatización, en las mismas condiciones de proceso, como los inicialmente presentes en una mezcla como hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, hasta benceno, tolueno y etano (BTE). Además, la reacción de hidrodesalquilación global, objetivo de la presente invención, tiene lugar sin reacciones concomitantes de transalquilación, desproporción, isomerización y condensación que siempre caracterizan a los procesos de la técnica conocida, seleccionando condiciones de funcionamiento adecuadas y la formulación del catalizador de zeolita.

10 En particular, se ha descubierto sorprendentemente, en las condiciones de funcionamiento y con la composición de catalizador de la presente invención, la reformación por hidrodesalquilación de benceno, tolueno y etano (BTE), pero la proporción benceno/tolueno es siempre claramente favorable a benceno. La naturaleza económica del proceso se puede atribuir, por lo tanto, al valor intrínseco de ambas corrientes de reacción: la fase líquida por el valor remunerativo de benceno y tolueno, en particular benceno, siempre producido en cantidades mayores que tolueno; la fase gaseosa por la posibilidad de recircular el etano así producido en cualquier proceso de pirólisis, por ejemplo para recircularlo a hornos de craqueo, con una recuperación considerable de energía.

15 Un objetivo de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un proceso capaz de hacer funcionar una hidrodesalquilación catalítica selectiva de composiciones de hidrocarburos que comprenden una fracción alquilaromática C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> y una fracción alifática C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> que se aromatiza simultáneamente en las condiciones del proceso. El proceso objeto de la presente invención, por lo tanto, permite obtener la hidrodesalquilación catalítica de la fracción aromática C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, así como la aromatización de la fracción alifática y cicloalifática C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> presente, con la hidrodesalquilación instantánea posterior. Según el proceso de la presente invención, dichas composiciones de hidrocarburos aromáticos y alifáticos-cicloalifáticos se tratan en continuo y en presencia de hidrógeno, mediante el uso de un catalizador que consiste en un portador de zeolita ZSM-5, que tiene una proporción molar de Si/Al que oscila de 5 a 70, modificado mediante el par de metales molibdeno y platino (Pt-Mo), a temperaturas que oscilan de 450 a 580 °C, a presiones que oscilan de 1 a 5 MPa (entre 10 y 50 bares), preferiblemente de 2,8 a 3,6 MPa (entre 28 y 36 bares), y con proporciones molares de H<sub>2</sub>/materia prima que oscilan de 1 a 10, preferiblemente 2 a 7, más preferiblemente entre 3,8 y 5,2.

20 En la presente invención, la materia prima de hidrocarburos sometida a hidrodesalquilación comprende compuestos alquilaromáticos C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>, tales como etilbenceno, xilenos, dietilbencenos, etilxilenos, trimetilbencenos, tetrametilbencenos, propilbencenos, etiltoluenos, propiltoluenos, butilbencenos, etilxilenos, etc. Esta materia prima puede provenir de efluentes de unidades de reformado, por ejemplo, o de unidades que efectúan procesos de pirólisis, tales como craqueo con vapor, y pueden contener una mezcla de productos alifáticos y cicloalifáticos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> que, en las condiciones del proceso, se aromatizan y después se hidrodesalquilan. Estos últimos pueden ser butanos, pentanos, hexanos, heptanos, etc., y los derivados cíclicos y cicloalquílicos correspondientes (naftenos). La materia prima que se alimenta puede contener también compuestos orgánicos heteroatómicos, en los que los heteroátomos pueden ser nitrógeno, oxígeno y azufre, en las cantidades típicas presentes en general en las materias primas que provienen de unidades de reformado o de procesos de pirólisis.

30 La materia prima de hidrocarburos usada en el presente proceso se puede someter, si es necesario, a un tratamiento de separación, por ejemplo destilación o extracción, para concentrar los productos que se van a someter a la hidrodesalquilación posterior. Además, si es necesario, la materia prima se puede someter a una hidrogenación previa para eliminar las insaturaciones presentes en los compuestos alifáticos y en los mismos sustituyentes alquilo de los anillos aromáticos. En las condiciones de la reacción de hidrodesalquilación objeto de la invención, por otra parte, en particular como resultado de la cantidad usada de hidrógeno y de la actividad mostrada por el catalizador, es posible también obtener simultáneamente la hidrogenación directa de los compuestos insaturados presentes en la materia prima aromática a hidrodesalquilar, tales como butenos, pentenos, alquilpentenos, ciclopentenos, alquilociclopentenos, hexenos, alquilhexenos, ciclohexenos, alquilociclohexenos, etc., y otros compuestos de nafteno insaturados. El hidrógeno por sí mismo, en las mismas condiciones de reacción, permite la extracción de azufre, nitrógeno u oxígeno de los compuestos presentes en general en las materias primas de hidrocarburos, ya que estos heteroátomos se eliminan de manera cuantitativa (el azufre, por ejemplo, en forma de H<sub>2</sub>S).

35 Según la presente invención, el catalizador de hidrodesalquilación, que consiste en una zeolita ZSM-5 modificada con los pares de metales Pt-Mo de los metales platino y molibdeno (Pt<sub>x</sub>-Mo<sub>y</sub>), mostró sorprendentemente la selectividad más alta hacia benceno, tolueno y etano (BTE), con una reducción cuantitativa de los xilenos y, sobre todo, de los compuestos aromáticos C<sub>9</sub>-C<sub>9+</sub> (entre los productos C<sub>9+</sub>, en particular los pesados, tales como naftalenos y metilnaftalenos). Dicho catalizador, además, permitió minimizar la producción de propano, con la simplificación consiguiente del proceso de destilación/separación de otros gases valiosos producidos por la reacción, metano pero, sobre todo, etano.

40 La conversión y selectividad elevadas inesperadas obtenidas con el par bimetálico Pt-Mo condujo a los solicitantes a pensar que un mecanismo de transferencia de hidrógeno está intensamente incrementado, favorecido por las

elevadas propiedades redox de los dos metales presentes simultáneamente, o por su sensibilidad elevada a la reducción recíproca hacia estados de oxidación inferiores.

5 La composición del portador de zeolita también ha debido ser de ayuda considerable para obtener dichos buenos resultados. En particular, el uso de una zeolita ZSM-5 especialmente rica en aluminio, con proporciones molares de Si/Al que oscilan de 5 a 70, más preferiblemente entre 5 y 35, contribuyó a obtener el resultado deseado. La ausencia de reacciones secundarias, tales como isomerización, transalquilación, condensación y desproporción en el proceso objeto de la invención se debe a la reducción de la acidez indeseada de la zeolita (ZSM-5) obtenida con las cantidades de aluminio halladas, especialmente favorables con respecto al silicio.

10 La zeolita ZSM-5 está disponible comercialmente o se puede preparar según los métodos descritos en la bibliografía (por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.702.886 y 4.139.600). La estructura de las zeolitas ZSM-5 las describieron Kokotailo et al. (Nature, Vol. 272, página 437, 1978) y Koningsveld et al. (Acta Cryst. Vol. B43, página 127, 1987; Zeolites, Vol. 10, página 235, 1990).

15 El catalizador zeolítico se usa preferiblemente en forma aglomerada en el proceso de la presente invención, adoptando un aglomerante que le da forma, consistencia y resistencia mecánica, de manera que se puede usar el catalizador de zeolita/aglomerante y moverlo de manera adecuada a un reactor industrial. Los ejemplos de aglomerantes adecuados para el propósito incluyen alúminas, tales como pseudoboehmita y  $\gamma$ -alúmina; arcillas, tales como caolinita, vermiculita, atapulgita, esmectitas, montmorillonitas; sílice; aluminosilicatos; óxidos de titanio y circonio; combinaciones de dos o más de lo anterior, usadas en cantidades tales como para dar proporciones en peso de zeolita/aglomerante que oscilan de 100/1 a 1/10.

20 La dispersión de los metales en el catalizador de zeolita o de zeolita/aglomerante se puede llevar a cabo según técnicas convencionales, tales como impregnación, intercambio iónico, deposición de vapor, o adsorción superficial. La técnica de impregnación incipiente se usa preferiblemente con una disolución acuosa o acuosa-orgánica (el disolvente orgánico se selecciona preferiblemente de alcoholes, cetonas y nitrilos o mezclas de los mismos), que contiene al menos un compuesto hidro- y/u organo-soluble del metal, tal como para asegurar un contenido final total del metal en el catalizador que oscila del 0,05 al 10% en peso, preferiblemente del 0,5 al 4.

25 La zeolita, con o sin aglomerante, se somete posteriormente a impregnación con metales para formar el par  $Pt_x-Mo_y$ , en el que x e y representan el porcentaje en peso de Pt y Mo, respectivamente. Gracias a este par de metales, se descubrió de manera inesperada que los rendimientos de la reacción, con respecto a la conversión total de la materia prima inicial, la capacidad de aromatizar simultáneamente la fracción alifática presente que se hidrodessalquila inmediatamente y la selectividad total hacia benceno, tolueno y etano (BTE), demostraron ser excepcionalmente elevadas.

30 En particular, la impregnación comprende tratar la zeolita, en forma aglomerada o no, con las disoluciones de metales sucesivamente o simultáneamente (co-impregnación). La zeolita así impregnada se seca y después se calcina a temperaturas que oscilan de 400 a 650 °C. Esta operación se puede repetir según sea necesario.

35 Los ejemplos de compuestos de molibdeno que se pueden usar para este propósito son: acetato de molibdeno (II), molibdato (VI) de amonio, dimolibdato (III) de diamonio, heptamolibdato (VI) de amonio, fosfomolibdato (VI) de amonio y sales análogas de sodio y potasio; bromuro de molibdeno (III), cloruro de molibdeno (III)-(V), fluoruro de molibdeno (VI), oxiclорuro de molibdeno (VI), sulfuro de molibdeno (IV)-(VI), ácido molibdénico y las sales ácidas correspondientes de amonio, sodio y potasio, y óxidos de molibdeno (II-VI) y otros.

40 Por lo que respecta al platino, los ejemplos de compuestos que se pueden usar son: cloruro de platino (II), cloruro de platino (IV), bromuro de platino (II), yoduro de platino (II), sulfuro de platino (IV), ácido cloroplatínico, hexacloroplatinato (IV) de amonio, tetracloroplatinato (II) de amonio, hexacloroplatinato (IV) de potasio, tetracloroplatinato (II) de potasio, hexacloroplatinato (IV) de sodio hexahidrato, acetilacetato de platino (II), hexafluoroacetilacetato de platino (II), nitrato de dicloroetilendiamina tetraamino platino (II) y, en general, los complejos de amina de platino (II) y (IV), en los que los aniones pueden ser haluros, sulfato, nitrato, nitrito, fosfatos, tiocianato y otros.

45 Al final de la impregnación, el catalizador obtenido es  $Pt_x-Mo_y/ZSM-5$ , con un contenido metálico total que oscila del 0,05 al 10% en peso, preferiblemente del 0,5 al 4% en peso.

50 Dicho catalizador se carga en un reactor de lecho fijo alimentado en continuo con la materia prima de hidrocarburos e hidrógeno. A este respecto, además del control de los parámetros experimentales descritos hasta ahora, la selección del caudal de los reactivos también es absolutamente importante para obtener una hidrodessalquilación selectiva de los hidrocarburos aromáticos  $C_8-C_{13}$  y de los hidrocarburos alifáticos/cicloalifáticos  $C_4-C_{10}$  presentes en una mezcla y aromatizados simultáneamente. Los caudales de alimentación de la mezcla de hidrocarburos e hidrógeno deben garantizar una LHSV (velocidad espacial horaria de líquido), calculada con respecto a la corriente de hidrocarburos, que oscila de 3 a 5  $h^{-1}$ , más preferiblemente de 3,5 a 4,5  $h^{-1}$ . Para este fin, la proporción molar entre el hidrógeno y la materia prima alimentada debe permanecer dentro del intervalo de 1 y 10 mol/mol, más preferiblemente entre 2 y 7 mol/mol, aún más preferiblemente entre 3,8 y 5,2 mol/mol.

El equipo experimental usado comprende un reactor de lecho fijo tubular hecho de acero inoxidable, con un diámetro interno de 20 mm y una altura total de 84,5 cm con un horno de calentamiento eléctrico que envuelve el reactor. La materia prima líquida se alimenta al reactor por medio de una bomba de alta presión. El efluente de reacción gaseoso se enfría por medio de un dispositivo de refrigeración, seguido de un separador gas-líquido.

- 5 La sección isotérmica del reactor, mantenida a una temperatura constante mediante control automático, se carga con el catalizador. El volumen restante del reactor, por encima y por debajo del lecho catalítico, se rellena de gránulos de un sólido inerte, por ejemplo corindón, cuyo empaquetamiento garantiza una distribución y mezcla óptimas del flujo gaseoso de los reactivos antes del lecho catalítico y del calor intercambiado.

- 10 Un precalentador colocado antes del reactor, que funciona a una temperatura que oscila de 200 a 400 °C, más preferiblemente de 250 a 320 °C, contribuye al contacto óptimo de los reactivos (materia prima e hidrógeno) en fase gaseosa con el catalizador. Este sistema favorece la consecución, en tiempos muy cortos, de condiciones isotérmicas, no limitadas al lecho fijo solo, sino que se establecen a lo largo de todo el reactor, lo que permite un control más sencillo y preciso de la temperatura de funcionamiento del catalizador. Los efluentes líquidos y gaseosos producidos por la reacción se separan en una localización posterior al reactor y se analizan a intervalos mediante cromatografía de gases.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente el proceso según la presente invención, y no se deberían considerar una limitación del alcance de la protección de la misma como se indica en las reivindicaciones adjuntas.

#### Ejemplo De Referencia Para La Preparación De Catalizadores

##### Catalizador A (comparativo)

- 20 Se prepara un catalizador A, que se obtiene mezclando una zeolita ZSM-5 que tiene una proporción molar de Si/Al de 30 y una alúmina como aglomerante, con las dos fases en una proporción en peso 60/40, y extruyendo la mezcla.

- 25 El producto extruido se calcina en aire a 550 °C durante 5 horas, y su área superficial BET es 290 m<sup>2</sup>/g. Una vez que ha alcanzado la temperatura ambiente, se tritura y tamiza para producir un polvo que tiene unas dimensiones que oscilan en un tamaño de malla de 20 a 40 (entre 0,84 y 0,42 mm), de manera que 12,4 g de polvo de catalizador ocupan un volumen equivalente de 20 ml.

##### Catalizador B (comparativo)

- 30 El catalizador B se obtiene mediante la impregnación del catalizador A (30 g) con una disolución acuosa (35 ml) que contiene 0,6 g de nitrato de tetraamino platino (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a alrededor de 25 °C durante 16 horas y, posteriormente, se coloca bajo un flujo de nitrógeno durante 12 horas, se seca en un horno a 120 °C durante 4 horas a vacío y se calcina en aire a 550 °C durante 5 horas.

El contenido calculado de molibdeno es del 1,0% en peso, con respecto al valor experimental, por medio de ICP-MS, del 1,02% en peso.

##### Catalizador C (comparativo)

- 35 El catalizador C se obtiene mediante la impregnación del catalizador A (50 g) con una disolución acuosa (60 ml) que contiene 0,92 g de molibdato de amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O] y después siguiendo el procedimiento usado para preparar el catalizador B.

Se calculó que el contenido de molibdeno en el catalizador fue del 1,0% en peso, con respecto al valor del 1,05% en peso determinado por medio de análisis de ICP-MS.

##### Catalizador D

- 40 El catalizador D se obtiene mediante la impregnación del catalizador A (50 g) en dos etapas: una primera impregnación con una disolución acuosa (60 ml) que contiene 0,69 g de molibdato de amonio, seguida de una segunda impregnación con una disolución acuosa (50 ml) que contiene 0,25 de nitrato de tetraamino platino. El procedimiento de impregnación con el primer metal se lleva a cabo como se describió para el catalizador B, pero sin calcinación, seguido de impregnación con el segundo metal con los mismos procedimientos de funcionamiento,
- 45 seguido de la calcinación final en aire a 550 °C durante 5 horas.

Se calculó que el contenido de molibdeno y platino en el catalizador fue del 0,75% en peso y 0,25% en peso, respectivamente, comparado con los valores del 0,76% en peso y 0,23% en peso obtenidos mediante ICP-MS. En la preparación del catalizador, se puede invertir el orden de impregnación con los metales.

##### Catalizador E

- 50 El catalizador E se obtiene mediante la impregnación del catalizador A (20 g) en dos etapas: una primera impregnación con una disolución acuosa (24 ml) que contiene 0,19 g de molibdato de amonio, seguida de una

segunda impregnación con una disolución acuosa (23 ml) que contiene 0,2 de nitrato de tetraamino platino. El procedimiento de impregnación con los dos metales se lleva a cabo como se describió para el catalizador D. Se puede invertir el orden de impregnación.

- 5 Se calculó que el contenido de molibdeno y platino en el catalizador fue del 0,5% en peso y 0,5% en peso, respectivamente, en comparación con los valores del 0,52% en peso y 0,49% en peso, respectivamente, determinados mediante ICP-MS.

#### Catalizador F

- 10 El catalizador F se obtiene mediante la impregnación del catalizador A (20 g) en dos etapas: una primera impregnación con una disolución acuosa (24 ml) que contiene 0,10 g de molibdato de amonio, seguida de una segunda impregnación con una disolución acuosa (23 ml) que contiene 0,13 de nitrato de tetraamino platino. El procedimiento de impregnación con los dos metales se lleva a cabo como se describió para el catalizador D. Se puede invertir el orden de impregnación.

Se calculó que el contenido de molibdeno y platino en el catalizador fue del 0,25% en peso y 0,75% en peso, respectivamente, comparado con los valores del 0,26% en peso y 0,73% en peso obtenidos mediante ICP-MS.

- 15 Ejemplo 1-6 (1-3 comparación)

El reactor se carga con 20 cm<sup>3</sup> (12,4 g) de catalizador A, mientras el resto del volumen se rellena con corindón en gránulos, para garantizar una distribución y mezcla óptimas del flujo gaseoso de reactivos y del calor suministrado a la reacción.

- 20 Una materia prima, cuya composición se indica en la Tabla 1 siguiente, se alimenta al reactor, mezclada de manera adecuada con hidrógeno y precalentada a 280 °C

La reacción se lleva a cabo a una presión de 3 MPa, con un caudal de reactivo de materia prima que es adecuado para obtener una LHSV de 3,9-4,1 h<sup>-1</sup>, y una proporción molar de H<sub>2</sub>/materia prima de 4,5.

Tabla 1 - Composición de la materia prima de alimentación

Compuestos	% en peso
Tolueno	6,6
Etilbenceno	31,4
Σ o, m, p-xileno	10,5
Indano	16,1
Σ Propilbencenos (n-, iso-)	6,9
Σ Etiltoluenos (2-, 3-, 4-)	8,8
Σ Otros productos aromáticos (C <sub>9</sub> -C <sub>9+</sub> )	5,1
Σ Productos alifáticos (C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub> )	14,6
Total	100,0

- 25 Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2, y se refieren a los rendimientos obtenidos mediante el uso de los catalizadores A-C (Ejemplos Comparativos 1-3) y D-F (Ejemplos 4-6).

La concentración de tolueno mostrada en la Tabla 2 es la concentración neta producida por la reacción.

Tabla 2

Ejemplo	1	2	3	4	5	6
Catalizador	A	B	C	D	E	F
Metal(es)	--	Pt 1% p	--	Pt 0,25 % p Mo 0,75 % p	Pt 0,50 % p Mo 0,50 % p	Pt 0,75 % p Mo 0,25 % p
Temperatura de reacción (°C)	550	550	550	550	550	550
Conversión de materia prima (%)	80,2	90,4	87,2	89,1	93,3	91,1
Composición del efluente del reactor % p						
Metano	10,3	3,6	4,7	4,0	3,7	3,8
Etano	13,9	21,2	18,2	19,8	20,6	20,2
Propano	2,1	0,4	2,7	0,6	0,2	0,3
Σ C4-C5 saturado	-	-	-	-	-	-
Etilbenceno	0,9	-	-	-	-	-
Σ o, m, p-xileno	13,9	6,0	10,2	5,7	2,5	5,0
Indano	-	-	-	-	-	-
Σ Propilbencenos (n-, iso-)	-	-	-	-	-	-
Σ Etiltoluenos (2-, 3-, 4-)	1,0	0,2	0,5	0,3	-	0,2
Σ Otros productos aromáticos (C <sub>9</sub> -C <sub>9+</sub> )	3,0	1,9	2,7	1,1	0,4	0,9
Σ Productos alifáticos (C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> )	1,5	0,1	1,3	0,2	0,2	0,1
Benceno	25,0	35,9	36,0	38,1	43,0	39,7
Tolueno (*)	28,4	30,7	29,5	30,2	29,4	29,8
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Σ (Bc + Tol) (% p)	53,4	66,6	65,5	68,3	72,4	69,5
Selectividad hacia (Bc + Tol) (% p)	66,6	73,7	75,1	76,7	77,6	76,3
Σ (Bc + Tol + Etano) (% p)	67,3	87,8	83,7	88,1	93,0	89,7
Selectividad hacia BTE (% p)	83,9	97,1	96,0	98,9	99,7	98,5
P (Bc / Tol)	0,88	1,17	1,22	1,26	1,46	1,33

(\*) Producción neta de la reacción (restando el tolueno que entra con la materia prima)



- 5 La reacción de hidrodesalquilación llevada a cabo a una temperatura de 550 °C (véase la Tabla 2) muestra cómo la presencia de uno de los dos metales, molibdeno o platino, en ZSM-5 (Ejemplos 2 y 3) favorece la desalquilación selectiva de los compuestos aromáticos, inhibiendo la producción secundaria de metano en favor de la de etano, con respecto a la reacción llevada a cabo con el catalizador como tal (ZSM-5, Ejemplo 1). También se incrementa la producción de benceno y tolueno, y su proporción (benceno/tolueno) se hace favorable a benceno.
- 10 Cuando se lleva a cabo la reacción de hidrodesalquilación con ZSM-5, por otra parte, en la que, según la invención, los dos metales molibdeno y platino están presentes simultáneamente ( $Pt_x-Mo_y/ZSM-5$ ), sorprendentemente se obtienen resultados aún mejores (Ejemplo 4-6) que los obtenidos con los dos metales presentes individualmente (Ejemplos 2 y 3), y decididamente mayores que los obtenidos con ZSM-5 sola.
- 15 Además de conversiones mayores de la materia prima con producciones netas de benceno, tolueno y etano (BTE), Figura 1, se obtiene una reducción drástica inesperada de propano, con todos los beneficios energéticos derivados del fraccionamiento de tales cantidades limitadas de este gas con respecto a los otros gases valiosos producidos, metano y, sobre todo, etano.
- 20 La elevada capacidad desalquilante observada con respecto a la composición del gas de reacción también tiene una confirmación paralela en la composición del líquido de reacción. En particular, existe una reducción definitiva de los xilenos ( $C_8$ ) y de los productos aromáticos pesados ( $C_9-C_{9+}$ ) presentes inicialmente (Figura 1).
- Este resultado es especialmente importante, ya que demuestra que la cantidad de xilenos y compuestos aromáticos superiores ( $C_9-C_{9+}$ ) convertidos por paso simple mediante el proceso objeto de la invención, es suficiente para mantener la recirculación de lo que permanece en el efluente, lo que permite limpiezas mínimas y ocasionales. La actividad ejercida hacia la fracción alifática, en la que se obtiene una conversión cuantitativa gracias a la capacidad de aromatización del catalizador que permite la desalquilación posterior, también es extremadamente relevante.
- 25 Por lo que respecta al proceso, esto conduce a una ventaja adicional posterior, ya que los volúmenes necesarios para una sección de extracción típica para la separación de los compuestos aromáticos de los compuestos alifáticos sin convertir se pueden eliminar o reducir drásticamente. La otra ventaja es anterior al proceso, ya que se elimina la necesidad de una separación antes de la reacción entre el componente aromático y alifático, con toda la flexibilidad que tal proceso ofrece, ya que se pueden procesar materias primas de diversas composiciones aromáticas/alifáticas.
- 30 Por lo que respecta a la presencia de heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno y azufre, normalmente presentes como compuestos orgánicos en las materias primas a tratar, se ha observado que estos se eliminan cuantitativamente en las condiciones del proceso.
- 35 Se indican ejemplos en la Tabla 3 relacionados con reacciones de hidrodesalquilación llevadas a cabo como en los ejemplos previos, con la diferencia sustancial de que se añade azufre a la materia prima en forma de disulfuro de dimetilo (DMDS). La eficacia hidrodesulfurante correspondiente del sistema catalítico  $Pt_x-Mo_y/ZSM-5$ , objetivo de la presente invención, se confirma por el hecho de que el  $H_2S$  correspondiente permanece, en conjunto, por debajo de 0,1 ppm/p en el efluente de reacción.

Tabla 3

Ejemplo	4		4A		5		5A		6		6A	
	D		D		E		E		F		F	
Catalizador	Pt 0,25 % p Mo 0,75 % p		Pt 0,50 % p Mo 0,50 % p		Pt 0,75 % p Mo 0,25 % p							
Metales	550		550		550		550		550		550	
Temperatura de reacción (°C)	-		200		-		200		-		200	
Presencia de DMDS* (ppm/p)	89,1		88,7		93,3		92,7		91,1		91,3	
Conversión de materia prima (%)	19,8		19,6		20,6		20,0		20,2		19,8	
Etano	38,1		37,7		43,0		42,2		39,7		39,1	
Benceno	30,2		30,3		29,4		29,8		29,8		30,3	
Tolueno	68,3		68,0		72,4		72,0		69,5		69,4	
Σ (Bc + Tol) (% p)	76,7		76,6		77,6		77,7		76,3		76,0	
Selectividad hacia (Bc + Tol) (% p)	88,1		87,6		93,0		92,0		89,7		89,2	
Σ (Bc + Tol + Etano) (% p)	98,9		98,7		99,7		99,2		98,5		97,7	
Selectividad hacia BTE (% p)	1,26		1,24		1,46		1,42		1,33		1,29	
P (Bc / Tol)												

= Igual a 136 mm/h como equivalente de azufre

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la hidrodesalquilación catalítica selectiva de composiciones de hidrocarburos que comprenden compuestos alquilaromáticos C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> mezclados con productos alifáticos y cicloalifáticos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, que comprende tratar dichas composiciones de hidrocarburos en continuo y en presencia de hidrógeno con un catalizador que consiste en una zeolita ZSM-5, que tiene una proporción molar de Si/Al dentro del intervalo de 5 a 70, modificado por medio del par de metales platino-molibdeno, a una temperatura que oscila de 450 a 580 °C, a una presión que oscila de 1 a 5 MPa y a una proporción molar de H<sub>2</sub>/materia prima que oscila de 1 a 10.
- 10 2. El proceso según la reivindicación 1, en el que la reacción de hidrodesalquilación tiene lugar a temperaturas que oscilan de 450 a 580 °C, presiones que oscilan de 2,8 a 3,6 MPa, proporciones molares de H<sub>2</sub>/materia prima que oscilan de 3,8 a 5,2, y caudales de los reactivos que garantizan una LHSV (velocidad espacial horaria de líquido), calculada sobre la corriente de hidrocarburos, de 3 a 5 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 3,5 a 4,5 h<sup>-1</sup>.
3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que la materia prima de hidrocarburos alquilaromáticos C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> proviene de una unidad de reformado o una unidad que efectúa procesos de pirólisis, o de craqueo con vapor.
- 15 4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la materia prima de hidrocarburos sometida a hidrodesalquilación comprende compuestos alquilaromáticos C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> mezclados con productos alifáticos y cicloalifáticos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, que se aromatizan y después se hidrodesalquilan en las condiciones del proceso, y compuestos orgánicos que contienen heteroátomos.
- 20 5. El proceso según la reivindicación 4, en el que la materia prima de hidrocarburo sometida a hidrodesalquilación comprende compuestos alquilaromáticos C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> seleccionados de etilbenceno, xilenos, propilbencenos, etiltoluenos, trimetilbencenos, dietilbencenos, etilxilenos, tetrametilbencenos, propiltoluenos, etiltrimetilbencenos, trietilbencenos, dipropiltoluenos y compuestos alifáticos y cicloalifáticos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> que, en las condiciones del proceso, se aromatizan y después se hidrodesalquilan, tales como butanos, pentanos, hexanos, heptanos y los compuestos cíclicos y cicloalquilos correspondientes.
- 25 6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el catalizador consiste en una zeolita ZSM-5 en forma aglomerada, con aglomerantes seleccionados de alúminas, tales como pseudoboehmita y γ-alúmina; arcillas, tales como caolinita, esmectitas, montmorillonitas; sílice; aluminosilicatos; óxidos de titanio y circonio; las mezclas de los mismos, con proporciones en peso de zeolita/aglomerante que oscilan de 100/1 a 1/10.
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la zeolita ZSM-5 se caracteriza por una proporción molar de Si/Al que oscila de 5 a 35.
- 30 8. El proceso según la reivindicación 1, en el que el par de metales platino-molibdeno se dispersa sobre el catalizador según técnicas seleccionadas de impregnación, intercambio de iones, deposición de vapor o adsorción superficial.
- 35 9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la zeolita ZSM-5, como tal o en forma aglomerada, se impregna con disoluciones de las sales de los metales anteriormente mencionados platino y molibdeno, posteriormente se seca y después se calcina a temperaturas que oscilan de 400 a 650 °C, y se obtiene un catalizador de Pt<sub>x</sub>-Mo<sub>y</sub>/ZSM-5.
- 40 10. El proceso según la reivindicación 9, en el que la impregnación de la zeolita ZSM-5, como tal o en forma aglomerada, se efectúa mediante el uso de una disolución acuosa o acuosa-orgánica, y el disolvente orgánico se selecciona de alcoholes, cetonas y nitrilos o mezclas de los mismos, que contiene compuestos hidro- u organo-solubles de los metales, a tal concentración que el contenido de metal total en el catalizador oscila del 0,05 al 10% en peso.
11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el contenido global de los metales platino y molibdeno oscila del 0,5 al 4% en peso.

Fig. 1

