

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 877**

51 Int. Cl.:

B01J 29/06 (2006.01)
B01J 29/44 (2006.01)
B01J 29/48 (2006.01)
C07C 2/76 (2006.01)
B01J 29/068 (2006.01)
B01J 29/076 (2006.01)
B01J 29/74 (2006.01)
B01J 29/78 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2010 PCT/EP2010/064876**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2011 WO11042451**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2010 E 10763183 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 2485840**

54 Título: **Método para la producción de un catalizador de lecho fluidizado unido a Si**

30 Prioridad:

08.10.2009 EP 09172603

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**COELHO TSOU, JOANA;
AHRENS, SEBASTIAN;
SCHNEIDER, CHRISTIAN;
HEIDEMANN, THOMAS;
YILMAZ, BILGE;
BAYER, ROBERT;
SCHLEI, MICHAEL y
KRANZ, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 600 877 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

Método para la producción de un catalizador de lecho fluidizado unido a Si

La invención se refiere a un método para la producción de un catalizador de lecho fluidizado en forma de partícula unido a Si, con resistencia mejorada a la abrasión, que comprende las etapas

5 I. preparación de una suspensión acuosa que contiene partículas de zeolita,

II. adición de una mezcla de resina de silicona que contiene uno o varios condensados previos de resina de silicona que pueden ser hidrolizados y mezcla de la suspensión acuosa y la mezcla de resina de silicona,

III. secado por atomización de la mezcla obtenida en la etapa II, en el que antes del secado por atomización se homogeneiza la mezcla, y

10 IV. calcinación del catalizador de lecho fluidizado secado por atomización obtenido en la etapa III,

en el que en la etapa II se usa por lo menos otro agente aglutinante que contiene Si, elegido de entre sílice, suspensiones de sílice y soles de sílice coloidales,

y un catalizador de lecho fluidizado unido a Si que puede ser producido según este método, así como su empleo para la deshidroaromatización no oxidativa de compuestos alifáticos C₁-C₄.

15 Para muchas reacciones de catálisis sólida, en las cuales los reactivos y productos están presentes la fase gaseosa, ha probado ser ventajosa la ejecución de la reacción en un lecho fluidizado de catalizador, también denominado lecho fluidizado o capa fluidizada. Al respecto, el catalizador está presente en forma de partículas. Las ventajas de un lecho fluidizado son entre otras la manipulación y transporte de sólidos relativamente sencillos del lecho de catalizador fluidizado, la distribución uniforme de temperatura y el buen intercambio de calor debido a la
20 mezcla intensa de las partículas de catalizador por la fluidificación así como la relativamente grande superficie límite gas-sólido, debido al bajo tamaño de partícula del catalizador.

Sobre las partículas de catalizador en un lecho fluidizado actúan notables fuerzas por impacto con otras partículas de catalizador y con la pared, las cuales pueden conducir a la ruptura de las partículas de catalizador y a la abrasión de partículas pequeñas de la superficie catalizador. Las partículas pequeñas pueden ser transportadas
25 con la fase gaseosa desde el reactor y tienen que ser separadas de manera costosa de la descarga del reactor. El catalizador perdido por la descarga del reactor tiene que ser reemplazado. La ruptura y la abrasión de partículas pequeñas reducen claramente el tiempo de servicio de las partículas de catalizador EK09-0827PCEP en el lecho fluidizado. Por ello los catalizadores, que debería ser usados como catalizadores de lecho fluidizado, tienen que mostrar una elevada estabilidad a la abrasión.

30 La ejecución de la transformación en un lecho fluidizado circulante es en particular adecuada para la deshidroaromatización no oxidativa de metano y alifáticos superiores, en lo sucesivo denominada también DHAM. Del documento WO 2005/032713 se conoce además que la presencia de un agente aglutinante que tiene Si afecta de manera positiva la DHAM.

35 Para el aumento de la estabilidad a la abrasión en partículas de catalizador que contienen agente aglutinante que tiene Si, se conoce ya diferentes medidas.

El documento WO 02/070123 describe partículas estables a la abrasión en forma de esfera, con un tamaño de partícula de 20 a 120 µm, que pueden ser producidas mediante secado por atomización de una suspensión, que contiene un sol inorgánico, un material inorgánico en forma de partículas el cual no es un sol metálico, y contiene un agente de modificación de abrasión. Como agentes de modificación de abrasión se usan preferiblemente
40 partículas no adecuadas como catalizadores de lecho fluidizado, que surgen en la producción de partículas esféricas. Como sol inorgánico se usa preferiblemente sol de sílice.

Según el documento US 2006/0199730 se usa una mezcla de soles de sílice, con partículas de sílice que exhiben dos promedios diferentes de tamaño de partícula. La mezcla de partículas grandes y pequeñas debería aportar un mejor empaquetamiento de las partículas de sílice y una mayor densidad.

45 El documento US 5,352,645 se refiere a la producción de partículas de sílice estables a la abrasión, de forma esférica, con un tamaño de partícula de 1 a 50 µm, mediante secado por atomización de una suspensión de sol de sílice y un aditivo elegido de entre urea o citrato de amonio.

50 En el documento WO 2005/123658 A1 se manifiesta un catalizador heterogéneo en el marco de un método para la síntesis continua de metilaminas, el cual comprende como cuerpo moldeado un material microporoso y por lo menos un compuesto orgánico de silicio como agente aglutinante, y que puede ser producido mediante un método

que comprende las etapas de 1) producción de una mezcla que contiene el material microporoso, el agente aglutinante, una materia pastosa y un solvente, 2) mezcla y espesamiento de la mezcla, 3) moldeado de la mezcla espesa para obtener un cuerpo moldeado, 4) secado el cuerpo moldeado, 5) calcinación del cuerpo moldeado seco.

5 El documento WO 2005/123256 A1 describe cuerpos moldeados igualmente eficaces desde el punto de vista catalítico, que pueden ser producidos en varias etapas de manera análoga al documento WO 2005/123658 A1 citado anteriormente. En particular, en el documento WO 2005/123256 se aclara el uso de un método para la producción de trietilendiamina (TEDA).

10 En el documento EP 2140 938 A1 se describe un catalizador para la aromatización de hidrocarburos medios y un método para la producción de compuestos aromáticos. Mediante aplicación de plata y molibdeno sobre las zeolitas se alcanzan al respecto mejores rendimientos de metano que mejoran la formación de benceno, naftaleno, tolueno y xileno. En otra forma de realización se modifica el catalizador con un silano, antes de cargarlo con los metales, el cual exhibe un diámetro molecular mayor al diámetro de poro de la zeolita y exhibe un radical hidrocarburo de cadena recta y un grupo amino, el cual reacciona de manera selectiva con un punto ácido Brönstedt de la zeolita.

15 El documento WO 2009/024902 A1 manifiesta un catalizador para la deshidroaromatización de hidrocarburos alifáticos, con agentes aglutinantes que tienen silicio. El catalizador comprende una zeolita tratada con una mezcla de contiene amonio, un agente aglutinante que tiene silicio así como un metal elegido de entre el grupo de Mo, W, Re, Iv, Ru, Rh, Pt y Pd.

20 A pesar de las posibilidades descritas en el estado de la técnica para la producción de catalizadores de lecho fluidizado unidos a Si, estables a la abrasión, existe la necesidad por catalizadores de lecho fluidizado unidos a Si, que exhiban una estabilidad mejorada a la abrasión en comparación con los catalizadores ya conocidos, en particular por catalizadores de lecho fluidizado estables al cribado, que son adecuados para la deshidroaromatización no oxidativa de metano y alifáticos superiores.

Este objetivo es logrado mediante el método de acuerdo con la invención para la producción de un catalizador de lecho fluidizado unido a Si, que comprende las etapas de

25 I. preparación de una suspensión acuosa que contiene partículas de zeolita,

II. adición de una mezcla de resina de silicona que contiene uno o varios condensados previos resina de silicona que pueden ser hidrolizados y mezcla de la suspensión acuosa y la mezcla de resina de silicona,

III. secado por atomización de la mezcla obtenida de la etapa II, en la que la mezcla es homogeneizada antes del secado por atomización, y

30 IV. calcinación del catalizador de lecho fluidizado secado por atomización obtenido de la etapa III,

en el que en la etapa II por lo menos se usa por lo menos otro agente aglutinante que tiene Si, elegido de sílice, suspensiones de sílice y soles de sílice coloidales.

así como el catalizador de lecho fluidizado unido a Si, en forma de partículas, que puede ser producido según el método de acuerdo con la invención.

35 Según el método de acuerdo con la invención, se obtienen partículas de catalizador con el promedio de tamaño de partícula de 10 a 200 μm , adecuado para la operación como lecho fluidizado. Las partículas de catalizador obtenidas mediante secado por atomización son opcionalmente esféricas, lo cual tiene un efecto positivo en la estabilidad de las partículas a la abrasión.

40 De modo sorprendente, las partículas de catalizador de acuerdo con la invención exhiben una mayor estabilidad a la abrasión que las partículas de zeolita, que son producidas mediante secado por atomización con otros agentes aglutinantes que contienen Si, como suspensiones de sílice o sílice coloidal. Además se ha mostrado así mismo de modo sorprendente que las partículas de catalizador de acuerdo con la invención, contrario por ejemplo a partículas de catalizador unidas a sílice coloidal, a menor contenido de agente aglutinante exhiben una mayor estabilidad a la abrasión, comparadas con mayor contenido de agente aglutinante. Esto tiene en particular como ventaja que los catalizadores de acuerdo con la invención, para estabilidad mejorada a la abrasión contienen una cantidad superior de zeolita con eficacia catalítica comparados con catalizadores con mayor contenido de agente aglutinante. En el uso conjunto de mezclas de resina de silicona y otros agentes aglutinantes que contienen Si, como sílica coloidal en el método de acuerdo con la invención se obtienen partículas de catalizador, que exhiben tasas de abrasión claramente mejoradas. Tales partículas de catalizador producidas pueden incluso exceder las propiedades de
50 partículas de catalizador producidas sólo con mezcla de resina de silicona como agente aglutinante.

Los catalizadores producidos de acuerdo con la invención son adecuados en particular para el uso en la deshidroaromatización no oxidativa de metano, por ejemplo catalizadores de acuerdo con la invención que contienen HZSM-5 como zeolita y molibdeno como metal activo, muestran selectividades y rendimientos mejorados, en comparación con catalizadores, que contienen asimismo HZSM-5 y molibdeno, que sin embargo fueron producidos con otro agente aglutinante que tiene Si.

A continuación se describe de manera extensa la invención.

En la etapa I del método de acuerdo con la invención se prepara una suspensión acuosa de partículas de zeolita. Antes de la preparación de la suspensión acuosa que contiene partículas de zeolita, las partículas de zeolita pueden exhibir un tamaño deseado de partícula, sin embargo también entre la preparación de la suspensión acuosa que contiene partículas de zeolita en la etapa I y la adición de la mezcla de resina de silicona en la etapa II, puede ejecutarse la etapa la de molienda húmeda de la suspensión acuosa que contiene partículas de zeolita.

Las partículas de zeolita en la suspensión acuosa exhiben preferiblemente un valor D_{90} de $\leq 10 \mu\text{m}$, preferiblemente $\leq 5 \mu\text{m}$ y de modo particular preferiblemente $\leq 3 \mu\text{m}$, determinado con un aparato de la compañía Malvern (Malvern Mastersizer 2000). El valor D_{90} designa respecto a una distribución de tamaño de partículas, el tamaño de partículas para el cual es válido que 90% de las partículas exhiben un diámetro $\leq D_{90}$. De acuerdo con la invención se elige el tamaño de las partículas de zeolita suficientemente grande para evitar la floculación de las partículas de zeolita en la suspensión acuosa. De modo particular se prefieren las partículas de zeolita tan pequeñas como sea posible, que forman sin embargo una suspensión aún estable.

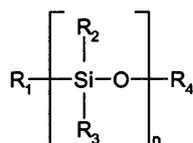
La concentración de las partículas de zeolita en la suspensión acuosa es corrientemente de 5 a 70 % en peso, preferiblemente 40 a 60 % en peso, referida al peso total de la suspensión.

Las zeolitas que van a ser usadas de acuerdo con la invención son silicatos de aluminio, que en su producción surgen comúnmente en la forma sódica. En la forma sódica se compensa mediante iones sodio el exceso de carga negativa presente debido al intercambio de átomos de Si tetravalentes por átomos de Al trivalentes. En lugar del sodio sólo, para la compensación de carga la zeolita puede contener también otros iones metálicos alcalinos y/o alcalinotérreos. De acuerdo con la invención, preferiblemente la por lo menos una zeolita presente en los catalizadores exhibe un estructura, que es elegida de entre los tipos de estructura Pentasil y MWW y es elegida de modo particular preferiblemente de entre los tipos de estructura MFI, MEL, estructuras mixtas de MFI y MEL y MWW. De modo muy particularmente preferido se usa una zeolita del tipo ZSM-5 o MCM-22. Las denominaciones de los tipos de estructura de las zeolitas corresponden a los datos en W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, "Atlas of zeolithe Structure Types", Elsevier, 3ª edición, Amsterdam 2001. La síntesis de las zeolitas es conocida por los expertos y puede ser ejecutada bajo condiciones hidrotérmicas, por ejemplo partiendo de aluminato alcalino, silicato alcalino y SiO_2 amorfo. Para esto, mediante moléculas orgánicas patrón, mediante la temperatura y otros parámetros experimentales puede controlarse el tipo de sistema de canal formado en las zeolitas.

La suspensión acuosa en la etapa I puede contener otras sustancias auxiliares adecuadas para la producción de una suspensión estable, con distribución homogénea de las partículas de zeolita.

En la etapa II del método de acuerdo con la invención se añade una mezcla de resina de silicona, que contiene uno o varios condensados previos de resina de silicona que pueden ser hidrolizados. En el marco de la presente invención "que puede ser hidrolizado" significa que en el condensado previo de resina de silicona, por contacto con agua y/o un catalizador, por escisión de un grupo surge un grupo OH, que con otros grupos OH puede alcanzar una reacción de condensación. La continuación de la hidrólisis y reacciones de condensación conducen a la formación de la resina de silicona entrecruzada.

Preferiblemente se usan condensados previos de resina de silicona con grupos funcionales hidroxilo y alcoxi, que exhiben por ejemplo la siguiente fórmula



A

45

con

R_1, R_2 y R_3 : OH, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ y arilo $\text{C}_6\text{-C}_9$,

R_4 : H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ y arilo $\text{C}_6\text{-C}_9$ y

n: elegido de modo que el promedio ponderado el peso molecular del condensado previo de resina de silicona está en 100 a 10 000 g/mol,

así como mezclas de ellos.

5 De modo particular se usan preferiblemente alquilalcoxisiloxanos de acuerdo con la invención, con en cada caso 1 a 6 átomos de C, de modo muy particular preferiblemente alquilalcoxisiloxanos con en cada caso 1 a 4 átomos de C y en particular metilmetoxisiloxano, como es obtenible bajo el nombre comercial Silres® MSE-100 de la compañía Wacker Silikon.

10 Comúnmente, los condensados previos de resina de silicona consisten en mezclas de condensados previos de resina de silicona con diferentes grados de polimerización y pesos moleculares, de modo que los condensados previos de resina de silicona pueden consistir en monómeros, oligómeros, polímeros así como mezclas de ellos. De este modo, por metilmetoxisiloxano se entiende de acuerdo con la invención monometilmetoxisiloxano, oligometilmetoxisiloxano, polimetilmetoxisiloxano y mezclas de ellos.

La mezcla de resina de silicona contiene comúnmente 10 a 95 % en peso, referido a la mezcla de resina de silicona, de condensado previo de resina de silicona.

15 La mezcla de resina de silicona puede contener, aparte del condensado previo de resina de silicona que puede ser hidrolizado, otros componentes. Por ejemplo frecuentemente la mezcla de resina de silicona contiene el alcohol, que surge en la hidrólisis del condensado previo de resina de silicona que tiene grupo funcional alcoxi, por ejemplo metanol en el caso del metilmetoxisiloxano. Además, la mezcla de resina de silicona puede contener un catalizador para la reacción de entrecruzamiento.

20 De acuerdo con la invención, preferiblemente la mezcla de resina de silicona contiene adicionalmente por lo menos un solvente con un punto de ebullición más alto que el del agua, por ejemplo benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno y mezclas de ellos, de modo particular preferiblemente tolueno. El solvente con el punto de ebullición más alto que el del agua se evapora más tarde en el secado por atomización, preferiblemente justo después de que ya se formen las partículas que aparecen en el secado por atomización. Mediante el retardo en la evaporación del
25 solvente que tiene punto de ebullición más alto que el agua, pueden formarse poros adicionales en las partículas que se forman en el secado por atomización, los cuales influyen de manera positiva en su adecuación como catalizador. El por lo menos un solvente con punto de ebullición mayor al del agua, está presente en este preferiblemente en una concentración de $\geq 0,1$ % en peso, de modo particular preferiblemente ≥ 1 % en peso, referida a la mezcla de resina de silicona.

30 La mezcla de resina de silicona puede contener además componentes conocidos por los expertos. Contiene por lo menos otro agente aglutinante que tiene Si como sílice, suspensiones de sílice y soles de sílice coloidales. Estos otros agentes aglutinantes que tienen Si pueden ser añadidos en la etapa II a la zeolita también de modo separado de la mezcla de resina de silicona, por ejemplo simultáneamente desde diferentes recipientes de suministro o también sucesivamente en el tiempo. De acuerdo con la invención, en la etapa II se usa por lo menos otro agente
35 aglutinante que tiene Si, se prefiere el agente aglutinante que tiene Si elegido de entre sílice, suspensiones de sílice y soles de sílice coloidales. Al respecto, se prefiere de modo particular que el por lo menos otro agente aglutinante que tiene Si, esté presente en la mezcla de resina de silicona usada en la II, por consiguiente que se mezcle con ésta antes de la adición.

40 La relación de resina de silicona o bien condensado previo de resina de silicona a otros agentes aglutinantes que tienen Si está preferiblemente en 5 a 99 % en peso resina de silicona/condensado previo de resina de silicona y 1 a 95 % en peso de otros agentes aglutinantes que tienen Si, de modo particular preferiblemente en 10 a 95 % en peso resina de silicona/condensado previo de resina de silicona y 5 a 90 % en peso de otros agentes aglutinantes que tienen Si, y de modo muy particular preferiblemente en 15 a 90 % en peso resina de silicona/condensado previo
45 de resina de silicona y 10 a 85 % en peso de otros agentes aglutinantes que tienen Si, referido a la suma de peso de resina de silicona o bien condensado previo de resina de silicona y agentes aglutinantes que tienen Si, en los que en cada caso está basado el contenido de sólidos. En particular preferiblemente la relación de resina de silicona/ condensado previo de resina de silicona a agentes aglutinantes que tienen Si está en 75 a 85 % en peso resina de silicona/condensado previo de resina de silicona y 15 a 25 % en peso de otros agentes aglutinantes que
50 tienen Si. Al respecto, se elige la cantidad total de agente aglutinante que se usa en la etapa II, de modo que, como se describió anteriormente para las resina de silicona/condensado previo de resina de silicona, en lugar de las cantidades de resina de silicona/condensado previo de resina de silicona, se usan las cantidades totales de resina de silicona/condensado previo de resina de silicona y otros agentes aglutinantes que tienen Si.

55 El o los otros agente(s) aglutinante(s) que tienen Si pueden mezclarse antes de la adición de la mezcla que contiene resina de silicona a la zeolita con la resina de silicona/condensado previo de resina de silicona, sin embargo también es posible añadir uno o varios otros agentes aglutinantes que tienen Si en forma separada de la

mezcla que contiene resina de silicona en la etapa II, por ejemplo simultáneamente pero también sucesivamente.

En la adición de la mezcla de resina de silicona a la suspensión acuosa de partículas de zeolita se hace hidrólisis a una parte de los grupos éster presentes en el condensado previo de resina de silicona, hasta dar grupos hidroxilo y se llega a reacciones de condensación con otros grupos hidroxilo. Al respecto, surge la resina condensada de silicona. De la etapa II se obtiene una mezcla por lo menos bifásica, que contiene partículas de zeolita, resina condensada de silicona, agua, alcohol escindido del condensado previo de resina de silicona, por ejemplo metanol, condensado previo de resina de silicona con grupo funcional metoxi, y otros componentes, ya presentes en la suspensión acuosa de la mezcla de resina de silicona.

En la etapa III se seca por atomización la totalidad de la mezcla polifásica obtenida en la etapa II. En el secado por atomización se atomizan en una cámara de secado calentada, por ejemplo, con aire caliente la mezcla/suspensión que contiene las partículas de zeolita y resina de silicona, continuamente a través de toberas, discos de nebulización u otros dispositivos adecuados de nebulización (véase por ejemplo la publicación de Arthur Lefebvre, "Atomisation and Sprays", Hemisphere Publishing Corporation, 1989, ISBN 0-89116-603-3. Por ejemplo en la publicación de K. Masters, "Spray Drying Handbook", Longman Scientific & Technical, 1991, ISBN 0-582-06266-7 se encuentran extensos datos sobre secadores por atomización. Durante la atomización actúan sobre la mezcla elevadas fuerzas de corte. Al respecto se forman gotitas muy pequeñas, las cuales se secan rápidamente en la cámara caliente. Dependiendo del tipo de dispositivo de nebulización usado, la presión de atomización, la concentración de la suspensión, la temperatura de secado y la velocidad de secado, se ajustan la distribución de tamaño de partícula, humedad residual y morfología del sólido. Las temperaturas de secado están por ejemplo en el intervalo de 60 °C a 450 °C, preferiblemente son 80 °C a 350 °C. Las partículas producidas mediante secado por atomización tienen esencialmente forma esférica.

La mezcla obtenida de la etapa II es homogeneizada de acuerdo con la invención directamente antes de la atomización, de modo que en el secado por atomización los componentes de la mezcla, en particular las partículas de zeolita y la resina de silicona condensada, están presentes distribuidos de la manera más homogénea posible. Esto puede lograrse por ejemplo mediante agitación de la mezcla. Se ha mostrado que usando metilmetoxisiloxano que contiene tolueno, se conduce la separación de la fase orgánica hasta dar partículas de catalizador, que exhiben propiedades más malas que las partículas de catalizador en las cuales la fase orgánica no fue separada antes del secado por atomización.

Después del secado por atomización, sigue en la etapa IV de acuerdo con la invención la calcinación del catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas, secado por atomización obtenido de la etapa III. Las partículas de catalizador obtenidas por secado por atomización son calcinadas comúnmente a temperaturas de 400 a 1200 °C, preferiblemente a 500 a 1000 °C y de modo particular preferiblemente a 700 a 900°C.

La calcinación puede ocurrir bajo cualquier atmósfera gaseosa adecuada, en la que se prefieren aire y/o aire pobre. Además la calcinación se ejecuta preferiblemente en un horno mufla, un horno rotativo y/o un horno de banda de calcinación, en los que la duración de la calcinación está en general en 1 hora o más, por ejemplo en el intervalo de 1 a 24 horas o en el intervalo de 3 a 12 horas.

Las partículas de catalizador pueden ser sometidas, entre el secado por atomización según la etapa III y la calcinación en la etapa IV, aún a otra etapa de secado, un denominado postsecado.

Según una forma preferida de realización de la invención, se realiza con las partículas de zeolita antes de la etapa I un intercambio doble de amonio que comprende las etapas de

- i) intercambio de amonio mediante tratamiento con una mezcla que contiene NH_4 ,
- ii) secado y calcinación de las partículas de zeolita,
- iii) segundo intercambio de amonio mediante tratamiento con una mezcla que contiene NH_4 y
- iv) dado el caso secado y/o dado el caso calcinación de las partículas de zeolita.

La mezcla que contiene NH_4 , contiene comúnmente una sal de amonio elegida de entre el grupo de cloruro de amonio, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, nitrato de amonio, fosfato de amonio, hidrogenofosfato de amonio, dihidrogenofosfato de amonio, sulfato de amonio, acetato de amonio e hidrogenosulfato de amonio, preferiblemente nitrato de amonio. Como mezcla que contiene NH_4 se usan preferiblemente soluciones de sales de amonio.

El tratamiento de la zeolita con la mezcla que contiene NH_4 en las etapas i) y iii) ocurre según los métodos conocidos adecuados para el intercambio de amonio de zeolitas. Entre ellos se cuentan por ejemplo el empapamiento, inmersión o atomización de la zeolita con una solución de sal de amonio, en la que en general se

aplica un exceso de la solución. Como solventes se usan preferiblemente agua o alcohol. Comúnmente, la solución contiene 1 a 20 % en peso del componente usado de NH_4 . El tratamiento con la mezcla que contiene NH_4 es ejecutado comúnmente en un periodo de tiempo de varias horas y a elevadas temperaturas. Después de la acción de la mezcla que contiene NH_4 sobre las zeolitas, puede eliminarse el exceso de mezcla y lavarse la zeolita.

5 En las etapas ii) y iv) se seca la zeolita a 40 a 150 °C por varias horas, comúnmente 4 a 20 horas. Después de ello sigue la calcinación de la zeolita a temperaturas de 300 a 700 °C, preferiblemente de 350 a 650 °C y de modo particular preferiblemente de 500 a 600 °C. La duración de la calcinación es comúnmente 2 a 24 horas, preferiblemente 3 a 10 horas y de modo particular preferiblemente 4 a 6 horas.

10 Las zeolitas obtenibles comercialmente en la forma H tienen comúnmente ya un primer intercambio de amonio, mediante tratamiento con una mezcla que contiene NH_4 y subsiguiente paso por secado y calcinación, es decir las etapas i) y ii) fueron ya realizadas por el productor de las zeolitas. Por ello, de acuerdo con la invención pueden usarse zeolitas adquiridas comercialmente, presentes en la forma H, directamente en la etapa iii) del método de acuerdo con la invención.

15 El nuevo intercambio de amonio sirve de acuerdo con la invención no sólo para asegurar un intercambio tan completo como sea posible de iones alcalinos y/o alcalinotérreos por protones, sino que causa además modificaciones estructurales de la zeolita. De este modo, el nuevo tratamiento de la zeolita aumenta por ejemplo la relación Si : Al, con lo que está ligada una modificación en la relación de los centros ácidos de ácidos Lewis a centros ácidos de ácidos Brönstedt. El aumento de la relación Si : Al es provocado por una reducción en el contenido de aluminio de la zeolita. Es un ejemplo de las modificaciones de la zeolita por el nuevo tratamiento, también el aumento de la superficie BET.

20 Las partículas de zeolita obtenidas después del doble intercambio de amonio son usadas a continuación en la etapa I del método de acuerdo con la invención.

Según otra forma preferida de realización, después de la etapa IV se ejecuta la etapa

25 V, aplicación de por lo menos un metal activo sobre el catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas obtenido de la etapa IV y a continuación dado el caso secado y/o dado el caso calcinación del catalizador de lecho fluidizado, en forma de partículas.

Según esta forma de realización, el método de acuerdo con la invención comprende las etapas

I. preparación de una suspensión acuosa que contiene partículas de zeolita,

30 II. adición de una mezcla de resina de silicona que contiene uno o varios condensados previos de resina de silicona que pueden ser hidrolizados, y mezcla de la suspensión acuosa y la mezcla de resina de silicona,

III. secado por atomización de la mezcla obtenida de la etapa II, en el que antes del secado por atomización se homogeneiza la mezcla,

IV. calcinación del catalizador de lecho fluidizado secado por atomización obtenido de la etapa III, y

35 V. aplicación de por lo menos un metal activo sobre el catalizador de lecho fluidizado obtenido de la etapa IV y dado el caso subsiguiente secado y/o dado el caso calcinación del catalizador de lecho fluidizado,

en el que dado el caso pueden ejecutarse aún las etapas la y i) a iv) como se describió anteriormente, y en la etapa II se usa por lo menos otro agente aglutinante que contiene Si, elegido de entre sílice, suspensiones de sílice en soles de sílice coloidales.

40 El o los metales activos pueden ser aplicados de acuerdo con la invención mediante química húmeda o química seca en la etapa V sobre las partículas de catalizador obtenidas de la etapa IV.

45 Mediante química húmeda se aplica el por lo menos un componente activo en forma de una solución acuosa, orgánica o acuosa-orgánica de su sal o complejo, mediante la impregnación de la zeolita con la correspondiente solución. Como solvente puede servir también CO_2 supercrítico. La impregnación puede ocurrir según el método de la humedad incipiente, en el cual se llena el volumen poroso de la zeolita por un volumen aproximadamente igual de solución de impregnación y se seca - dado el caso después de una maduración - el soporte. Puede trabajarse también con exceso de solución, en el que el volumen de esta solución es mayor que el volumen poroso de la zeolita. Para esto se mezcla la zeolita con la solución de impregnación y se agita por el tiempo suficientemente largo. Además es posible atomizar las zeolitas con una solución de sales de por lo menos un componente activo. Son posibles también otros métodos conocidos por los expertos como precipitación de por lo menos un
50 componente activo sobre las zeolitas, atomización de una solución que contiene un compuesto del por lo menos un componente activo, empapamiento con un sol, etc.

De acuerdo con la invención puede aplicarse el por lo menos un componente activo también por vía de química seca, por ejemplo en el cual a elevadas temperaturas se deposita carbonilo metálico gaseoso como $\text{Mo}(\text{CO})_6$ desde la fase gaseosa sobre las zeolitas.

5 Después de la aplicación de por lo menos un metal activo sobre el catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas obtenido de la etapa IV, se seca el catalizador dado el caso a aproximadamente 80 a 130 °C comúnmente 4 a 20 h al vacío o al aire.

Dado el caso, en la etapa (V) se calcinan las partículas de catalizador a temperaturas en el intervalo de en general 350 °C a 750 °C, preferiblemente de 350 °C a 650 °C y de modo particular preferiblemente de 400 °C a 600 °C.

10 Otro objetivo de la presente invención es un catalizador de lecho fluidizado que puede ser producido según el método de acuerdo con la invención, que comprende las etapas descritas previamente

I. preparación de una suspensión acuosa que contiene partículas de zeolita,

II. adición de una mezcla de resina de silicona que contiene uno o varios condensados previos de resina de silicona que pueden ser hidrolizados, y mezcla de la suspensión acuosa y la mezcla de resina de silicona,

15 III. secado por atomización de la mezcla obtenida de la etapa II, en el que antes del secado por atomización se homogeneiza la mezcla,

IV. calcinación del catalizador de lecho fluidizado secado por atomización obtenido de la etapa III,

en el que dado el caso aún pueden ejecutarse aún las etapas la y i) a iv) como se describió anteriormente, y en la etapa II se usa por lo menos otro agente aglutinante que contiene Si, elegido de entre sílice, suspensiones de sílice en soles de sílice coloidales.

20 De acuerdo con la invención se prefiere un catalizador de lecho fluidizado que puede ser producido según el método de acuerdo con la invención, que comprende las etapas descritas anteriormente

I. preparación de una suspensión acuosa que contiene partículas de zeolita,

II. adición de una mezcla de resina de silicona que contiene uno o varios condensados previos de resina de silicona que pueden ser hidrolizados, y mezcla de la suspensión acuosa y la mezcla de resina de silicona,

25 III. secado por atomización de la mezcla obtenida de la etapa II, en el que antes del secado por atomización se homogeneiza la mezcla,

IV. calcinación del catalizador de lecho fluidizado secado por atomización obtenido de la etapa III, y

30 V. aplicación de por lo menos un metal activo sobre el catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas obtenido de la etapa IV y dado el caso subsiguiente secado y/o dado el caso calcinación del catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas,

en el que dado el caso pueden ejecutarse aún las etapas la y i) a iv) como se describió anteriormente, y en la etapa II se usa por lo menos otro agente aglutinante que contiene Si, elegido de entre sílice, suspensiones de sílice en soles de sílice coloidales.

35 Preferiblemente, el catalizador de lecho fluidizado de acuerdo con la invención contiene 5 a 40 % en peso, preferiblemente 10 a 25 % en peso de dióxido de silicio y 60 a 95 % en peso de zeolita, preferiblemente 75 a 90 % en peso de zeolita, referido al peso total del catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas.

40 De modo particular preferiblemente el catalizador de acuerdo con la invención contiene 0,1 a 20 % en peso de metal activo elegido de entre el grupo consistente en Mo, W, Re, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd y mezclas de ellos, preferiblemente elegido de entre el grupo consistente en Mo, W, Re y mezclas de ellos, referido al peso total del catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas.

Según otra forma preferida de realización, el catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas contiene, aparte del por lo menos un metal activo, por lo menos otro metal elegido de entre el grupo consistente en W, Cu, Ni, Fe, Co, Mn, Cr, Nb, Ta, Zr, V, Zn, Ga y mezclas de ellos, preferiblemente elegido de entre el grupo consistente en W, Cu, Ni, Fe y mezclas de ellos.

45 El promedio de tamaño de partícula del catalizador de lecho fluidizado de acuerdo con la invención está en 10 a 200 μm , preferiblemente en 20 a 180 μm y de modo particular preferiblemente en 50 a 150 μm , determinado con un aparato de la compañía Malvern (Malvem Mastersizer 2000).

Otro objetivo de la presente forma de realización es el uso del catalizador de lecho fluidizado de acuerdo con la invención, que contiene por lo menos 0,1 a 20 % en peso de metal activo elegido de entre el grupo consistente en Mo, W, Re, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd y mezclas de ellos, preferiblemente elegido de entre el grupo consistente en Mo, W, Re y mezclas de ellos y dado el caso por lo menos otro metal elegido de entre el grupo consistente en W, Cu, Ni, Fe, Co, Mn, Cr, Nb, Ta, Zr, V, Zn, Ga y mezclas de ellos, preferiblemente elegido de entre el grupo consistente en W, Cu, Ni, Fe y mezclas de ellos, para la deshidroaromatización no oxidativa de compuestos alifáticos C₁-C₄.

Según la presente invención, condiciones no oxidativas significa que la concentración de agente oxidante como oxígeno u óxidos de nitrógeno en la corriente de reactivos E está por debajo de 5 % en peso, preferiblemente por debajo de 1 % en peso, de modo particular preferiblemente por debajo de 0,1 % en peso. De modo muy particular preferiblemente la mezcla es libre de oxígeno. Así mismo de modo particular se prefiere una concentración de agente oxidante en la mezcla E, que es igual o menor que la concentración de agente oxidante en la fuente de la cual provienen los compuestos alifáticos C₁-C₄.

Otro objetivo de la presente invención es un método para la deshidroaromatización de una corriente de reactivos que contiene productos alifáticos C₁-C₄, mediante la reacción de la corriente E de reactivos en presencia del catalizador de lecho fluidizado descrito previamente .

Preferiblemente la corriente E de reactivos contiene por lo menos un hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de carbono. A estos alifáticos pertenecen por ejemplo metano, etano, propano, n-butano, i-butano, eteno, propeno, 1- y 2-buteno, isobuteno etc. En una forma de realización de la invención, la corriente E de reactivos contiene por lo menos 50 % molar, preferiblemente por lo menos 60 % molar, de modo particular preferiblemente por lo menos 70 % molar, de manera excepcional preferiblemente por lo menos 80 % molar, en particular por lo menos 90 % molar de alifáticos C₁-C₄.

Entre los alifáticos se usan de modo particular preferiblemente los alcanos saturados, la corriente E de reactivos contiene entonces preferiblemente por lo menos 50 % molar, preferiblemente por lo menos 60 % molar, de modo particular preferiblemente por lo menos 70 % molar, de modo excepcional preferiblemente por lo menos 80 mol%, en particular por lo menos 90 % molar de alcanos con 1 a 4 átomos de C.

Entre los alcanos se prefieren metano y etano, en particular metano. Según esta forma de realización de la presente invención, la corriente E de reactivos contiene preferiblemente por lo menos 50 % molar, preferiblemente por lo menos 60 % molar, de modo particular preferiblemente por lo menos 70 % molar, de modo excepcional preferiblemente por lo menos 80 % molar, en particular por lo menos 90 % molar de metano.

Preferiblemente como fuente de los alifáticos C₁-C₄ se usa gas natural. La composición típica del gas natural tiene la siguiente apariencia: 75 a 99 % molar de metano, 0,01 a 15 % molar de etano, 0,01 a 10 % molar de propano, hasta 6 % molar de butano e hidrocarburos superiores, hasta 30 % molar de dióxido de carbono, hasta 30 % molar de sulfuro de hidrógeno, hasta 15 % molar de nitrógeno y hasta 5 % molar de helio. El gas natural puede ser purificado y enriquecido antes del uso en el método de acuerdo con la invención, según métodos conocidos por los expertos. A la purificación pertenecen por ejemplo la eliminación del sulfuro de hidrógeno o dióxido de carbono y otros compuestos indeseados en procesos subsiguientes, dado el caso presentes en el gas natural.

Los alifáticos C₁-C₄ presentes en la corriente E de reactivos pueden provenir también de otras fuentes, por ejemplo originarse en la refinación de petróleo. Los alifáticos C₁-C₄ pueden haber sido producidos también de manera regenerativa (por ejemplo biogás) o sintéticamente (por ejemplo síntesis de Fischer Tropsch).

En caso de usarse biogás como fuente de alifáticos C₁-C₄, la corriente de reactivos puede contener adicionalmente aún amoníaco, trazas de alcoholes menores y otras adiciones típicas para biogás.

En otra forma de realización del método de acuerdo con la invención, como corriente E de reactivos puede usarse LPG (gas líquido de petróleo). Según otra forma de realización del método de acuerdo con la invención, como corriente E de reactivos puede usarse LNG (gas licuado de petróleo).

A la corriente E de reactivos puede agregarse adicionalmente hidrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno así como uno o varios gases nobles.

De acuerdo con la invención la deshidroaromatización de alifáticos C₁-C₄ es ejecutada en presencia de los catalizadores de acuerdo con la invención previamente descritos, a temperaturas de 400 a 1000 °C, preferiblemente de 500 a 900°C, de modo particular preferiblemente de 600 a 800°C, en particular de 700 a 750 °C, a una presión de 0,5 a 100 bar, preferiblemente a 1 a 50 bar, de modo particular preferiblemente a 1 a 30 bar, en particular 1 a 10 bar. Según la presente invención, se ejecuta la transformación a una GHSV (velocidad espacial horaria de gas) de 100 a 10 000 h⁻¹, preferiblemente de 200 a 3000 h⁻¹.

Evidentemente, ante un decaimiento en la actividad, los catalizadores usados en la deshidroaromatización de

5 acuerdo con la invención pueden ser regenerados, según métodos comunes conocidos por los expertos. En particular, según la presente invención, se prefiere la regeneración de catalizadores con hidrógeno. Esto puede ocurrir por ejemplo por adición de hidrógeno a la corriente E de reactivos. La relación de corriente de hidrógeno a la corriente E de reactivos está comúnmente en el intervalo de 1 : 1000 a 1 : 1, preferiblemente 1 : 500 a 1 : 5. Puede ofrecerse también conducir sobre el catalizador de manera alternativa corriente E de reactivos e hidrógeno.

En particular los catalizadores de acuerdo con la invención, que contienen por lo menos otro elemento elegido de entre el grupo de W, Cu, Ni, Fe y mezclas de ellos, se dejan regenerar bien por medio de hidrógeno.

10 La deshidroaromatización de alifáticos C₁-C₄ puede ser ejecutada básicamente en todos los tipos de reactores conocidos en el estado de la técnica. Una forma adecuada del reactor es el reactor de lecho fijo, de tubo o de haz de tubos. En estos, el catalizador se encuentra como lecho fijo en un tubo de reacción o en un haz de tubos de reacción. Así mismo pueden usarse los catalizadores de acuerdo con la invención como lecho fluidizado, lecho móvil o lecho fluido, en los correspondientes tipos de reactor adecuados para ello, y ejecutar el método de acuerdo con la invención para la deshidroaromatización con tales catalizadores presentes.

A continuación se ilustra la invención mediante los ejemplos.

15 Ejemplos

A Producción del catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas

A1. Intercambio de amonio

Como zeolita se usó una zeolita H-ZSM-5 obtenible comercialmente de la compañía Zeochem. Puesto que la zeolita ya estaba presente en forma H, se ejecutó sólo un intercambio de amonio.

20 Se agregaron 19 kg de la zeolita H-ZSM-5 a una solución de 19 kg de nitrato de amonio en 170 litros de agua y se agitó por 2 h a 80 °C. Después del enfriamiento se filtró la suspensión en un filtro prensa y se lavó con agua. Se secó la torta del filtro finalmente durante la noche a 120 °C.

A2. Molienda de la zeolita

25 Se molió la zeolita de A1 mediante molienda húmeda en un molino de agitador (Bühler DCP SF 12) como suspensión al 50 % de zeolita en agua, hasta que el valor D₉₀ fue < 3 µm.

A3. Adición del aglutinante y mezcla

30 En cada caso se agitó una parte de la suspensión acuosa de zeolita de A2 y se añadió lentamente la correspondiente cantidad del respectivo aglutinante. En las tablas se indican las respectivas cantidades en peso de zeolita y sílice en los catalizadores individuales, referidas al peso total de zeolita y SiO₂ después de la calcinación de las partículas de catalizador secado por atomización. Se mezcló la mezcla por 1 h.

A4. Secado por atomización

El secado por atomización fue ejecutado con la suspensión de A3 en un secador por pulverización común en el mercado de la compañía Niro, usando nitrógeno como gas de pulverización. Se usaron dos toberas diferentes, una "tobera binaria" así como una "tobera de presión". Durante el secado la temperatura estuvo entre 100 y 280 °C.

35 A5. Calcinación

Las partículas de catalizador secadas por atomización de A4 fueron sometidas a continuación a postsecado durante la noche a 120 °C y a continuación calcinadas a 500 °C, en caso que no se indique de otro modo, por 4 h en atmósfera de aire.

A6. Aplicación de Mo

40 Se impregnó 1 kg del catalizador en forma de partícula de A5 con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio (> 99 %, Aldrich), de modo que la cantidad de molibdeno sobre las partículas de catalizador fue de 6 % en peso, referida al peso total de catalizador, en el que se usó la cantidad de agua necesaria para una impregnación de poros de las partículas de catalizador. Se mezcló de catalizador por un tiempo de 1 h.

A7. Secado y calcinación

45 A continuación se secó el catalizador de A6 durante la noche a 120 °C y se calcinó a 500 °C por 4 h en atmósfera de aire. Para los catalizadores de los Ejemplos 1 a 10 se ejecutaron las etapas A1 a A5, para los catalizadores de los Ejemplos 11 y 12 se ejecutaron las etapas A1 a A7.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

5 Como aglutinante se usó un metilmtoxissiloxano como condensado previo de resina de silicona, el cual es distribuido bajo el nombre comercial Silres® MSE 100 de la compañía Wacker Silikon. Silres® MSE 100 contiene 60 a 100 % en peso de polimetoximetilsiloxano/metilsilsesquisiloxano, 1 a 5 % en peso de tolueno y cantidades variables de metanol. El secado por atomización fue ejecutado con una tobera binaria.

Ejemplos 2 y 3 (no de acuerdo con la invención)

Como aglutinante se usa sílice coloidal I, una suspensión al 40 % en peso en agua (Ludox® AS 40, Aldrich). El secado por atomización fue ejecutado con una tobera binaria.

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención)

10 Como aglutinante se usa sílice coloidal II, una dispersión de partículas de sílice, amorfas, coloidales en agua. La concentración de SiO₂ fue de 30 % en peso (Nalco® DVSZN006, Nalco Company). El secado por atomización fue ejecutado con una tobera binaria.

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención)

15 Como aglutinante se usó la suspensión acuosa de sílice I (AERODISP® WS1836, Evonik) con un contenido de SiO₂ de 34 % en peso y un tamaño promedio de agregado de 0,3 µm. El secado por atomización fue ejecutado con una tobera binaria.

Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención)

20 Como aglutinante se usó la suspensión de sílice II, una suspensión acuosa de ácido silícico pirógeno, que es distribuido bajo la denominación AEROSIL® 200 (Evonik). El secado por atomización fue ejecutado con una tobera binaria.

Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención)

Como aglutinante se usó el condensado previo de resina de silicona del Ejemplo 1. El secado por atomización fue ejecutado con una tobera de presión.

Ejemplo 8 (no de acuerdo con la invención)

25 Como aglutinante se usó el condensado previo de resina de silicona del Ejemplo 1. El secado por atomización fue ejecutado con una tobera de presión.

Ejemplo 9 (no de acuerdo con la invención)

30 Como aglutinante se usó el condensado previo de resina de silicona del Ejemplo 1. En el secado por atomización se usó una tobera de presión. A diferencia del Ejemplo 8, se dejó la mezcla de suspensión acuosa de zeolita y condensado previo de resina de silicona después de la mezcla, y no se homogeneizó antes del secado por atomización. Se separó la fase orgánica antes del secado por atomización.

Ejemplo 10 (no de acuerdo con la invención)

35 En la producción de las partículas de catalizador se procedió como en el Ejemplo 8, sin embargo con la diferencia de que después del secado por atomización y el postsecado durante la noche, se calcinó a 800 °C en lugar de 500 °C como en el Ejemplo 8.

Ejemplo 11 (no de acuerdo con la invención)

Sobre las partículas de catalizador del Ejemplo 4 se aplicó Mo según A6 y A7.

Ejemplo 12 (no de acuerdo con la invención)

Sobre las partículas de catalizador del Ejemplo 1 se aplicó Mo según A6 y A7.

40 **Ejemplo 13 (no de acuerdo con la invención)**

Se procedió según el Ejemplo 1, en el que se eligió la cantidad de metilmtoxissiloxano de modo que la cantidad de zeolita en el catalizador listo fue de 71 % en peso.

Ejemplo 14 (de acuerdo con la invención)

5 Como aglutinante se usó una mezcla del condensado previo de resina de silicona del Ejemplo 1 (polimetoxisiloxano) y la sílice coloidal II del Ejemplo 4. Se mezclaron los dos componentes antes de la adición a la zeolita a 60 °C. Sobre 2500 g de zeolita se usaron 1000 g de aglutinante (cantidad de sólidos del aglutinante) con una relación en peso de polimetoxisiloxano : sílice coloidal II de 0,25:1 (corresponde a 20 % en peso de polimetoxisiloxano a 80 % en peso de sílice coloidal II). La temperatura en la entrada de la torre de atomización fue 280 °C.

Ejemplo 15 (de acuerdo con la invención)

Se procedió como en el Ejemplo 13, en el que la relación de peso de polimetoxisiloxano a sílice coloidal II estaba en 1:1 (corresponde a 50 % en peso de polimetoxisiloxano a 50 % en peso de sílice coloidal II).

10 **Ejemplo 16 (de acuerdo con la invención)**

Se procedió como en el Ejemplo 14, en el que se ejecutó la calcinación a 800 °C.

Ejemplo 17 (de acuerdo con la invención)

Se procedió como en el Ejemplo 13, en el que la relación de peso de polimetoxisiloxano a sílice coloidal II estuvo en 2,3:1 (corresponde a 70 % en peso de polimetoxisiloxano a 30 % en peso de sílice coloidal II).

15 **Ejemplo 18 (de acuerdo con la invención)**

Se procedió como en el Ejemplo 13, en el que la relación de peso de polimetoxisiloxano a sílice coloidal II estuvo en 4:1 (corresponde a 80 % en peso polimetoxisiloxano a 20 % en peso de sílice coloidal II).

Ejemplo 19 (de acuerdo con la invención)

Se procedió como en el Ejemplo 17, en el que se ejecutó la calcinación a 800 °C.

20 **Ejemplo 20 (de acuerdo con la invención)**

Se procedió como en el Ejemplo 17, en el que la temperatura a la entrada de la torre de atomización estaba en 155 °C.

Ejemplo 21 (de acuerdo con la invención)

25 Se procedió como en el Ejemplo 13, en el que la relación de peso de polimetoxisiloxano a sílice coloidal II estuvo en 9:1 (corresponde a 90 % en peso de polimetoxisiloxano a 10 % en peso sílice coloidal II).

Ejemplo 22 (de acuerdo con la invención)

30 Sobre el catalizador del Ejemplo 18 se aplicó 6 % en peso de Mo según procedimientos A6 y A7, en los que después de la impregnación con el heptamolibdato de amonio y el secado a 120°C ocurrió una segunda impregnación con nitrato de níquel (<99%, Aldrich), de modo que la cantidad de Ni sobre las partículas de catalizador fue 0,5 % en peso, referida al peso total de catalizador. Se secó entonces nuevamente el catalizador a 120 °C y a continuación se calcinó por 5 horas a 500°C.

B Determinación de la rata de abrasión

35 La medición de la rata de abrasión ocurrió en un aparato de abrasión por rayo, de manera análoga a la prueba de abrasión que simula los esfuerzos mecánicos, a los cuales se expone un material en turbulencia (por ejemplo un catalizador) en un lecho fluido gas/sólido, y entrega una rata de abrasión y una fracción fina, que describe el comportamiento de estabilidad. El aparato de abrasión consiste en un plato de toberas (diámetro de hueco = 0,5 mm), el cual está unido a un tubo de vidrio hermético al gas y al sólido. Sobre el tubo de vidrio está un tubo de acero con una expansión cónica fija, así mismo hermética al gas y al sólido. La instalación está acoplada a la red de aire comprimido de 4 bar. Una válvula de reducción baja la presión antes de la instalación a 2 bar absoluto. Se empacan en la instalación 60,0 g de catalizador. Para la ejecución de la prueba, la cantidad de aire comprimido era 40 350 l/h. La instalación en sí misma es operada bajo condiciones atmosféricas (1 bar, 20 °C). Por los impactos partícula/partícula y partícula/pared se desgastan o bien desintegran las partículas, debido a la elevada velocidad de gas en la tobera. El sólido descargado llega a un codo de tubo en un cartucho de papel de filtro (ancho de poro 45 10-15 µm). Se pesa el sólido separado (partícula < 20 µm) después de una hora (definido como fracción fina µ) y después de 5 horas (definido como abrasión). La rata de abrasión está definida como el sólido descargado por hora entre la primera y la sexta hora, referido a la masa pesada de sólido. [Rata de abrasión [g / kg h] = descarga en 5 h después de una carga previa de 1 h / (5 * masa pesada)]

Las ratas de abrasión representadas a continuación fueron determinadas antes de la aplicación de Mo.

En la Tabla 1 se resumen los resultados de la medición de las ratas de abrasión para los catalizadores de los Ejemplos 1 a 6. Es claramente notable que las partículas de catalizador del Ejemplo 1 producidas con el condensado previo de resina de silicona como aglutinante de acuerdo con la invención, muestran la mejor resistencia a la abrasión.

5

Tabla 1:

Ejemplo	Aglutinante	Zeolita (% en peso)	Rata de abrasión (g/kg)
1	Polimetoxisiloxano (no de acuerdo con la invención)	78	13
2	Sílice coloidal I (no de acuerdo con la invención)	71	68
3	Sílice coloidal I (no de acuerdo con la invención)	62	42
4	Sílice coloidal II (no de acuerdo con la invención)	71	29
5	Suspensión de sílice I (no de acuerdo con la invención)	71	Muy alta, por fuera del intervalo de medición
6	Suspensión de sílice II (no de acuerdo con la invención)	71	31

Mediante los Ejemplos 7 y 8 en la Tabla 2 se muestra la influencia de la concentración de aglutinante, según lo cual una pequeña cantidad de aglutinante rinde una mejor rata de abrasión. Además, la Tabla 2 contiene los resultados de la prueba de abrasión para el Ejemplo 9, en el cual se suministró la fase acuosa al secado por atomización, solamente después de la separación de la fase orgánica. En este Ejemplo se muestra que la omisión de la homogenización de la mezcla obtenida en la etapa III antes del secado por atomización, conduce a partículas de catalizador con ratas de abrasión claramente desmejoradas.

10

Tabla 2

Ejemplo	Aglutinante	Zeolita (% en peso)	Rata de abrasión (g/kg)
7	Polimetoxisiloxano (no de acuerdo con la invención)	83	10
8	Polimetoxisiloxano (no de acuerdo con la invención)	78	21
9	Polimetoxisiloxano, con separación de la fase orgánica (no de acuerdo con la invención)	78	56

15

En la Tabla 3 se representan los resultados de la medición de las ratas de abrasión para los catalizadores del Ejemplo 8 y 10 así como para los catalizadores de los Ejemplos 13 a 20. Una mayor temperatura de calcinación conduce a catalizadores con ratas de abrasión mejoradas.

Tabla 3

Ejemplo	Aglutinante	% en peso de zeolita	Calcinación (°C)	Rata de abrasión (g/kg)
8	Polimetoxisiloxano (no de acuerdo con la invención)	78	500	21
10	Polimetoxisiloxano (no de acuerdo con la invención)	78	800	6
13	Polimetoxisiloxano (no de acuerdo con la invención)	71	500	27

Ejemplo	Aglutinante	% en peso de zeolita	Calcinación (°C)	Rata de abrasión (g/kg)
14	Polimetoxisiloxano: sílice coloidal II (de acuerdo con la invención) 0,25:1		500	12
15	Polimetoxisiloxano: sílice coloidal II (de acuerdo con la invención) 1:1		500	19
16	Polimetoxisiloxano: sílice coloidal II (de acuerdo con la invención) 1:1		800	18
17	Polimetoxisiloxano: sílice coloidal II (de acuerdo con la invención) 2,3:1		500	15
18	Polimetoxisiloxano: sílice coloidal II (de acuerdo con la invención) 4:1	71	500	7
19	Polimetoxisiloxano: sílice coloidal II (de acuerdo con la invención) 4:1	71	800	5
20	Polimetoxisiloxano: sílice coloidal II (de acuerdo con la invención) 4:1	71	500	6
21	Polimetoxisiloxano: sílice coloidal II (de acuerdo con la invención) 9:1		500	23

5 El uso de acuerdo con la invención de un condensado previo de resina de silicona conduce, en particular con el uso simultáneo de sílice coloidal conocida corrientemente como aglutinante, a ratas de abrasión claramente mejoradas de los cuerpos moldeados de catalizador listos. Esto se muestra en particular para la comparación de los Ejemplos 13 a 20 con el Ejemplo 4. De modo particular se obtienen buenos resultados con una mezcla de condensado previo de resina de silicona y sílice coloidal en una relación en peso de 4:1.

C Medición de absorción de N₂

10 Para los catalizadores de los Ejemplos 1 (no de acuerdo con la invención) y 4 (no de acuerdo con la invención) se determinaron las isotermas de absorción de nitrógeno. Las mediciones fueron ejecutadas con el Quantachrom Autosorb 6b: absorción de nitrógeno a -196°C, temperatura de desgasificación=200°C, tiempo de desgasificación =14h, determinación del volumen de microporos según el método DR.

EK09-0827PCEP

15 En la Tabla 4 se citan los valores de medición. El catalizador del Ejemplo 1 muestra una isoterma de absorción de nitrógeno de la clase I (clasificación según IUPAC), mientras del catalizador del Ejemplo 4 muestra una isoterma de absorción de nitrógeno de la clase IV. Esto indica que el catalizador del Ejemplo 4 exhibe más microporos con un tamaño de poro en el intervalo de nanómetros (diámetro de poro < 2 nm) comparado con el catalizador de acuerdo con la invención del Ejemplo 1, el cual posee más poros en el intervalo de meso- y macroporos (diámetro de poro > 2 nm).

Tabla 4

	BET (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Volumen de micro poros (cm ³ /g)	Volumen de meso- y macroporos (cm ³ /g)
Ejemplo 1	285	0,29	0,12	0,17
Ejemplo 4	324	0,28	0,15	0,13

20

D Deshidroaromatización no oxidativa de metano

Los ensayos fueron ejecutados con 100 g del respectivo catalizador en un reactor de lecho fluidizado. Antes de la reacción se carburizaron los catalizadores, en lo cual se condujo una corriente de metano a una velocidad de flujo de 100 N L/h a través del reactor, hasta que se alcanzó la temperatura de reacción. Se calculó la rata de flujo para

presión normal y temperatura normal. La reacción comenzó justo después de 700 °C y 2,5 bar y fue ejecutada con una mezcla de CH₄/He (90:10) o un flujo de 20 N L/h. Los catalizadores fueron regenerados en intervalos regulares mediante paso de hidrógeno a 4 bar y 750 °C por 5 h. Un ciclo de reacción duro 10 h.

- 5 Los resultados para el catalizador de acuerdo con la invención del Ejemplo 1 así como el catalizador no de acuerdo con la invención del Ejemplo 4 se resumen en la Tabla 5. X_{CH₄} indica la cantidad de metano que reaccionó respecto a la cantidad total de metano usado, en %; S_{C₆H₆} indica la cantidad de benceno, respecto a la cantidad de metano que reaccionó, en %. El dato de concentración de Mo se refiere al peso total de catalizador incluyendo Mo.

Tabla 5

Ejemplo	Catalizador del Ejemplo	% en peso Mo	3er ciclo de reacción, medido a 6 h		6º ciclo de reacción, medido a 6 h		8º o bien 10º ciclo de reacción medido a 6 h	
			X _{CH₄} (%)	S _{C₆H₆} (%)	X _{CH₄} (%)	S _{C₆H₆} (%)	X _{HC₄} (%)	S _{C₆H₆} (%)
11	4 (no de acuerdo con la invención)	5,9	8,9	59	8,6	52		
12	1 (no de acuerdo con la invención)	6,0	8,4	65	8,4	70	7,9 (10.)	69 (10.)
21	21 (de acuerdo con la invención)	6,0+ 0,5 % en peso Ni	10,8	67	9,0	75	8,9 (8.)	75 (8.)

- 10 La medición para el catalizador no de acuerdo con la invención (Ejemplo 11) fue interrumpida después del 6º ciclo, puesto que para una aplicación económica no son interesantes selectividades de solamente 50 %. Se muestra claramente que los catalizadores de acuerdo con la invención que contienen condensado previo de resina de silicona como aglutinante, exhiben una mejor selectividad frente a benceno, para rendimientos comparables en metano.

15

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de un catalizador de lecho fluidizado unido a Si, que comprende las etapas
 - I. preparación de una suspensión acuosa que contiene partículas de zeolita,
 - II. adición de una mezcla de resina de silicona que contiene uno o varios condensados previos de resina de silicona que pueden ser hidrolizados y mezcla de la suspensión acuosa y la mezcla de resina de silicona,
 - III. secado por atomización de la mezcla obtenida en la etapa II, en el que antes del secado por atomización se homogeneiza la mezcla, y
 - IV. calcinación del catalizador de lecho fluidizado secado por atomización obtenido en la etapa III,
- 5 en el que en la etapa II se usa por lo menos otro agente aglutinante que tiene Si, elegido de entre sílice, suspensiones de sílice y soles de sílice coloidales.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque después de la etapa IV se ejecuta la etapa
 - V. Aplicación de por lo menos un metal activo sobre el catalizador de lecho fluidizado obtenido de la etapa IV y dado el caso subsiguiente secado y/o dado el caso calcinación del catalizador de lecho fluidizado.
- 15 3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque entre las etapas I y II se ejecuta la etapa
 - la molienda húmeda de la suspensión acuosa que contiene partículas de zeolita.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque antes de la etapa I, con las partículas de zeolita se ejecutan las siguientes etapas
 - i) intercambio de amonio mediante tratamiento con una mezcla que contiene NH_4 ,
 - ii) secado y calcinación de las partículas de zeolita,
 - 20 iii) segundo intercambio de amonio mediante tratamiento con una mezcla que contiene NH_4 y
 - iv) dado el caso secado y/o dado el caso calcinación de las partículas de zeolita
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla de resina de silicona contiene por lo menos condensado previo de resina de silicona que puede ser hidrolizado, que tiene grupo funcional alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$.
- 25 6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla de resina de silicona contiene metilmtoxosiloxano, oligometilmtoxosiloxano, polimetilmtoxosiloxano que pueden ser hidrolizados o mezclas de ellos.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la mezcla de resina de silicona contiene adicionalmente un solvente con un punto de ebullición más alto que el del agua.
- 30 8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque las partículas de zeolita en la suspensión acuosa exhiben un valor $D_{90} \leq 10$ micrómetros.
9. Catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas, que puede ser producido según el método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 35 10. Catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas según la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador de lecho fluidizado contiene
 - 5 a 40 % en peso de dióxido de silicio y
 - 60 a 95 % en peso de zeolita,
 - referidos al peso total del catalizador de lecho fluidizado.
- 40 11. Catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque el catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas contiene zeolita con estructura de pentasil y/o estructura de MWW.
12. Catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado

porque el catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas contiene 0,1 a 20 % en peso de metal activo elegido de entre el grupo consistente en Mo, W, Re, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd y mezclas de ellos, referido al peso total del catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas.

5 13. Catalizador de lecho fluidizado en forma de partículas según la reivindicación 11, caracterizado porque el catalizador de lecho fluidizado contiene por lo menos otro metal elegido de entre el grupo consistente en W, Cu, Ni, Fe, Co, Mn, Cr, Nb, Ta, Zr, V, Zn y Ga.

14. Uso de un catalizador de lecho fluidizado según las reivindicaciones 12 o 13 para la deshidroaromatización no oxidativa de alifáticos C₁-C₄.

10 15. Método para la deshidroaromatización no oxidativa de alifáticos C₁-C₄ mediante reacción de una corriente E de reactivos, que contiene un alifático C₁-C₆ E en presencia de un catalizador de lecho fluidizado según las reivindicaciones 12 o 13.