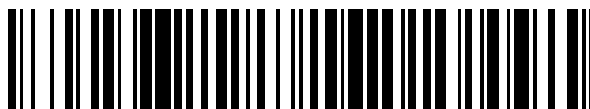


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 149**

51 Int. Cl.:

C10G 47/18 (2006.01)

C10G 47/20 (2006.01)

C07C 4/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2004 PCT/EP2004/014165**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2005 WO05071045**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2004 E 04803798 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 1706471**

54 Título: **Proceso para la hidrodesalquilación catalítica de hidrocarburos alquilaromáticos**

30 Prioridad:

22.01.2004 IT MI20040077

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

10.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARCA, VITTORIO y
BOSCOLO BOSCOLETTO, ANGELO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 741 149 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

Proceso para la hidrodesalquilación catalítica de hidrocarburos alquilaromáticos

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

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

Incluso más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para la hidrodesalquilación catalítica de hidrocarburos alquilaromáticos, mezclados con productos alifáticos, en los que las reacciones simultáneas de transalquilación, isomerización, desproporción y condensación se suprimen casi cuantitativamente. Esto conduce a una alta producción de benceno, tolueno y etano (BTE), y a la reducción o no formación de metano y productos condensados, esencialmente productos de naftaleno y bifenilo.

En la bibliografía se conocen procesos para la hidrodesalquilación catalítica de hidrocarburos alquilaromáticos. La patente europea 138.617 describe, por ejemplo, un proceso para convertir hidrocarburos alquilaromáticos por medio de hidrodesalquilación que comprende tratar una corriente de hidrocarburos, que consiste esencialmente en etilbenceno y xilenos, en condiciones de reacción convencionales con un catalizador zeolítico modificado con molibdeno. Sin embargo, en el proceso descrito, las condiciones generales de reacción no permiten una reacción de hidrodesalquilación sin que existan reacciones de isomerización, transalquilación, desproporcionamiento y condensación simultáneas. Las limitaciones hacia una hidrodesalquilación catalítica selectiva también surgen de otros procesos diversos descritos en la técnica conocida. En algunos de estos, dicha reacción en realidad forma una reacción secundaria con respecto a las reacciones de isomerización, transalquilación, desproporción y condensación.

El solicitante ahora ha encontrado que es posible llevar a cabo la hidrodesalquilación catalítica solo de hidrocarburos alquilaromáticos C₈-C₁₃ con respecto a benceno, tolueno y etano (BTE) sin las reacciones de transalquilación, desproporcionamiento, isomerización y condensación simultáneas que siempre caracterizan los procesos de técnica conocida, seleccionando condiciones de operación y formulación de un catalizador zeolítico adecuadas.

En particular, en las condiciones de operación y con la composición del catalizador de la presente invención, se ha encontrado sorprendentemente que la reacción de hidrodesalquilación no solo es cuantitativamente selectiva hacia la formación de benceno y tolueno, sino que la proporción de benceno/tolueno es siempre claramente favorable con respecto al benceno. La ventaja económica del proceso puede estar relacionada, por lo tanto, con el valor intrínseco de ambas corrientes de reacción: la fase líquida para el valor remunerativo de benceno y tolueno, con especial atención al benceno producido siempre en cantidades mayores que el tolueno; la fase gaseosa para la posibilidad de reciclar el etano producido en cualquier proceso pirolítico, por ejemplo para reciclar a los hornos, con una considerable recuperación de energía que garantiza este reciclaje.

Por lo tanto un objeto de la presente invención se refiere a un proceso para la hidrodesalquilación catalítica solo de composiciones de hidrocarburo que comprende compuestos alquilaromáticos C₈-C₁₃, opcionalmente mezclados con productos alifáticos y cicloalifáticos en C₄-C₉, que comprende el tratamiento de dichas composiciones de hidrocarburo, en modo continuo y en presencia de hidrógeno, con un catalizador que consiste en un medio vehículo de zeolita ZSM-5, que tiene una proporción molar Si/Al que varía de 5 a 35, modificada con al menos un molibdeno metálico y opcionalmente al menos otro metal adicional seleccionado entre los que pertenecen a los grupos IIB, VIB, VIII, a una temperatura que varía de 450 a 580 °C, una presión que varía de 2 a 4 MPa, preferentemente de 2,8 a 3,6 MPa, y una proporción molar de H₂/carga que varía de 3 a 6, preferentemente de 3,8 a 5,2.

De acuerdo con la presente invención, la carga de hidrocarburo sometida a hidrodesalquilación comprende compuestos alquilaromáticos C₈-C₁₃, tal como etilbenceno, xilenos, dietilbencenos, etilxilenos, trimetilbencenos, tetrametilbencenos, propilbencenos, etiltoluenos, propiltoluenos, etc. Dicha carga puede surgir, por ejemplo, a partir de los efluentes de unidades de reformado o de unidades que forman procesos pirolíticos, tal como craqueo con vapor, y opcionalmente contienen una mezcla de productos alifáticos y cicloalifáticos en C₄-C₉, y compuestos orgánicos que contienen heteroátomos, tal como, por ejemplo, azufre, en las cantidades habituales generalmente presentes en cargas que provienen de unidades de reformado o procesos pirolíticos.

La carga de hidrocarburo usada en el presente proceso también se puede someter a un tratamiento de separación, por ejemplo, destilación o extracción, para concentrar los productos que se van a someter a hidrodesalquilación posterior, o se puede tratar con procesos de aromatización para aumentar la concentración de alquilaromáticos y reducir la concentración de parafinas. También puede ser necesaria una hidrogenación previa de la carga para eliminar las insaturaciones presentes en los compuestos alifáticos y en los mismos sustituyentes alquilo de los anillos aromáticos. La misma hidrogenación puede eliminar azufre, nitrógeno u oxígeno de las sustancias generalmente presentes en la carga que se va a tratar, incluso si este último aspecto no es particularmente

importante ya que, en las condiciones de hidrodesalquilación catalítica, de acuerdo con la presente invención, estos heteroátomos se eliminan de forma cuantitativa (por ejemplo, azufre en forma de H_2S).

El catalizador de hidrodesalquilación, de acuerdo con la presente invención, consiste en una zeolita ZSM-5 modificada con al menos un molibdeno metálico y opcionalmente al menos un metal adicional seleccionado entre los de los grupos IIB, VIB y VIII, en cinc, níquel, cobalto, paladio, o sus mezclas que consisten en por ejemplo en molibdeno/cinc y molibdeno/cobalto, en las que los metales ejercen un efecto cooperativo en la hidrodesalquilación. Entre los metales objeto de la invención, tomados de forma individual o en pares, el molibdeno es el metal. La composición del medio vehículo zeolítico es particularmente importante para la realización de la presente invención que prevé la hidrodesalquilación de compuestos alquilaromáticos en ausencia sustancial de reacciones secundarias de isomerización, transalquilación, desproporcionamiento y condensación. De hecho, se ha verificado que el uso de una zeolita ZSM-5 rica en aluminio, en particular con proporciones molares de Si/Al que varían de 5 a 35, preferentemente de 15 a 30, ha contribuido a obtener el resultado deseado.

La zeolita ZSM-5 está disponible en el mercado o se puede preparar de acuerdo con los métodos descritos en los documentos de patente de Estados Unidos n.ºs 3.702.886 y 4.139.600. La estructura de la zeolita ZSM-5 es descrita por Kokotailo *et al.* (Nature, Vol. 272, página 437, 1978) y por Koningsveld *et al.* (Acta Cryst. Vol. B43, página 127, 1987; Zeolites, Vol. 10, página 235, 1990).

En el proceso, objeto de la presente invención, es preferente usar el catalizador zeolítico en una forma unida, usando una sustancia aglutinante que le dé forma y consistencia, por ejemplo resistencia mecánica, de modo que el catalizador de zeolita/aglutinante sea adecuado para ser usado de forma conveniente en un reactor industrial. Los ejemplos de aglutinantes incluyen alúminas, entre las cuales se encuentran pseudo-bohemita y γ -alúmina; arcillas, entre las cuales se encuentran kaolinita, vermiculita, atapulgita, esmectitas, montmorillonitas; sílice; aluminosilicatos; óxidos de titanio y circonio; combinaciones de dos o más de estos, que se usan en cantidades tales que dan proporciones de peso de zeolita/aglutinante que varían de 100/1 a 1/10.

La dispersión de los metales en la zeolita o en el catalizador de zeolita/aglutinante se puede llevar a cabo de acuerdo con las técnicas convencionales, tales como impregnación, intercambio iónico, deposición de vapor, o adsorción superficial. Preferentemente se usa la técnica de impregnación incipiente, con una solución acuosa o acuosa-orgánica (con el disolvente orgánico seleccionado preferentemente entre alcoholes, cetonas y nitrilos o sus mezclas), que contiene al menos un compuesto hidrosoluble y/u organo-soluble del metal, con un contenido final total del metal en el catalizador que varía un 0,5 a un 10 % en peso.

La zeolita, con o sin aglutinante, se somete a impregnación con molibdeno metálico y además opcionalmente metales de los grupos IIB, VIB y VIII. En particular, el catalizador, tanto si está unido o no, se puede tratar de acuerdo con métodos que comprenden:

- preparar una o más soluciones de compuestos metálicos que se van a llevar a un medio;
- impregnar la zeolita con las soluciones anteriores;
- secar la zeolita impregnada de ese modo;
- calcinar la zeolita impregnada y seca, a temperaturas que varían de 400 a 650 °C;

opcionalmente repetir las etapas previas una o varias veces de acuerdo con las necesidades.

Los ejemplos de compuestos metálicos usados son: acetato de molibdeno(II), molibdato de amonio (VI), dimolibdato de diamonio(III), heptamolibdato de amonio (VI), fosfomolibdato de amonio (VI), 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 molíbdico y el correspondiente ácido de amonio, sales de sodio y potasio, y óxidos de molibdeno(II-VI); acetato de cobalto (II), acetilacetato de cobalto (II), acetilacetato de cobalto(III), benzoiacetato de cobalto(II), 2-etilhexanoato de cobalto(II), cloruro de cobalto(II), bromuro de cobalto(II), yoduro de cobalto(II), fluoruro de cobalto(II)-(III), carbonato de cobalto(II), nitrato de cobalto(II), sulfato de cobalto(II); acetato de níquel(II), acetilacetato de níquel(II), bromuro de níquel(II), carbonato de níquel(II), nitrato de níquel(II), cloruro de níquel(II), yoduro de níquel(II), molibdato de níquel(II), sulfato de níquel(II); acetato de cinc(II), acetilacetato de cinc(II), cloruro de cinc(II), bromuro de cinc(II), citrato de cinc(II), tartrato de cinc(II), fluoruro de cinc(II), yoduro de cinc(II), molibdato de cinc(II), nitrato de cinc(II), cinc(II) sulfato de, sulfuro de cinc(II); acetato de paladio(II), acetilacetato de paladio(II), bromuro de paladio(II), cloruro de paladio (II), yoduro de paladio(II), nitrato de paladio(II), sulfato de paladio(II), sulfuro de paladio(II), trifluoro acetato de paladio(II).

Al final de la impregnación, el contenido total de metal, de forma individual o en parejas, en el catalizador varía de un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 8 % en peso.

Al final de la preparación del catalizador, este se carga en un reactor de lecho fijo alimentado en modo continuo con la carga de hidrocarburo e hidrógeno. En este sentido, no solo se describe el control de los parámetros experimentales hasta ahora de importancia absoluta, sino también la selección del caudal de los reactivos, para obtener una selectividad de hidrodesalquilación de los hidrocarburos aromáticos C_8 - C_{13} opcionalmente mezclados

con hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos C₄-C₉. Los caudales de alimentación de la mezcla de hidrocarburos e hidrógeno deben ser tales que garanticen una LHSV (Velocidad espacial horaria líquida), calculada con respecto a la corriente de hidrocarburo, que varía de 3 a 5 h⁻¹ y, más preferentemente, de 3,5 a 4,5 h⁻¹. Para esta finalidad, la proporción molar entre el hidrógeno y la carga alimentada debe permanecer dentro de un intervalo de 3 a 6 moles/mol, más preferentemente de 3,8 a 5,2 moles/mol.

Se usa un aparato experimental, que comprende un reactor de lecho fijo fabricado en acero inoxidable con un diámetro interno de 20 mm y una altura total de 84,5 cm, un dispositivo de calentamiento eléctrico que rodea el reactor, un dispositivo de enfriamiento, un separador de gas y líquido y una bomba de líquido de alta presión.

La sección isotérmica del reactor, mantenida a temperatura constante por medio de control automático, se carga con el catalizador. El volumen restante del reactor se llena con un sólido inerte en gránulos, por ejemplo corindón, para garantizar una distribución y mezcla óptimas de la corriente gaseosa de reactivos antes del lecho catalítico y del calor suministrado a la reacción.

Un calentador previo situado antes del reactor que funciona a una temperatura que varía de 200 a 400 °C, preferentemente de 250 a 320 °C, también contribuye a garantizar un contacto óptimo de los reactivos (carga e hidrógeno) en fase gaseosa con el catalizador. Este sistema favorece el establecimiento de condiciones isotérmicas en tiempos muy rápidos, no limitados solo al lecho fijo, sino a lo largo de todo el reactor, lo que permite un control más fácil y más preciso de la temperatura de operación del catalizador. Los efluentes líquidos y gaseosos producidos por la reacción se separan y analizan por cromatografía de gases a intervalos.

Los siguientes ejemplos proporcionan una ilustración adicional del proceso de acuerdo con la presente invención, pero de ninguna manera se deben considerar como limitantes de su alcance que se indica en las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLO DE REFERENCIA PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Catalizador A (comparativo)

El catalizador A se prepara, obtenido por mezcla de una zeolita ZSM-5 y una alúmina como aglutinante, las dos fases estando en una proporción de peso de 60/40, y excluyendo la mezcla.

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

Una vez que se ha alcanzado la temperatura ambiente, se escritura y se tamiza para producir un polvo que tiene una dimensión que varía de 20 a 40 de malla (de 0,84 mm a 0,42 mm), de modo que 12,4 g de polvo de catalizador ocupan un volumen equivalente de 20 ml.

Catalizador B

El catalizador B se obtiene impregnando el catalizador A (50 g) con una solución acuosa (60 ml) que contiene 1,88 g de molibdato de amonio [(NH₄)₆MO₇O₂₄•4H₂O] a aproximadamente 25 °C durante 16 horas y posteriormente se pone en una corriente 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 de molibdeno calculado en el catalizador es de un 2,0 % en peso, con respecto al valor de un 2,1 % determinado por medio de análisis ICP-MS.

Catalizador C

El catalizador C se obtiene impregnando el catalizador A (14 g) con una solución acuosa (17 ml) que contiene 0,78 g de molibdato de amonio [(NH₄)₆MO₇O₂₄•4H₂O], y posteriormente siguiendo el procedimiento usado para preparar el Catalizador B. El contenido de molibdeno calculado es de un 3,0 % en peso, de acuerdo con el valor de un 3,05 % en peso obtenido mediante ICP-MS.

Catalizador D

El catalizador D se obtiene impregnando el catalizador A (50 g) con una solución acuosa (60 ml) que contiene 3,76 g de molibdato de amonio [(NH₄)₆MO₇O₂₄•4H₂O], y posteriormente siguiendo el procedimiento usado para la preparación del Catalizador A. El contenido de molibdeno calculado es de un 3,9% en peso, de acuerdo con el valor de un 4,1 % en peso obtenido mediante ICP-MS.

Catalizador E

El catalizador E se obtiene impregnando el catalizador A (50 g) en dos etapas: una primera impregnación con una solución acuosa (60 ml) que contiene 1,88 g de molibdato de amonio [(NH₄)₆MO₇O₂₄•4H₂O], seguido por una segunda impregnación con una solución acuosa (50 ml) que contiene 2,77 g de dihidrato acetato de cinc

[Zn(OCOCH₃)₂•2H₂O]. El procedimiento de impregnación con el primer metal se lleva a cabo como se ha descrito para el catalizador B, pero sin calcinaciones, seguido por impregnación con el segundo metal usando el mismo procedimiento de operación, y calcinación final el aire a 550 °C durante 5 horas.

- 5 El contenido de molibdeno y cinc calculado en el catalizador es de un 2,0 % en peso y de un 1,6 % en peso, respectivamente, en comparación con los valores de un 2,0 % en peso y un 1,7 % en peso determinado mediante ICP-MS.

Catalizador F

- 10 El catalizador F se obtiene impregnando el catalizador A (20 g) en dos etapas: una primera impregnación con una solución acuosa (24 ml) que contiene 1,15 g de molibdato de amonio [(NH₄)₆MO₇O₂₄•4H₂O], seguido por una segunda impregnación con una solución acuosa (23 ml) que contiene 0,5 g de hexahidrato de nitrato de cobalto [Co(NO₃)₂•6H₂O]. El procedimiento de impregnación con los dos metales se lleva a cabo como se ha descrito para el catalizador E.

- 15 El contenido de molibdeno y cobalto calculado en el catalizador es de un 3,0 % en peso y de un 0,5 % en peso, respectivamente, en comparación con los valores de un 3,0 % en peso y un 0,5 % en peso determinados mediante ICP-MS.

Catalizador G (comparativo)

- 20 El catalizador G se obtiene impregnando el catalizador A (50 g) con una solución acuosa (50,5 ml) que contiene 1,85 g de nitrato de níquel [Ni(NO₂)₂•6H₂O], siguiendo el procedimiento usado para la preparación del Catalizador B.

- 25 El contenido de níquel calculado es de un 0,74% en peso con respecto al valor de un 0,77 % en peso obtenido mediante ICP-MS.

Catalizador H (comparativo)

- 30 El catalizador H se [Ni(NO₃)₂•6H₂O], siguiendo el procedimiento usado para la preparación del Catalizador B. El contenido de níquel calculado es de un 1.6% en peso con respecto al valor de un 1,7 % en peso obtenido mediante ICP-MS.

Catalizador I (comparativo)

- 35 El catalizador I se obtiene impregnando el catalizador A (14 g) con una solución acuosa de 0,6 g de acetato de paladio [Pd(OCOCH₃)₂] en 20 ml de acetona, siguiendo el procedimiento usado para la preparación del Catalizador B.

- 40 El contenido de paladio calculado es de un 2,0% en peso en comparación con el valor de un 2,1 % en peso obtenido mediante ICP-MS.

Ejemplos 1-4 (Comparativo)

- 45 El reactor se carga con 20 cm³ (12,4 g) de catalizador A, entras que el volumen restante se carga con corindón en gránulos para garantizar una distribución óptima y una mezcla de la corriente gaseosa de reactivos y del calor suministrado a la reacción.

- 50 En el reactor se alimentan, de forma alternativa, dos cargas diferentes, cuya composición se indica en la Tabla 1 que sigue a continuación, mezcladas de forma adecuada con hidrógeno y calentadas previamente a 280 °C. En ambas cargas, la parte alifática es llevada por los productos C₄-C₉ y por el anillo de indano C₅ saturado.

Tabla 1 - Composición de la carga de alimentación

	Carga 1 % en peso	Carga 2 % en peso
Etilbenceno	43	34
o, m, p - xileno	20	32
indano	12	9
cumeno	1	1
n-propilbenceno	3	3

(continuación)

	Carga 1 % en peso	Carga 2 % en peso
2-, 3-, 4- etiltolueno	16	16
$\Sigma(C_4 - C_9 \text{ Alifát.} + C_{9+} \text{ Arom.})$	5	5
<u>Total</u>	<u>100</u>	<u>100</u>

La reacción se lleva a cabo a una presión de 3 MPa con un caudal de carga de reactivo con el fin de tener una LHSV de 3,9-4,1 h⁻¹, y una proporción molar de H₂/carga de 4,2-4,4. Los resultados se muestran en la Tabla 2 que sigue a continuación.

5

Tabla 2

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Catalizador	A	A	A	A
Metal	---	---	---	---
Temperatura de reacción	450 °C	510 °C	510 °C	550 °C
Carga	Carga 1	Carga 1	Carga 2	Carga 2
Conversión de carga (%)	80,0	80,2	78,6	81,3
Composición del efuente líquido	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Metano	3,2	6,9	10,3	13,8
ΣC_2	7,0	10,8	11,2	11,4
ΣC_3	7,9	3,0	3,1	1,3
$\Sigma C_4 - C_5$	0,1	0,1	--	--
Etilbenceno	2,6	1,5	0,9	0,8
o, m, p- xileno	15,1	14,8	15,9	14,5
indano	--	--	--	--
cumeno	--	--	--	--
$\Sigma C_9 - C_{9+} \text{ aromático}$	6,9	5,6	5,5	5,0
Benceno	27,4	26,6	24,0	26,3
Tolueno	29,6	31,1	28,4	26,9
Total	100,0	100,0	100,0	100,0
$\Sigma (\text{Bz} + \text{Tol})$	57,0	57,7	52,4	53,3
Selectividad para (Bz + Tol) (% en p)	71,3	71,9	66,7	65,6
R (Bz + Tol)	0,93	0,86	0,76	0,98

Ejemplos 5 - 20 (los ejemplos 7-9 y 15-18 son comparativos)

10

Se usa el mismo procedimiento que en los ejemplos 1-4 previos, con la diferencia esencial de que el catalizador A se sustituye por los catalizadores B-I que se han descrito anteriormente, siendo los catalizadores G-1 comparativos. Los resultados se indican en las tablas 3, 4 y 5 adjuntas.

15

Tabla 3

	Ej. 1	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Catalizador	A	B	D	G	H	I
Metales	---	2 % en p de Mo	4 % en p de Mo	0,8 % en p de Ni	1,7 % en p de Ni	2 % en p de Pd
Temperatura de reacción	450 °C	450 °C	450 °C	450 °C	450 °C	450 °C

(continuación)

	Ej. 1	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Catalizador	A	B	D	G	H	I
Carga	Carga 1	Carga 1	Carga 1	Carga 1	Carga 1	Carga 2
Conversión de carga (%)	80,0	81,8	80,7	81,2	83,2	81,4
Composición del efluente líquido	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Metano	3,2	0,6	0,4	1,7	1,7	0,4
ΣC_2	7,0	19,0	18,0	11,4	14,5	18,0
ΣC_3	7,9	2,7	2,1	5,9	5,5	3,1
$\Sigma C_4 - C_5$	0,1	0,1	--	0,1	0,1	0,1
Etilbenceno	2,6	0,7	0,5	2,3	1,1	0,2
o, m, p- xileno	15,1	15,9	14,6	14,3	13,7	15,6
indano	--	--	--	--	--	--
cumeno	--	--	--	--	--	--
$\Sigma C_9 - C_{9+}$ aromático	6,9	3,2	4,3	5,7	4,4	3,8
Benceno	27,4	37,1	37,5	30,6	31,5	29,5
Tolueno	29,6	20,7	22,6	28,0	27,5	29,3
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
$\Sigma (Bz + Tol)$	57,0	57,8	60,1	58,6	59,0	58,8
Selectividad para (Bz + Tol) (% en p)	71,3	70,7	74,5	72,2	70,9	72,2
R (Bz + Tol)	0,93	1,79	1,66	1,09	1,15	1,01

Tabla 4

	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18
Catalizador	B	B	B	C	C	G	H	I	I
Metales	2 % en p de Mo	2 % en p de Mo	2 % en p de Mo	3 % en p de Mo	3 % en p de Mo	0,8 % en p de Ni	1,7 % en p de Ni	2 % en p de Pd	2 % en p de Pd
Temperatura de reacción	510 °C	510 °C	550 °C	510 °C	550 °C	510 °C	510 °C	510 °C	525 °C
Carga	Carga 1	Carga 2	Carga 2	Carga 2	Carga 2	Carga 1	Carga 1	Carga 2	Carga 2
Conversión de carga %	85,8	84,5	88,7	86,0	86,5	83,6	85,2	86,2	87,0
Composición del efluente líquido	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Metano	1,3	3,2	7,0	1,0	3,5	3,5	5,8	2,8	2,9
Σ C ₂	17,3	20,6	19,2	18,1	17,7	12,3	14,1	16,5	16,8
Σ C ₃	2,0	3,8	2,2	1,4	1,4	5,0	2,6	1,9	0,9
Σ C ₄ - C ₅	0,1	0,1	0,1	--	--	0,1	--	--	--
Etilbenceno	0,3	0,2	0,1	0,1	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1
o, m, p-xileno	10,4	13,1	10,0	9,9	12,4	13,7	12,4	11,4	10,9
Indano	--	--	--	--	--	--	--	--	--
cumeno	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Σ C ₉ - C ₁₀ aromático	3,9	3,0	1,9	4,0	1,8	4,6	3,0	3,1	4,0
Benceno	35,4	27,2	29,6	36,0	29,9	32,8	30,3	32,9	34,4
Tolueno	29,3	28,8	29,9	29,5	32,8	27,4	30,8	31,3	30,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Σ (Bz + Tol)	64,7	56,0	59,5	65,5	62,7	60,2	61,1	64,2	64,4
Selectividad para (Bz + Tol) (% en p)	75,4	66,3	67,1	76,2	72,5	72,0	71,7	74,5	74,0
R (Bz + Tol)	1,21	0,94	0,99	1,22	0,91	1,20	0,98	1,05	1,15

Tabla 5

	Ej. 19	Ej. 20
Catalizador	E	F
Metales	1,7 % en p de Zn + 2 % en p de Mo	0,5 % en p de Co + 3 % en p de Mo
Temperatura de reacción	510 °C	450 °C
Carga	Carga 2	Carga 2
Conversión de carga (%)	84,3	80,3
Composición del efluente líquido	% en peso	% en peso
Metano	3,8	1,0
ΣC_2	16,5	19,7
ΣC_3	5,7	2,8
$\Sigma C_4 - C_5$	0,1	0,1
Etilbenceno	0,8	0,3
o, m, p-xileno	13,1	17,0
indano	--	--
cumeno	--	--
$\Sigma C_9 - C_{9+}$ aromático	3,3	3,6
Benceno	29,6	32,6
Tolueno	27,1	22,9
Total	100,0	100,0
Σ (Bz + Tol)	56,7	55,5
Selectividad para (Bz + Tol) (% en p)	67,3	69,1
R (Bz + Tol)	1,09	1,42

La reacción de hidrodesalquilación llevada a cabo a una temperatura de 450 °C con la Carga 1 (véase la Tabla 3) muestra cómo la presencia de uno de los metales y ZSM-5, de acuerdo con la invención, favorece claramente la desalquilación selectiva de los compuestos aromáticos, mediante la inhibición de la producción secundaria de metano para favorecer el aumento neto de etano, con respecto a la reacción llevada a cabo con el catalizador como tal (Ejemplo 1). Además, no solamente aumenta la producción de benceno y tolueno, sino que también la proporción de peso (benceno/tolueno) se desplaza de forma inesperada y claramente favorable hacia el benceno (Ejemplos 5-8). En el caso de la reacción llevada a cabo en la Carga 2 (Ejemplo 9), además de los resultados positivos ya indicados para la Carga 1, se observa que incluso con una cantidad mayor de xilenos (aproximadamente 1,5 veces el peso con respecto a la Carga 1), su concentración en el efluente no aumenta, manteniendo el valor habitual del que se relaciona con el efluente que surge a partir de la reacción llevada a cabo en la Carga 1. Esta evidencia adicional indica la capacidad del proceso, objeto de la invención, para garantizar, también en el caso de una carga "más pesada", mediante un aumento en el contenido de xilenos, una desalquilación selectiva sin reacciones de isomerización, transalquilación, desproporción y condensación simultáneas.

A temperaturas más elevadas que 450 °C (Tabla 4) y siempre en presencia del catalizador impregnado con metal, aumenta además de forma significativa en la conversión de las cargas (1 y 2) y la selectividad hacia el benceno más tolueno, se obtienen de forma contemporánea, con una proporción entre el benceno y el tolueno producido que aún es favorable hacia el benceno. El aumento de la selectividad observado con respecto a los productos obtenidos en la fase líquida, también se observa en la fase gaseosa, en la que un aumento en la producción de etano se registra, mientras que el aumento en la concentración de metano está relacionado directamente con la reducción adicional en el contenido de xilenos y compuestos aromáticos C_9-C_{9+} que se desalquilan de forma selectiva (Ejemplos 10-18).

Este resultado es particularmente importante a medida que la cantidad de xilenos y compuestos aromáticos más elevados convertidos por pase individual por el proceso objeto de la invención es de un modo tal que se mantiene el reciclado de lo que permanece en el efluente.

La reacción de hidrodesalquilación llevada a cabo con un catalizador impregnado con pares de metales, tanto a

450 °C como a 510 °C, (Ejemplos 19-20, Tabla 5) además mejora, con respecto al metal individual, la proporción de benceno/tolueno, es decir, la reacción se desplaza hacia el benceno, producto de desalquilación total, incluso más selectiva.

5 Ejemplos 2 bis, 5 bis, 10 bis

La Tabla 6 indica los ejemplos que se refieren a reacciones de hidrodesalquilación llevadas a cabo en los ejemplos previos con la diferencia sustancial de que se añade azufre a la Carga 1 en forma de disulfuro de dimetil (DMDS).

10

Tabla 6

	Ej. 2	Ej. 2 bis	Ej. 5	Ej. 5 bis	Ej. 10	Ej. 10 bis
Catalizador	A	A	B	B	B	B
Metales	---	---	2 % en p de Mo	2 % en p de Mo	2 % en p de Mo	2 % en p de Mo
Temperatura de reacción	510 °C	510 °C	450 °C	450 °C	510 °C	510 °C
Carga	Carga 1	Carga 1	Carga 1	Carga 1	Carga 1	Carga 1
Presencia de DMDS (ppm/p)*	-	200	-	200	-	200
Conversión de carga (%)	80,2	82,8	81,8	82,0	85,8	85,1
Benceno	26,6	24,7	37,1	36,0	35,4	33,7
Tolueno	31,1	29,8	20,7	21,4	29,3	30,3
Σ (Bz + Tol)	57,7	54,5	57,8	57,4	64,7	64,0
Selectividad para (Bz + Tol) (% en p)	71,9	65,8	70,7	70,0	75,4	75,2
R (Bz + Tol)	0,86	0,83	1,79	1,68	1,21	1,11
* igual a 136 ppm/p como equivalente de azufre						

En las condiciones del proceso, objeto de la invención, la carga se hidrodesulfura de forma cuantitativa dado que el H₂S correspondiente permanece inferior a 0,5 ppm/p en el efluente líquido.

15

Los ejemplos de la Tabla 6 demuestran que la reacción de hidrodesalquilación evoluciona sin ninguna alternancia en la actividad catalítica cuando el catalizador se impregna con el metal. En particular, es evidente que ya a 450 °C, los resultados de rendimiento obtenidos para benceno más tolueno y la proporción de benceno/tolueno son claramente más elevadas que las obtenidas a 510 °C con el catalizador no tratado, mientras que las conversiones de la carga a las dos temperaturas son idénticas.

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la hidrodesalquilación catalítica solo de hidrocarburos que comprende compuestos alquilaromáticos C₈-C₁₃, opcionalmente mezclados con productos alifáticos y cicloalifáticos en C₄-C₉, que comprende el tratamiento de dichas composiciones de hidrocarburo, en modo continuo y en presencia de hidrógeno, con un catalizador que consiste en una zeolita ZSM-5, que tiene una proporción molar de Si/Al que varía de 5 a 35, modificada con al menos un molibdeno metálico y opcionalmente al menos un metal adicional seleccionado entre los que pertenecen a los grupos IIB, VIB, VIII, a una temperatura que varía de 450 a 580 °C, una presión que varía de 2 a 4 MPa y una proporción molar de H₂/carga que varía de 3 a 6.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción de hidrodesalquilación se lleva a cabo a temperaturas que varían de 450 a 580 °C, presiones que varían de 2,8 a 3,6 MPa, proporciones molares de H₂/carga que varían de 3,8 a 5,2, y con caudales de los reactivos que permiten asegurar una LHSV (Velocidad Espacial Horaria Líquida), calculada con respecto a la corriente de hidrocarburo, que varía de 3 a 5 h⁻¹, preferentemente de 3,5 a 4,5 h⁻¹.
3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, en el que la carga de hidrocarburo sometida a hidrodesalquilación comprende compuestos alquilaromáticos C₈-C₁₃ seleccionados entre etilbenceno, xilenos, propilbencenos, etiltoluenos, trimetilbencenos, dietilbencenos, etilxilenos, tetrametilbencenos, propiltoluenos, etiltrimetilbencenos, trietilbencenos, dipropiltoluenos.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la carga de hidrocarburo alquilaromático C₈-C₁₃ proviene de unidades de reformado o de unidades que realizan procesos pirolíticos, o de craqueo con vapor.
5. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, en el que la carga de hidrocarburo sometida a hidrodesalquilación comprende compuestos alquilaromáticos C₈-C₁₃, opcionalmente mezclados con productos alifáticos y cicloalifáticos en C₄-C₉ y compuestos orgánicos que contienen heteroátomos.
6. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-5, en el que el catalizador consiste en una zeolita ZSM-5 en forma unida, con aglutinantes seleccionados entre alúminas, entre las cuales se encuentran pseudo-bohemita y γ-alúmina; arcillas, entre las cuales se encuentran kaolinita, esmectitas, montmorillonitas; sílice; alumino-silicatos; óxidos de titanio y circonio; sus mezclas con proporciones de peso de zeolita/aglutinante que varían de 100/1 a 1/10.
7. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, en el que el catalizador de ZSM-5/aglutinante está modificado con al menos un molibdeno metálico y opcionalmente al menos un metal adicional seleccionado entre los que pertenecen a los grupos IIB, VIB y VIII.
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el metal adicional que pertenece a los grupos IIB, VIB y VIII, se selecciona entre cinc, níquel, cobalto, paladio, y sus mezclas.
9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la zeolita ZSM-5 se caracteriza por una proporción molar de Si/Al que varía de 15 a 30.
10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la dispersión del molibdeno metálico y además opcionalmente metales en el catalizador se puede llevar a cabo de acuerdo con técnicas seleccionadas entre impregnación, intercambio iónico, deposición de vapor o adsorción superficial.
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la zeolita ZSM-5 como tal o en forma unida está impregnada con molibdeno metálico y además opcionalmente metales de los grupos IIB, VIB y VIII de acuerdo con métodos que comprenden:
 - preparar una o más soluciones de compuestos metálicos que se van a llevar a un medio;
 - impregnar la zeolita con las soluciones anteriores;
 - secar la zeolita impregnada de ese modo;
 - calcinar la zeolita impregnada y seca, a temperaturas que varían de 400 a 650 °C;
 - opcionalmente repetir las etapas previas una o varias veces.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la dispersión del molibdeno metálico y además opcionalmente metales en el catalizador se lleva a cabo mediante impregnación con una solución acuosa o acuosa-orgánica, con el disolvente orgánico seleccionado entre alcoholes, cetonas y nitrilos o sus mezclas, que contiene al menos un compuesto hidro- u organo-soluble del molibdeno metálico y además opcionalmente metales en concentraciones tales que el contenido final total del molibdeno metálico y además opcionalmente metales adicionales en el catalizador varía de un 0,1 a un 10 % en peso.
13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido total del molibdeno metálico y además opcionalmente metales en el catalizador varía de un 0,5 a un 8 % en peso.