

A. CORMA  
A. CORTES

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C. S. I. C.  
Serrano, 119  
Madrid-6  
ESPAÑA

## ISOMERIZACION CATALITICA DE META-XILENO: ESTUDIO DE CATALIZADORES

## CATALYSTS FOR THE ISOMERIZATION OF M-XYLENE

*En este trabajo se describen primeramente unos ensayos comparativos de isomerización de m-xileno con catalizadores a base de sílice-alúmina a la que se adiciona una cantidad fija de Ni, Cu, Mn, Fe, Zn ó Cr para evitar la desactivación. A continuación se optimizan los de Ni y Cu, que son los que dieron mejores resultados, por cuanto al contenido del elemento metálico. Finalmente, para un catalizador con 4 % de Ni, se analiza la influencia de algunas variables de operación en su desactivación con el tiempo.*

## 1. INTRODUCCION

El objetivo principal de este trabajo que constituye parte de un estudio más amplio llevado a cabo en nuestro Instituto sobre la isomerización catalítica de xilenos en fase gaseosa, consiste en la selección y optimización de catalizadores sólidos adecuados para esta reacción. Teniendo en cuenta consideraciones de tipo económico, se ha tomado como base la sílice-alúmina a la que se ha añadido como función hidrogenante algún elemento diferente del tipo de los metales preciosos Pt, Pd, Ag, Ir y Re, comúnmente utilizados según la literatura de patentes (1-8).

Una vez definido un catalizador adecuado, se pretende estudiar la influencia de algunas de las variables de operación sobre la vida del mismo, con el fin de elegir las condiciones de operación apropiadas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La reacción se llevó a cabo en un reactor dinámico tubular de tipo convencional. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía gaseosa, a 80 °C, con una columna de aceite de silicona DC-200 Me (16 %) y Bentona (3 %) sobre Chromosorb W.

Los catalizadores se prepararon tomando como base sílice-alúmina (SiA con un 13 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de la firma KETJEN NV («Silica-alumina, low alumina 3 P, test-number 14437»), cuyas características físicas son: área superficial, 410  $\text{m}^2/\text{g}$ ; densidad aparente, 0,72 g/ml, y volumen de poros, 0,47 ml/g. El método seguido fué el de impregnación con un volumen de solución igual al de retención de la sílice-alúmina después de tratarla a 500 °C durante 3 h.

Como reactivos se utilizaron nitrato de níquel, cloruro cúprico, nitrato de manganeso, cloruro férrico, cloruro de zinc y nitrato de cromo químicamente puros. Después de la impregnación los catalizadores se secaron a 120 °C durante 12 h, se calcinaron en corriente de aire 3 horas a 500 °C y, finalmente, se redujeron a 500 °C con  $\text{H}_2$  durante otras 3 horas.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1. SELECCION DE CATALIZADORES

En la tabla 1 aparecen los datos de isomerización de m-xileno (m-X) en función del tiempo de operación, correspondientes a la sílice-alúmina sola y sílice-alúmina conteniendo  $3,4 \times 10^{-2}$  átomos gramo de Ni, Cu, Zn, Mn, Fe ó Cr. La reacción se llevó a cabo a 465 °C y 705 mm Hg con 0,367 g de catalizador en forma de pastillas de 3,1 x 3,1 mm, alimentación de m-xileno de  $7,5 \times 10^{-2}$  mol/h y relación molar de hidrógeno a hidrocarburo ( $\text{H}_2/\text{HC}$ ) de 7,8.

Como puede verse todos los catalizadores mantienen su actividad constante durante las primeras horas de reacción, cosa que no sucede con la sílice-alúmina sola, y en los casos del Ni y del Cu la conversión total es incluso superior al valor inicial de la sílice-alúmina. También se observa que la reacción de desproporcionación prácticamente desaparece al añadir la función hidrogenante, pues sólo se obtienen trazas de trimetilbenceno (TMB); pero el hecho de que aún se produzca tolueno (T), indica que ahora tiene lugar algo de hidrogenólisis.

Tabla 1

Isomerización catalítica de *m*-xileno (temp. reac. = 465 °C)

| Tiempo de reacción (h)           | Análisis de productos (% molar) (*) |       |      |        |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------|------|--------|
|                                  | p - X                               | o - X | T    | TMB    |
| a) Sílice-alúmina (SiA)          |                                     |       |      |        |
| 0 - 0,25                         | 3,3                                 | 2,2   | 0,21 | 0,20   |
| 1 - 2                            | 2,7                                 | 1,8   | 0,20 | 0,20   |
| 3 - 4                            | 2,5                                 | 1,6   | 0,17 | 0,15   |
| 5 - 6                            | 2,1                                 | 1,3   | 0,16 | 0,13   |
| 7 - 8                            | 2,1                                 | 1,2   | 0,12 | 0,10   |
| b) Sílice-alúmina con Ni (SiANi) |                                     |       |      |        |
| 0 - 0,5                          | 3,8                                 | 2,4   | 0,72 | trazas |
| 1 - 1,5                          | 4,0                                 | 2,2   | 0,55 | trazas |
| 5 - 5,5                          | 4,1                                 | 2,2   | 0,35 | trazas |
| 5,5 - 6,5                        | 4,0                                 | 2,2   | 0,28 | trazas |
| 7,5 - 8,5                        | 4,0                                 | 2,2   | 0,26 | trazas |
| c) Sílice-alúmina con Cu (SiACu) |                                     |       |      |        |
| 0 - 0,5                          | 3,5                                 | 2,3   | 0,14 | trazas |
| 0,5 - 1,5                        | 3,5                                 | 2,4   | 0,14 | trazas |
| 2 - 3                            | 3,5                                 | 2,2   | 0,16 | trazas |
| 4 - 4,5                          | 3,9                                 | 2,0   | 0,13 | trazas |
| 6,5 - 7,5                        | 4,0                                 | 2,1   | 0,13 | trazas |
| d) Sílice-alúmina con Fe (SiAFé) |                                     |       |      |        |
| 0 - 0,5                          | 2,4                                 | 1,4   | 0,10 | trazas |
| 1 - 2                            | 2,3                                 | 1,4   | 0,10 | trazas |
| 3 - 3,5                          | 1,9                                 | 1,4   | 0,10 | trazas |
| 5 - 6                            | 2,4                                 | 1,5   | 0,10 | trazas |
| 7 - 7,5                          | 2,3                                 | 1,4   | 0,10 | trazas |
| e) Sílice-alúmina con Mn (SiAMn) |                                     |       |      |        |
| 0 - 0,5                          | 1,8                                 | 1,1   | 0,42 | trazas |
| 1 - 1,5                          | 1,7                                 | 1,0   | 0,40 | trazas |
| 2,5 - 3                          | 2,2                                 | 0,9   | 0,42 | trazas |
| 4 - 5                            | 1,7                                 | 0,9   | 0,41 | trazas |
| 6,5 - 7,5                        | 1,7                                 | 1,1   | 0,42 | trazas |
| f) Sílice-alúmina con Cr (SiACr) |                                     |       |      |        |
| 0 - 0,5                          | 3,1                                 | 2,0   | 0,32 | trazas |
| 0,5 - 1                          | 2,9                                 | 1,8   | 0,28 | trazas |
| 2,5 - 3                          | 2,8                                 | 1,8   | 0,26 | trazas |
| 4 - 5                            | 2,8                                 | 1,7   | 0,25 | trazas |
| 6 - 7                            | 2,7                                 | 1,7   | 0,24 | trazas |
| g) Sílice-alúmina con Zn (SiAZn) |                                     |       |      |        |
| 0 - 0,5                          | 2,1                                 | 1,3   | 0,20 | trazas |
| 1 - 1,5                          | 2,5                                 | 1,1   | 0,21 | trazas |
| 2,5 - 3,5                        | 1,9                                 | 1,1   | 0,20 | trazas |
| 3,5 - 4,5                        | 1,9                                 | 1,1   | 0,22 | trazas |
| 4,5 - 5,5                        | 2,0                                 | 1,1   | 0,20 | trazas |

(\*) El resto hasta 100% es *m*-xileno no reaccionado.

### 3.2. OPTIMIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE Ni Y Cu

A la vista de los resultados de la tabla 1, se seleccionaron los catalizadores con Ni y Cu, y se pasó a optimizarlos por cuanto al contenido en el elemento metálico.

Los experimentos de la tabla 2 se hicieron a 465 °C y presión

Tabla 2

Isomerización de *m*-xileno: influencia del contenido en Ni y Cu (temp. reac. = 465 °C)

| Catalizador | Contenido de metal (% peso) | Análisis de productos (% molar) (*) |       |      |        |
|-------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------|------|--------|
|             |                             | p - X                               | o - X | T    | TMB    |
| SiA         | 0                           | 6,1                                 | 4,0   | 0,22 | 0,20   |
| SiANi - 0,5 | 0,5                         | 6,2                                 | 4,0   | 0,13 | trazas |
| SiANi - 2   | 2                           | 7,3                                 | 5,4   | 0,36 | trazas |
| SiANi - 4   | 4                           | 8,3                                 | 5,8   | 3,90 | trazas |
| SiANi - 6   | 6                           | 6,6                                 | 4,7   | 1,38 | trazas |
| SiANi - 8   | 8                           | 6,5                                 | 4,2   | 0,15 | trazas |
| SiACu - 0,5 | 0,5                         | 6,1                                 | 4,0   | 0,10 | trazas |
| SiACu - 2   | 2                           | 8,1                                 | 4,4   | 0,13 | trazas |
| SiACu - 4   | 4                           | 7,8                                 | 4,5   | 0,11 | trazas |
| SiACu - 6   | 6                           | 6,1                                 | 3,9   | 0,12 | trazas |

(\*) Análisis del líquido condensado en los primeros 15 min. El resto hasta 100% es *m*-xileno no reaccionado.

atmosférica ( $\approx 705$  mm Hg), en ausencia de difusión, utilizando 0,365 g de catalizador de 0,105 mm de tamaño de partícula,  $7,2 \times 10^{-2}$  mol/h de *m*-xileno y relación  $H_2/HC$  de 7,8 mol/mol. Los datos indican que en ambos casos la conversión pasa por un máximo para concentraciones intermedias de metal. Resultados similares se obtuvieron a 400 °C y 500 °C.

El aumento de actividad con el contenido creciente de Ni podría explicarse por un efecto aditivo de la función hidrogenante, o bien por una acción sinérgica del Ni sobre los centros ácidos de la sílice-alúmina.

La primera hipótesis se rechazó ya que al variar la presión parcial de  $H_2$  no se observó ninguna variación en la velocidad de isomerización. La segunda es más plausible y en apoyo de la misma se hicieron unas medidas de adsorción-desorción de amoníaco sobre los catalizadores SiA y SiANi-4. La cantidad total de  $NH_3$  retenida fue similar en ambos casos, pero la curva de desorción del SiANi-4 queda por encima de la correspondiente a la sílice-alúmina sola.

Esto lo atribuimos a que el Ni provoca un reforzamiento de los centros ácidos de la sílice-alúmina; el hecho de que los catalizadores con Cu, que es menos electronegativo que el Ni, presenten un máximo mucho menos pronunciado apoya esta explicación.

La disminución de la conversión a concentraciones superiores puede explicarse, en ambos casos, por la formación de aglomerados metálicos que disminuyen la superficie activa del catalizador.

### 3.3. DESACTIVACION

Si la causa principal de la desactivación es la deposición de materia carbonosa deficiente en  $H_2$  sobre la superficie del catalizador, es lógico suponer que la desactivación será menor:

- a) al disminuir la temperatura de reacción;
- b) al aumentar la presión parcial de hidrógeno, bien sea aumentando la relación  $H_2/HC$  a presión total constante o viceversa.

El efecto de estas variables sobre la actividad de isomerización del catalizador SiANi-4 en forma de polvo de 0,105 mm puede verse en las tablas 3, 4 y 5, en función del tiempo de operación. Los datos de la tabla 3, obtenidos a presión atmosférica ( $\approx 705$  mm Hg),

$H_2/HC = 0,6$  mol/mol y  $6,9 \times 10^{-2}$  mol/h de m-X, indican que efectivamente la desactivación es algo más rápida a 400 °C. Los resultados de la tabla 4 obtenidos a presión atmosférica ( $\approx 705$  mm Hg), 465 °C y  $6,9 \times 10^{-2}$  mol/h, y los de la tabla 5, a distintas presiones, 465 °C, y una relación  $H_2/HC = 2$ , ponen de manifiesto que la presión parcial de hidrógeno es una variable muy importante en la vida del catalizador.

Actualmente se está estudiando el envenenamiento producido por compuestos de azufre en la alimentación, y el modo de evitar dicho

Tabla 3

Isomerización de m-xileno; influencia de la temperatura en la desactivación de SiANI-4 ( $H_2/HC = 0,6$  mol/mol)

| Temp. de reac., °C | Peso de cat., g | Tiempo h | Análisis (% molar) (*) |       |      |
|--------------------|-----------------|----------|------------------------|-------|------|
|                    |                 |          | p - X                  | o - X | T    |
| 315                | 2,305           | 0,25     | 7,6                    | 4,6   | 0,71 |
| 315                | 2,305           | 1        | 7,5                    | 4,4   | 0,76 |
| 315                | 2,305           | 2        | 6,7                    | 4,3   | 0,43 |
| 315                | 2,305           | 3        | 5,8                    | 3,3   | 0,47 |
| 315                | 2,305           | 5        | 4,7                    | 2,6   | 0,48 |
| 400                | 0,360           | 0,25     | 6,1                    | 3,7   | 0,66 |
| 400                | 0,360           | 1        | 5,3                    | 3,1   | 0,46 |
| 400                | 0,360           | 3        | 4,1                    | 2,4   | 0,36 |
| 400                | 0,360           | 5        | 3,3                    | 2,0   | 0,31 |

(\*) Análisis del líquido condensado durante 5 min en los tiempos que se indican. El resto hasta 100 % es m-xileno no reaccionado.

Tabla 4

Isomerización de m-xileno; influencia de la relación  $H_2/HC$  sobre la desactivación de SiANI-4

| $\frac{H_2}{HC}$ mol (—) mol | Peso de cat., g | Tiempo h | Análisis de productos (% molar) (*) |       |      |
|------------------------------|-----------------|----------|-------------------------------------|-------|------|
|                              |                 |          | p - X                               | o - X | T    |
| 1                            | 0,800           | 0,25     | 16,7                                | 12,9  | 1,7  |
| 1                            | 0,800           | 1,0      | 12,4                                | 11,4  | 1,6  |
| 1                            | 0,800           | 1,5      | 10,1                                | 8,9   | 1,3  |
| 1                            | 0,800           | 3,0      | 10,3                                | 7,8   | 1,0  |
| 2                            | 0,200           | 0,25     | 6,1                                 | 4,4   | 0,60 |
| 2                            | 0,200           | 1,5      | 5,7                                 | 3,8   | 0,58 |
| 2                            | 0,200           | 3,0      | 4,7                                 | 3,2   | 0,45 |
| 2                            | 0,200           | 5,0      | 4,1                                 | 2,8   | 0,29 |
| 4                            | 0,360           | 0,25     | 7,5                                 | 4,9   | 0,12 |
| 4                            | 0,360           | 1,25     | 7,4                                 | 4,9   | 0,15 |
| 4                            | 0,360           | 4,0      | 7,1                                 | 4,6   | 0,17 |
| 4                            | 0,360           | 5,0      | 6,8                                 | 4,4   | 0,15 |
| 6                            | 0,360           | 0,25     | 6,3                                 | 4,7   | 0,68 |
| 6                            | 0,360           | 0,5      | 8,6                                 | 7,4   | 0,73 |
| 6                            | 0,360           | 1,5      | 7,4                                 | 5,4   | 0,43 |
| 6                            | 0,360           | 3,0      | 8,6                                 | 6,2   | 0,46 |

(\*) Véase nota al pie de la tabla III.

Tabla 5

Isomerización de m-xileno; influencia de la presión total en la desactivación de SiANI-4

| Presión atm. | Peso de cat., g | Alimentación mol/h | Tiempo h | Análisis (% molar) (*) |       |      |     |     |
|--------------|-----------------|--------------------|----------|------------------------|-------|------|-----|-----|
|              |                 |                    |          | p - X                  | o - X | T    | B** | TMB |
| 4            | 0,300           | 0,186              | 0,25     | 7,8                    | 6,4   | 0,14 | 0   | 0,7 |
| 4            | 0,300           | 0,186              | 1,25     | 3,8                    | 2,3   | 0,19 | 0   | 0,8 |
| 4            | 0,300           | 0,186              | 3,0      | 3,6                    | 2,1   | 0,18 | 0   | 0,8 |
| 8            | 0,300           | 0,15               | 0,25     | 9,5                    | 9,0   | 3,4  | 3,1 | 0,9 |
| 8            | 0,300           | 0,15               | 1,25     | 8,4                    | 6,3   | 2,1  | 0,5 | 0,9 |
| 8            | 0,300           | 0,15               | 3,25     | 8,7                    | 6,3   | 1,8  | 0,4 | 0,9 |
| 20           | 2,000           | 0,15               | 0,25     | 12,5                   | 10,8  | 11,2 | 1,6 | 1,0 |
| 20           | 2,000           | 0,15               | 1,0      | 15,1                   | 13,7  | 13,5 | 0,9 | 1,0 |
| 20           | 2,000           | 0,15               | 3,0      | 16,8                   | 15,9  | 12,8 | 0,9 | 1,1 |
| 20           | 2,000           | 0,15               | 5,0      | 17,2                   | 15,8  | 12,6 | 0,8 | 1,0 |

(\*) Véase nota al pie de la tabla III

(\*\*) Benceno.

envenenamiento por adición de componentes hidrodesulfurantes en el catalizador y tratamiento del mismo en atmósfera reductora de  $SH_2$ , como paso previo a la reacción.

## AGRADECIMIENTOS

Nos complace agradecer a la Dra. Sagrario Mendioroz las medidas de adsorción de amoníaco.

## BIBLIOGRAFIA

1. Patente USA 3, 390, 199 (Chevron Res. Co.).
2. Patente Brit. 1, 255, 459 (Shell Oil Co.)
3. Patente USA 3, 538, 174 (Chevron Res. Co.).
4. Patente USA 3, 577, 475 (Chevron Res. Co.).
5. Patente USA 3, 409, 685 (U.O.P.).
6. Patente USA 3, 558, 523 (U.O.P.).
7. Patente USA 3, 632, 525 (U.O.P.).
8. Patente USA 3, 642, 925 (U.O.P.).

## ABSTRACT

*In this communication we present first of all comparative data on the isomerization activity of several silica-alumina based catalysts containing a fixed amount of Ni, Cu, Mn, Fe, Zn or Cr to prevent catalyst deactivation. The catalysts with Ni and Cu, which gave better results, were then optimized for metal content. We finally analyze, for a catalyst with 4 wt % Ni the influence of some operating variables on catalyst decay.*

## DISCUSION

J. GARCIA DE LA BANDA : Me ha parecido que en la última diapositiva se podía observar, para los datos a la presión más elevada, la aparición de una activación del catalizador al aumentar el tiempo de trabajo.

Es así o estoy equivocado ?

A. CORTES : Efectivamente los datos de la tabla 5 correspondientes a 20 atm. muestran un incremento de la actividad al principio de la reacción, manteniéndose después prácticamente constante.

Esto lo hemos observado también en algunos otros experimentos, pero como nunca va más allá de la primera hora de reacción no le hemos concedido mayor importancia y lo achacamos simplemente a que el sistema tarda un tiempo en conseguir el estado estacionario. A lo largo de este trabajo se realizó un experimento de 250 hr. de duración en continuo (no incluido en la comunicación), en el cual se ve que la actividad de isomerización permanece constante a lo largo de este tiempo, a pesar de que al principio hay también un período de inestabilidad.

G. E. BERUMEN : Se han estudiado las zeolitas ?

A. CORTES : Nosotros no. Solamente hemos utilizado sílice-alúmina como función ácida. Ya se que los catalizadores industriales en algunos casos contienen un porcentaje variable de zeolita, principalmente mordenita, pero como he dicho en la presentación, al iniciar el trabajo tratábamos de buscar una alternativa «aceptable» y no reproducir simplemente los ya existentes que están protegidos por patentes.

Debido a ello y al hecho de que la industria española no mostró interés por este trabajo, en un momento determinado decidimos abandonar esta línea de selección y optimización de catalizadores, sin haber probado ni las zeolitas ni las alúminas halogenadas, y pasamos a estudiar más bien la cinética y el mecanismo de la reacción.

En este sentido puedo anticipar que hemos demostrado inequívocamente que la reacción obedece a un esquema consecutivo (y no triangular), y que transcurre además por vía intramolecular mediante «saltos» de los grupos metilos, de carbono en carbono en el núcleo aromático, dentro de la propia molécula. Estos resultados se piensan publicar en breve.