

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 046**

51 Int. Cl.:
C07C 4/18 (2006.01)
C07C 15/04 (2006.01)
C07C 7/00 (2006.01)
C07C 7/04 (2006.01)
C07C 7/148 (2006.01)
C07C 7/163 (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)
B01J 29/48 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09721291 .4**
96 Fecha de presentación: **18.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2253607**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.11.2010**

54 Título: **Procedimiento de conversión de etilbenceno y procedimiento para producir p-xileno**

30 Prioridad:
19.03.2008 JP 2008071592

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.10.2012

73 Titular/es:
TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8666, JP

72 Inventor/es:
YOSHIKAWA, TAKAHIRO;
WATANABE, MASATOSHI y
ICHIOKA, RYOJI

74 Agente/Representante:
ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 389 046 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de conversión de etilbenceno y procedimiento para producir *p*-xileno.

5 **Campo Técnico**

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir etilbenceno y a un procedimiento para producir *p*-xileno. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para convertir etilbenceno principalmente en benceno, etilbenceno que está contenido en una materia prima que contiene un hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en una cantidad no inferior a un 1,0% en peso, etilbenceno y xileno, por el cual la pérdida de xileno es pequeña, se puede reducir la velocidad de desactivación del catalizador y se puede conseguir una elevada tasa de conversión en *p*-xileno así como a un procedimiento que comprende purificar una mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 del producto obtenido mediante la conversión que se ha descrito anteriormente y después separar el *p*-xileno.

15

Estado de la técnica anterior

[0002] Entre los isómeros de xileno, el más importante industrialmente es el *p*-xileno. Actualmente, el *p*-xileno se usa como un material en crudo para producir ácido tereftálico, que es un monómero que constituye poliésteres que están clasificados con los nylons como polímeros importantes. Su demanda es especialmente alta en Asia en los últimos años y no se espera que esta tendencia cambie en el futuro. Por otro lado, ya que las demandas de otros isómeros de xileno, *o*-xileno y *m*-xileno, son mucho menores que la del *p*-xileno, es industrialmente importante convertir el *o*-xileno y el *m*-xileno en *p*-xileno.

20

[0003] El material en crudo de *p*-xileno es una mezcla de hidrocarburos aromáticos C8. Ya que la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 contiene generalmente componentes de alto punto de ebullición que tienen no menos de 9 átomos de carbono además de los isómeros de xileno y etilbenceno, estos componentes de alto punto de ebullición se eliminan en primer lugar por destilación. La mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 purificada se suministra a una etapa de separación de *p*-xileno para separar *p*-xileno. Ya que los puntos de ebullición de los isómeros de xileno y etilbenceno están próximos, es difícil separar *p*-xileno mediante destilación. Por lo tanto se utiliza la cristalización o la separación adsortiva.

25

30

[0004] En el caso de la cristalización, ya que se genera una mezcla eutéctica de *p*-xileno, otros isómeros de xileno y etilbenceno, la recuperación de *p*-xileno por una vía está limitada y habitualmente está limitada a aproximadamente un 60% como máximo. En el caso de la cristalización, cuanto mayor sea la concentración del *p*-xileno en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 suministrada a la cristalización, no solamente mayor será la productividad, sino que también mayor será la recuperación de *p*-xileno por una vía.

35

[0005] En el caso de la separación adsortiva se puede recuperar prácticamente el 100% de *p*-xileno en una vía. En la separación adsortiva, el componente clave en los hidrocarburos aromáticos C8 que inhibe más intensamente la separación de *p*-xileno es el etilbenceno. Por lo tanto, disminuyendo la concentración de etilbenceno en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 suministrada a la separación adsortiva, ya que la carga de la separación adsortiva se puede disminuir debido a la disminución de etilbenceno que es un obstáculo para la separación y ya que se puede aumentar la concentración de *p*-xileno en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 a suministrar a la separación adsortiva, se puede aumentar la capacidad de producción de *p*-xileno en el mismo equipamiento de separación adsortiva.

40

45

[0006] Los hidrocarburos aromáticos C8 de la etapa de separación de *p*-xileno, que tienen una baja concentración de *p*-xileno, se transfieren después a una etapa de isomerización de xileno y los isómeros de xileno se isomerizan con un catalizador de zeolita a una concentración de *p*-xileno próxima a la de la composición en equilibrio termodinámico. Después de eliminar los productos secundarios que tienen menores puntos de ebullición que los hidrocarburos aromáticos C8 mediante destilación, el producto resultante se mezcla con la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 recién preparada que se ha descrito anteriormente y la mezcla resultante se recicla a la etapa de separación de componentes de alto punto de ebullición para eliminar mediante destilación los componentes de alto punto de ebullición que tengan no menos de 9 carbonos, seguido de la separación y recuperación de *p*-xileno de nuevo en la etapa de separación de *p*-xileno. Esta serie de ciclos se denomina en lo sucesivo en la presente memoria "ciclo de separación-isomerización".

50

55

[0007] La Figura 4 es diagrama de flujo que muestra este "ciclo de separación-isomerización". Habitualmente, la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8, que es el material en crudo de *p*-xileno, se transfiere a una etapa de separación de componentes de alto punto de ebullición 1 por el conducto de suministro indicado por la corriente 36. En los casos en los cuales se desea eliminar los componentes de bajo punto de ebullición contenidos en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 recién preparada, la mezcla se suministra a una etapa de separación de componentes de bajo punto de ebullición 4 por el conducto de suministro indicado por la corriente 45. En algunos casos en los cuales no es necesario eliminar los componentes de alto punto de ebullición y los componentes de bajo punto de ebullición, la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 recién preparada se suministra directamente a una

60

65

etapa de separación de *p*-xileno 2 por el conducto de suministro indicado por la corriente 26. En cualquier caso, la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 recién preparada se transfiere a la etapa de separación de *p*-xileno 2 junto con componentes de hidrocarburos aromáticos C8 isomerizados para conseguir una concentración de *p*-xileno próxima a la de la composición en equilibrio termodinámico en una etapa de isomerización de xileno 3. En la etapa de separación de componentes de alto punto de ebullición 1, los componentes de alto punto de ebullición se eliminan a través de un conducto indicado por la corriente 38. Los hidrocarburos aromáticos C8 de los que se han eliminado los componentes de alto punto de ebullición se transfieren a la etapa de separación de *p*-xileno 2 a través de un conducto indicado por la corriente 37 y se separa *p*-xileno a través del conducto indicado por la corriente 39. Los hidrocarburos aromáticos C8 que tienen una baja concentración de *p*-xileno se transfieren a la etapa de isomerización de xileno 3 a través de un conducto indicado por la corriente 40 y se isomerizan para conseguir una concentración de *p*-xileno próxima a la de la composición en equilibrio termodinámico. A la etapa de isomerización de xileno también se transfiere hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno a través de un conducto indicado por la corriente 41. La mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 de la etapa de isomerización de xileno, que contiene productos secundarios, se transfiere a una etapa de separación de componentes de bajo punto de ebullición 4 a través de un conducto indicado por la corriente 42 y los componentes de bajo punto de ebullición, tales como benceno y tolueno, generados como productos secundarios en la etapa de isomerización de xileno, se eliminan a través del conducto indicado por la corriente 43. La corriente enriquecida en *p*-xileno que contiene componentes de alto punto de ebullición se transfiere a la etapa de separación de componentes de alto punto de ebullición 1 a través del conducto indicado por la corriente 44. La corriente enriquecida en *p*-xileno se recicla de nuevo a la etapa de separación de *p*-xileno 2 después de eliminar en la etapa de separación de componentes de alto punto de ebullición 1 los componentes de alto punto de ebullición generados como productos secundarios en la etapa de isomerización de xileno.

[0008] Como se ha descrito anteriormente, la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 suministrada al "ciclo de separación-isomerización" contiene etilbenceno. En el "ciclo de separación-isomerización" que se ha descrito anteriormente, el etilbenceno no se elimina y permanece en el ciclo, de tal manera que el etilbenceno se acumula. Si el etilbenceno se elimina de alguna manera para evitar la acumulación del mismo, circula etilbenceno en una cantidad correspondiente al grado de eliminación del mismo en el "ciclo de separación-isomerización". Si la cantidad de etilbenceno circulante disminuye, la cantidad total de la circulación también disminuye, de tal manera que el consumo por unidad de energía disminuye, lo que es en gran medida ventajoso desde el punto de vista económico. Además, ya que la concentración de *p*-xileno aumenta y la concentración de etilbenceno disminuye en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 a suministrar a la etapa de separación de *p*-xileno, la carga en la etapa de separación de *p*-xileno también se puede disminuir, lo que conduce al aumento en la producción de *p*-xileno.

[0009] Los procedimientos para eliminar etilbenceno empleados habitualmente incluyen el procedimiento donde se da una capacidad de convertir etilbenceno al catalizador de isomerización usado en la etapa de isomerización de xileno, convirtiendo de este modo el etilbenceno en xileno o en una sustancia que se puede separar de forma sencilla del xileno, en la etapa de isomerización, es decir, el procedimiento de reformado donde el etilbenceno se isomeriza hasta xileno simultáneamente con la isomerización de xileno en la etapa de isomerización (por ejemplo, Bibliografía de Patente 1); y el procedimiento de desalquilación donde el etilbenceno se convierte en benceno y etano mediante hidrogenación y desalquilación del mismo en la etapa de isomerización de xileno y después el benceno se separa mediante destilación en la etapa de destilación posterior (por ejemplo, Bibliografía de Patente 2).

[0010] En el procedimiento de reformado, ya que es necesario dar al catalizador capacidad de hidrogenación/deshidrogenación, es indispensable que el catalizador contenga platino, que es un metal noble muy caro. Además, para convertir etilbenceno en xileno, el mecanismo de reacción requiere mediar la reacción a través de un hidrocarburo no aromático, tal como nafteno o parafina, y el hidrocarburo no aromático existe en el producto a una concentración de un tanto por ciento a diez y un tanto por ciento y circula en el "ciclo de separación-isomerización". Además, ya que la tasa de conversión de etilbenceno en el procedimiento de reformado está restringida por el equilibrio termodinámico, la tasa de conversión es solamente de aproximadamente el 20% al 50%.

[0011] Por otro lado, en el procedimiento de desalquilación, ya que se necesita dar al catalizador solamente la capacidad de hidrogenación para hidrogenar el etileno generado mediante desalquilación de etilbenceno, se puede usar un metal con actividad de hidrogenación que sea menos caro que el platino o incluso cuando se usa platino, el contenido del mismo se puede reducir en gran medida, de tal manera que el catalizador sea económico. Además, ya que la reacción entre el etileno y el hidrógeno es muy rápida, etileno que se genera mediante la reacción de desalquilación de etilbenceno, la reacción de desalquilación de etilbenceno se desarrolla como si fuera una reacción sustancialmente no en equilibrio y se puede conseguir una tasa de conversión de etilbenceno muy alta.

[0012] En estas circunstancias se usa principalmente el procedimiento de desalquilación, donde el catalizador es económico y la cantidad de sustancias circulantes en el "ciclo de separación-isomerización" se puede hacer menor.

[0013] Al convertir el etilbenceno en hidrocarburos aromáticos C8 que contienen etilbenceno en benceno mediante desalquilación y al isomerizar *o*-xileno y *m*-xileno hasta *p*-xileno, (1) para hacer que la tasa de conversión de etilbenceno sea tan alta como sea posible se prefiere disminuir el consumo por unidad de energía para la producción de *p*-xileno a fin de aumentar la producción de *p*-xileno; (2) para hacer la tasa de conversión en *p*-xileno tan alta

como sea posible se prefiere aumentar la concentración de *p*-xileno en los hidrocarburos aromáticos C8 que circulan en el "ciclo de separación-isomerización" a fin de promover la productividad de *p*-xileno; y (3) para hacer la pérdida de xileno tan pequeña como sea posible se prefiere disminuir el consumo por unidad de material en crudo en la producción de *p*-xileno a fin de disminuir el coste de producción de *p*-xileno.

[0014] Por otro lado, el material en crudo usado habitualmente de *p*-xileno es la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 que es el reformado obtenido mediante el reformado de nafta y destilación fraccional posterior. Una composición representativa de esta mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 es la siguiente: etilbenceno: 18% en peso, *p*-xileno: 19% en peso, *m*-xileno: 42% en peso y *o*-xileno: 21% en peso. Sin embargo, con el aumento de la demanda de *p*-xileno, el suministro de la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 de reformado que se ha descrito anteriormente tiende a ser escaso. Además, en las circunstancias en las cuales se enfatiza que la cantidad de recursos de petróleo en el mundo es limitada y el petróleo se agotará algún día, la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 generada a partir de craqueo térmico, denominada en lo sucesivo en la presente memoria "gasolina de pirólisis", ahora está obteniendo atención. Una composición representativa de tal "gasolina de pirólisis" es la siguiente: etilbenceno: 60% en peso, *p*-xileno: 8% en peso, *m*-xileno: 19% en peso y *o*-xileno: 10% en peso, componentes no aromáticos: 3% en peso.

[0015] Cuando se compara con la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 de reformado, ya que la "gasolina de pirólisis" tiene una mayor concentración de etilbenceno, el etilbenceno se acumula en el "ciclo de separación-isomerización" y la cantidad del etilbenceno que circula en el "ciclo de separación-isomerización" aumenta, de tal manera que aumenta la carga en la etapa de separación de *p*-xileno, lo que conduce a la disminución en la producción de *p*-xileno, solamente una cantidad limitada del mismo se ha usado hasta ahora. Además, la "gasolina de pirólisis" contiene en gran medida no solamente etilbenceno, sino también hidrocarburos no aromáticos. Así, cuando se usa el procedimiento de desalquilación, debido a la gran cantidad de hidrocarburos no aromáticos que circulan en "ciclo de separación-isomerización", la pérdida de xileno en la etapa de isomerización de xileno está marcadamente aumentada y la velocidad de desactivación del catalizador está aumentada, lo que es problemático.

[0016] En vista de estas circunstancias, en la conversión de etilbenceno en benceno y etano mediante el procedimiento de desalquilación, los siguientes cuatro puntos son aspectos industrialmente importantes para conseguir un aumento en la producción de *p*-xileno, una disminución en el consumo por unidad de material en crudo y consumo por unidad de energía y conseguir un suministro estable del material en crudo:

[0017]

- (1) Se puede conseguir una alta tasa de conversión de etilbenceno.
- (2) La materia prima que contiene hidrocarburos no aromáticos se puede tratar sin aumentar la velocidad de desactivación del catalizador.
- (3) La pérdida de xileno se puede hacer pequeña incluso si la tasa de conversión de etilbenceno se hace alta.
- (4) Se puede conseguir una alta tasa de conversión en *p*-xileno.

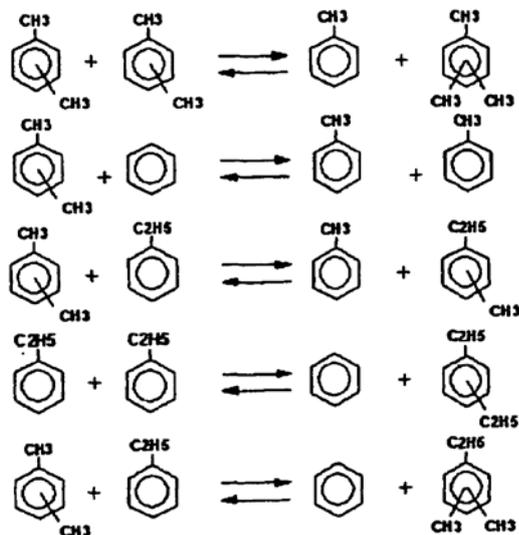
[0018] Como un procedimiento por el cual la pérdida de xileno es pequeña incluso si la tasa de conversión de etilbenceno se hace alta en la conversión de etilbenceno en benceno y etano mediante la reacción de desalquilación, se ha probado un procedimiento donde se usa una zeolita que tiene un tamaño de cristal mayor de 1 μm para disminuir la velocidad de difusión de *o*-xileno (por ejemplo, Bibliografía de Patente 3).

[0019] Sin embargo, incluso aunque se use tal procedimiento, con un material en crudo tal como "gasolina de pirólisis" que tiene una alta concentración de etilbenceno y que contiene hidrocarburos no aromáticos en una gran cantidad, la pérdida de xileno está marcadamente aumentada.

[0020] En la reacción de isomerización de xileno, si se aumenta la presión de reacción, preferentemente tiene lugar una reacción bimolecular tal como la reacción de desproporción y reacción de transalquilación e hidrogenación de anillo aromático, de tal manera que la pérdida de xileno y la generación de hidrocarburos no aromáticos están aumentadas. Además, si se usa un catalizador que contiene platino como el componente de hidrogenación/deshidrogenación, el precio del catalizador es alto. Adicionalmente, ya que la reacción de hidrogenación de los hidrocarburos aromáticos se desarrolla espectacularmente debido a la elevación de la presión de reacción y la temperatura de reacción, no solamente la pérdida de xileno está aumentada, sino que también está disminuida la recuperación de los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, Bibliografía de Patente 4), lo que es problemático.

[0021]

[Fórmula Química I]



5

10

[0022] Los procedimientos para disminuir adicionalmente la cantidad de etilbenceno circulante en el "ciclo de separación-isomerización" incluyen un procedimiento donde el etilbenceno en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 se trata mediante el procedimiento de desalquilación que se ha descrito anteriormente para convertir el etilbenceno principalmente en benceno y el benceno generado se separa mediante destilación antes de alimentar la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 al "ciclo de separación-isomerización", disminuyendo de este modo en gran medida la circulación del etilbenceno en el "ciclo de separación-isomerización" (por ejemplo, Bibliografía de Patente 5); y un procedimiento donde la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 se suministra a una etapa de isomerización de xileno que tiene una capacidad de hidrogenación y desalquilación y después el producto se suministra a una etapa de separación de *p*-xileno (por ejemplo, Bibliografía de Patente 6).

15

20

25

30

[0023] Estos procedimientos son similares a la reacción de isomerización en el "ciclo de separación-isomerización" en relación a que se lleva a cabo la reacción para convertir etilbenceno en benceno y etano mediante reacción de desalquilación. Sin embargo, en los casos en los cuales se usa el primer procedimiento, ya que la materia prima no se diluye con los hidrocarburos aromáticos C8 que circulan en el "ciclo de separación-isomerización", especialmente en los casos en los cuales se usa "gasolina de pirólisis" que contiene una gran cantidad de hidrocarburos no aromáticos como la materia prima, la pérdida de xileno está extremadamente aumentada y la velocidad de desactivación del catalizador está espectacularmente aumentada. En los casos en los cuales se usa el último procedimiento, aunque la materia prima se diluye con los hidrocarburos aromáticos C8 que circulan en "ciclo de separación-isomerización", ya que la cantidad de la materia prima de la etapa de isomerización de xileno está aumentada, incluso aunque la pérdida de xileno está ligeramente aumentada, su influencia sobre el consumo por unidad de material en crudo es grande, lo que es problemático. Por tanto, en los casos en los cuales se usa "gasolina de pirólisis" que contiene una gran cantidad de hidrocarburos no aromáticos, si se aplica la técnica de la técnica anterior, la velocidad de desactivación del catalizador está marcadamente aumentada y la pérdida de xileno también está aumentada, de tal manera que se acorta la vida del catalizador y el consumo por unidad de material en crudo se agrava en gran medida, lo que es problemático. Por lo tanto, cuando se usa "gasolina de pirólisis" que contiene una gran cantidad de etilbenceno y entonces se desea disminuir la cantidad de etilbenceno que circula en el "ciclo de separación-isomerización", estos procedimientos no se pueden emplear.

35

40

[0024] [Bibliografía de Patente 1] documento JP 49-46606 B; [Bibliografía de Patente 2] documento JP 57-200319 A; [Bibliografía de Patente 3] documento JP 8-16074 B; [Bibliografía de Patente 4] documento US 4.899.001 B (Tabla 1); [Bibliografía de Patente 5] documento JP 5-87054 B; [Bibliografía de Patente 6] documento JP 5-24661 A. Además, el documento WO2005/071045 propone un procedimiento para la hidrodesalquilación catalítica de hidrocarburos aromáticos de alquilo para proporcionar una alta proporción de benceno, tolueno y etano (BTE). El documento US 4.695.667 propone un catalizador para su uso en un procedimiento para isomerizar etilbenceno hasta dar xilenos. Un catalizador ilustrativo, F-7, que comprende una zeolita de aluminosilicato que tiene renio depositado sobre la misma. El documento EP 2008988 A1 propone un procedimiento para la conversión de etilbenceno en para-xileno usando un catalizador de zeolita. El catalizador B ilustrativo contiene renio. Además, el documento EP 2027917 A1 propone la desalquilación de etilbenceno hasta dar benceno y xilenos usando un catalizador de zeolita que contiene platino y estaño.

[0025] Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para convertir etilbenceno en una mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 que contiene una gran cantidad de hidrocarburos no aromáticos principalmente en benceno, mediante el cual la pérdida de xileno sea pequeña, se pueda reducir la velocidad de desactivación del catalizador y se pueda conseguir una alta tasa de conversión en *p*-xileno.

[0026] Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir *p*-xileno, mediante el cual se pueda disminuir en gran medida la concentración de etilbenceno en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 para la etapa de separación de *p*-xileno.

Medios para resolver los problemas

[0027] Los presentes inventores estudiaron con detalle la influencia por los hidrocarburos no aromáticos contenidos en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8. Como resultado, los presentes inventores descubrieron que entre los hidrocarburos no aromáticos, especialmente los hidrocarburos alicíclicos aumentan la pérdida de xileno, aumentan la velocidad de desactivación del catalizador y disminuyen la tasa de conversión en *p*-xileno.

[0028] Los presentes inventores estudiaron detenidamente la solución de los problemas que se han descrito anteriormente. Como resultado, los presentes inventores descubrieron que cuando una materia prima de la etapa de isomerización de xileno que contiene una gran cantidad de hidrocarburos alicíclicos se pone en contacto con un catalizador que contiene renio, sorprendentemente, aumentando la presión de reacción se puede reducir la producción secundaria de hidrocarburos no aromáticos, la reacción de desproporción y la reacción de transalquilación y la pérdida de xileno debida a los hidrocarburos no aromáticos que circulan en el "ciclo de separación - isomerización" y debida a la producción secundaria de tolueno y hidrocarburos C9 + aromáticos se puede disminuir, llegando de este modo a la presente invención. Además, los presentes inventores descubrieron que la velocidad de desactivación del catalizador se puede reducir en gran medida aumentando la cantidad de hidrógeno suministrado a la materia prima.

[0029] Es decir, la presente invención tiene las siguientes constituciones:

(1) Un procedimiento para convertir etilbenceno, comprendiendo el procedimiento poner en contacto una materia prima que contiene un hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en una cantidad no inferior a un 1,0% en peso, etilbenceno y xileno con hidrógeno en presencia de un catalizador para convertir etilbenceno en benceno de tal manera que la cantidad de benceno generado con respecto a la cantidad de etilbenceno convertido no sea inferior a un 80% en moles, donde el catalizador está compuesto de zeolita de tipo MFI y un óxido u óxidos inorgánicos en una cantidad total de más de un 50% en peso basándose en el peso del catalizador y dicho catalizador soporta renio y donde la conversión se realiza a una presión de reacción no inferior a 1,0 MPa-G.

(2) Un procedimiento para producir *p*-xileno, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

someter una materia prima que contiene un hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en una cantidad no inferior a un 1,0% en peso, etilbenceno y xileno al procedimiento según el procedimiento que se ha descrito anteriormente de la presente invención, convirtiendo de este modo el etilbenceno en la materia prima en benceno de tal manera que la cantidad de benceno generado con respecto a la cantidad de etilbenceno convertido no sea inferior a un 80% en moles;

purificar la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8, preferentemente una que comprenda principalmente xileno, o purificar xileno del producto de reacción obtenido mediante destilación; y

después de esto, alimentar la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 purificada, preferentemente una que comprenda principalmente xileno, o xileno purificado a una etapa de separación de *p*-xileno.

[0030] Mediante la presente invención, al convertir el etilbenceno en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 que contiene una gran cantidad de hidrocarburos alicíclicos principalmente en benceno, se puede reducir la velocidad de desactivación del catalizador y se puede conseguir una alta tasa de conversión en *p*-xileno. Además, mediante la presente invención, convirtiendo la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 que contiene una gran cantidad de hidrocarburos alicíclicos principalmente en benceno y disminuyendo la carga de la etapa de separación de *p*-xileno y disminuyendo la cantidad del etilbenceno que circula en el "ciclo de separación-isomerización" se puede conseguir un aumento en la producción de *p*-xileno y mejoras en el consumo por unidad de energía y consumo por unidad de material en crudo.

Breve descripción de los dibujos

[0031]

La Figura 1 es un diagrama conceptual que muestra el flujo del "ciclo de separación-isomerización"

para la producción mejorada de *p*-xileno al cual se puede aplicar preferentemente el procedimiento de la presente invención.

5 La Figura 2 es un diagrama conceptual que muestra el flujo del "ciclo de separación-isomerización" para la producción mejorada de *p*-xileno al cual se puede aplicar preferentemente el procedimiento de la presente invención.

La Figura 3 es un diagrama conceptual que muestra el flujo del "ciclo de separación-isomerización" para la producción mejorada de *p*-xileno al cual se puede aplicar preferentemente el procedimiento de la presente invención.

10 La Figura 4 es un diagrama conceptual que muestra el flujo del "ciclo de separación-isomerización" para la producción convencional de *p*-xileno.

La Figura 5 muestra los resultados de los Ejemplos 5 a 7, el Ejemplo Comparativo 4 y el Ejemplo de Referencia 3.

15 **Descripción de los números de referencia**

[0032]

- 1 etapa de separación de componentes de alto punto de ebullición
- 2 etapa de separación de *p*-xileno
- 3 etapa de isomerización de xileno
- 4 etapa de separación de componentes de bajo punto de ebullición
- 5 corriente
- 6 corriente
- 7 corriente
- 8 corriente
- 9 corriente
- 10 corriente
- 11 corriente
- 12 corriente
- 13 corriente
- 14 corriente
- 15 corriente
- 16 corriente
- 17 corriente
- 18 corriente
- 19 corriente
- 20 corriente
- 21 corriente
- 22 corriente
- 24 etapa de desalquilación de etilbenceno
- 25 corriente

- 26 corriente
- 27 corriente
- 28 corriente
- 29 corriente
- 30 corriente
- 31 corriente
- 32 corriente
- 33 corriente
- 34 corriente
- 35 corriente
- 36 corriente
- 37 corriente
- 38 corriente
- 39 corriente
- 40 corriente
- 41 corriente
- 42 corriente
- 43 corriente
- 44 corriente
- 45 corriente
- 46 corriente

Mejor modo para realizar la invención

5 **[0033]** El procedimiento de la presente invención se aplica a una reacción por la cual el etilbenceno en una materia prima se convierte principalmente en benceno. La expresión "se convierte principalmente en benceno" quiere decir que la proporción (denominada en lo sucesivo en la presente memoria "selectividad de benceno") de la cantidad de benceno generado con respecto a la cantidad del etilbenceno convertido no es inferior a un 80% en moles. Los ejemplos de la reacción de conversión en una sustancia diferente del benceno incluyen la reacción en la cual se generan benceno y dietilbenceno mediante la desproporción de etilbenceno; la reacción en la cual se generan etilmetilbenceno y tolueno mediante la transalquilación de etilbenceno y xileno; y la reacción en la cual se generan hidrocarburos no aromáticos mediante la hidrogenación de anillo aromático de etilbenceno. Ya que una reacción bimolecular tiene lugar preferentemente en las reacciones en las cuales el etilbenceno se somete principalmente a desproporción o transalquilación, se usa un catalizador que contiene zeolita tal como mordenita que tiene un anillo de oxígeno de 12 miembros que tiene un tamaño de poro relativamente grande, y de este modo el efecto de la presente invención es pequeño. Por otro lado, en la reacción en la cual se generan hidrocarburos no aromáticos mediante la hidrogenación de anillo aromático de etilbenceno, es decir, en el procedimiento de reformado que se ha descrito anteriormente o similares, ya que está contenido platino que tiene capacidad de hidrogenación/deshidrogenación en el catalizador y de este modo los componentes alicíclicos contenidos en la materia prima se pueden convertir en componentes aromáticos, no se ha observado aumento en la pérdida de xileno, aumento en la velocidad de desactivación del catalizador y similares.

25 **[0034]** Aplicando la presente invención a una materia prima que contiene un hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en una cantidad no inferior al 1,0% en peso se obtienen los efectos de disminución de pérdida de xileno, aumento en la tasa de conversión en *p*-xileno e inhibición de la desactivación del catalizador. Cuanto mayor sea el contenido del hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en la materia prima, mayores son estos efectos. Por otro lado, una parte del

hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos contenidos en la materia prima permanece en el producto de reacción y, de forma similar al etilbenceno, la cantidad de los mismos que se corresponde con el grado de eliminación de los mismos circula en el "ciclo de separación-isomerización", de tal manera que existe un límite superior del contenido preferido del hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en la materia prima desde el punto de vista económico. La mejora por la presente invención se obtiene cuando el contenido del hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en la materia prima es preferentemente de un 1,0% en peso a un 16% en peso, más preferentemente de un 3,0% en peso a un 16% en peso, mucho más preferentemente de un 10% en peso a un 16% en peso. La materia prima puede contener un único tipo de hidrocarburo alicíclico o puede contener una pluralidad de tipos de hidrocarburos alicíclicos.

[0035] Los hidrocarburos alicíclicos son cicloalcanos que son hidrocarburos saturados; cicloalquenos que son hidrocarburos insaturados y que contienen un enlace doble en el anillo; etcétera, y los efectos se obtienen para cualquiera de estos hidrocarburos alicíclicos. Especialmente, los efectos de la presente invención son grandes cuando existe un cicloalcano o cicloalcanos. El cicloalcano o los cicloalcanos incluyen monocicloalcanos que son hidrocarburos saturados monocíclicos, bicicloalcanos que son hidrocarburos saturados bicíclicos, etcétera, y los efectos se obtienen para cualquiera de estos cicloalcanos. Los efectos de la presente invención son máximos en los casos en los cuales existe un monocicloalcano o monocicloalcanos. Entre los monocicloalcanos, los efectos de la presente invención son destacados cuando la presente invención se aplica a una materia prima que contiene alquilmonocicloalcano o alquilmonocicloalcanos. Los ejemplos de los hidrocarburos alicíclicos incluyen monocicloalcanos tales como ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano, dimetilciclopentano, etilciclopentano, dimetilciclohexano, etilciclohexano, propilciclopentano, etilmetilciclopentano, trimetilciclohexano, propilciclohexano, etilmetilciclohexano, dietilciclopentano, metilpropilciclopentano y similares; bicicloalcanos tales como biciclo[2.1.1]hexano, biciclo[2.2.0]hexano, biciclo[3.1.0]hexano, biciclo[2.2.1]heptano, biciclo[3.1.1]heptano, biciclo[3.2.0]heptano, biciclo[4.1.0]heptano, biciclo[2.2.2]octano, biciclo[3.2.1]octano, biciclo[3.3.0]octano, biciclo[4.1.1]octano, biciclo[4.2.0]octano, biciclo[5.1.0]octano; cicloalquenos tales como ciclopenteno, ciclohexeno, metilciclopenteno, metilciclohexeno, dimetilciclopenteno, etilciclopenteno, dimetilciclohexeno, etilciclohexeno, propilciclopenteno, etilmetilciclopenteno, trimetilciclohexeno, propilciclohexeno, etilmetilciclohexeno, dietilciclopenteno, metilpropilciclopenteno; y similares. Los efectos de la presente invención son grandes cuando existen el monocicloalcano o monocicloalcanos y/o bicicloalcano o bicicloalcanos que se han descrito anteriormente y el monocicloalcano o los monocicloalcanos son más preferentes. En los casos en los cuales el hidrocarburo o los hidrocarburos alicíclicos son monocicloalcano o monocicloalcanos de alquilo tales como metilciclopentano, metilciclohexano, dimetilciclopentano, etilciclopentano, dimetilciclohexano, etilciclohexano, propilciclopentano, etilmetilciclopentano, trimetilciclohexano, propilciclohexano, etilmetilciclohexano, dietilciclopentano, metilpropilciclopentano y similares se puede obtener el efecto más destacado.

[0036] Las razones por las que la materia prima que contiene un hidrocarburo alicíclico acelera específicamente la velocidad de desactivación del catalizador, disminuye la tasa de conversión en p-xileno y aumenta la pérdida de xileno probablemente son las siguientes:

1) Aumento en la velocidad de desactivación del catalizador

[0037] Cuando los hidrocarburos alicíclicos se descomponen en un sitio de ácido sólido de zeolita se generan componentes de olefina y componentes de parafina. Ya que el número de átomos de hidrógeno por un átomo de carbono en hidrocarburos alicíclicos es menor que los componentes de parafina, se genera una mayor cantidad de componentes de olefina en la descomposición de los mismos que en la descomposición de componentes de parafina. Se piensa que a menos que los componentes de olefina se hidrogenen inmediatamente para convertirse en componentes de parafina, tiene lugar la reacción de polimerización de los mismos en los sitios de ácido sólido de zeolita y el polímero recubre los sitios de ácido sólido, aumentando de este modo la velocidad de desactivación del catalizador.

[0038] El componente de platino, que es un componente típico como un componente con actividad de hidrogenación, tiene actividades de hidrogenación extremadamente altas tanto de anillo aromático como de componentes de olefina. Por lo tanto, los catalizadores sobre soporte de platino tienen una característica de que cuando la presión parcial de hidrógeno se aumenta aumentando la presión de reacción, se desarrolla preferentemente hidrogenación de anillo aromático de tal manera que aumenta espectacularmente la pérdida de componentes aromáticos. Por otro lado, el componente de renio tiene una característica de que la actividad de hidrogenación de anillo aromático es baja y la actividad de hidrogenación hasta dar componentes de olefina es alta, aunque no tan alta como la del componente de platino.

[0039] Por lo tanto, se piensa que la velocidad de desactivación del catalizador causada por la existencia de los hidrocarburos alicíclicos es menor con un componente de platino que con un componente de renio. Sin embargo, el componente de renio tiene una característica de que la pérdida de componentes aromáticos es extremadamente pequeña debido a que la actividad de hidrogenación de anillo aromático es extremadamente baja.

2) Disminución en la tasa de conversión en *p*-xileno

[0040] Se piensa que los componentes de olefina se polimerizan en los sitios de ácido sólido para contaminar los sitios de ácido sólido, de tal manera que se inhibe la reacción de isomerización de xileno que tiene lugar en los mismos sitios de ácido sólido.

5

3) Aumento en la pérdida de xileno

[0041] Cuando los sitios de ácido sólido se recubren debido a la polimerización de olefinas y de este modo disminuye el número de sitios de ácido sólido eficaces, disminuye la actividad del catalizador. Por lo tanto, es necesario elevar la temperatura de reacción. Sin embargo, ya que la energía de activación de la reacción de transalquilación entre el benceno y xileno generados o la energía de activación de la reacción de desproporción entre las moléculas de xileno es mayor que la energía de activación de la reacción de isomerización de xileno, es más probable que tenga lugar la reacción de transalquilación o la reacción de desproporción que la reacción de isomerización cuando la temperatura de reacción es alta, de tal manera que se causa un aumento en la pérdida de xileno.

10

15

[0042] Especialmente, en la zeolita de MFI, los poros se forman con anillos de oxígeno de 10 miembros. El tamaño de poro es menor que en mordenita, en la cual los poros se forman con anillos de oxígeno de 12 miembros, y es más próximo al diámetro molecular mínimo de componentes de hidrocarburo aromático tales como xileno. Se piensa que con la deposición de polímero de olefina en la proximidad de los poros, el tamaño de poro de la zeolita de MFI se hace más y más pequeño y el benceno, tolueno y xileno (especialmente *p*-xileno), que probablemente entrarán en los poros, se someten a reacción de transalquilación en los poros, de tal manera que probablemente se genere el tolueno que tiene un menor diámetro molecular.

20

[0043] Debido a las anteriores razones, cuando se usa el catalizador sobre soporte de renio que está compuesto principalmente de zeolita de MFI y un óxido u óxidos inorgánicos, especialmente el aumento de la presión de reacción mejora la actividad de hidrogenación de renio, como resultado, el efecto de reducir la pérdida de xileno inhibiendo el recubrimiento de los sitios de ácido sólido debido a la polimerización de olefinas convirtiendo rápidamente la gran cantidad de componentes de olefina en componentes de parafina, componentes de olefina que se generan mediante la descomposición de hidrocarburos alicíclicos, es mayor que el efecto de acelerar la reacción de transalquilación aumentando la presión de reacción.

25

30

[0044] La materia prima usada en la presente invención contiene etilbenceno. Aunque el contenido de etilbenceno no está restringido, para mantener baja la concentración de etilbenceno después de la reacción, un mayor contenido de etilbenceno en la materia prima requiere una mayor tasa de conversión de etilbenceno, de tal manera que la temperatura de reacción es alta, la carga para el catalizador aumenta y también aumenta la pérdida de xileno. Es decir, cuanto mayor sea el contenido de etilbenceno en la materia prima, mayor es el efecto para reducir la pérdida de xileno mediante el procedimiento de conversión de etilbenceno según la presente invención. La presente invención es eficaz para la materia prima que contiene etilbenceno en una cantidad no inferior a un 8% en peso, más preferentemente no inferior a un 45% en peso. Por otro lado, si la concentración de etilbenceno en la materia prima es demasiado alta, la cantidad de xileno contenido en la materia prima es relativamente pequeña, de tal manera que la cantidad de xileno que se puede recuperar disminuye y se reduce la eficacia económica. La presente invención es eficaz cuando la materia prima usada contiene etilbenceno en una cantidad de no más de un 80% en peso.

35

40

[0045] La materia prima usada en la presente invención contiene adicionalmente xileno. El contenido de xileno no está restringido y habitualmente es de aproximadamente un 15% en peso a un 91% en peso. Ya que se generan isómeros de xileno con una proporción prescrita sometiendo el xileno a la etapa de isomerización, la proporción entre los isómeros de xileno en la materia prima no está restringida en absoluto. Habitualmente, el porcentaje de *p*-xileno basado en los isómeros de xileno contenidos en la materia prima es de aproximadamente el 0 a un 24% en peso, el porcentaje de *m*-xileno es de aproximadamente un 50 a un 75% por peso y el porcentaje de *o*-xileno es de aproximadamente un 25 a un 35% en peso. Por ejemplo, en el caso de la "gasolina de pirólisis", el porcentaje de *p*-xileno basado en los isómeros de xileno es aproximadamente un 23% en peso, el porcentaje de *m*-xileno es aproximadamente un 53% en peso y el porcentaje de *o*-xileno es aproximadamente un 26% en peso. En el caso de hidrocarburos aromáticos C8 de la etapa de separación de *p*-xileno que tienen una baja concentración de *p*-xileno, el porcentaje de *p*-xileno basado en los isómeros de xileno es aproximadamente un 0,5% en peso, el porcentaje de *m*-xileno es aproximadamente un 73,5% en peso y el porcentaje de *o*-xileno es aproximadamente un 26% en peso.

45

50

55

[0046] La materia prima usada en la presente invención puede contener un hidrocarburo o hidrocarburos alifáticos y/o hidrocarburo o hidrocarburo aromáticos C9. Los ejemplos de los hidrocarburos alifáticos incluyen *n*-octano, metilheptano, dimetilhexano, *n*-nonano, metiloctano, etilheptano y similares. Los ejemplos de los hidrocarburos aromáticos C9 incluyen *n*-propilbenceno, *iso*-propilbenceno, *o*-etilmetilbenceno, *m*-etilmetilbenceno, *p*-etilmetilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, indano, indeno y similares. El contenido total de estos componentes diferentes de los hidrocarburos alicíclicos, etilbenceno y xileno no está restringido y habitualmente es no más de un 30% en peso basándose en toda la materia prima.

60

[0047] La reacción de conversión de etilbenceno se lleva a cabo con una presión de reacción no inferior a 1,0 MPa-G. Si la presión de reacción es excesivamente alta tienen lugar preferentemente la reacción de desproporción, reacción de transalquilación e hidrogenación de anillo aromático. Por lo tanto, la presión de reacción es preferentemente de 1,3 MPa-G a 5,0 MPa-G, más preferentemente de 1,7 MPa-G a 3,0 MPa-G. El símbolo "-G" significa presión manométrica.

[0048] La reacción de conversión de etilbenceno en la presente invención se lleva a cabo en presencia de hidrógeno. El hidrógeno es indispensable para hidrogenar el etileno producido de forma secundaria durante la conversión de etilbenceno en benceno para desarrollar irreversiblemente la reacción de conversión de etilbenceno. Desde el punto de vista de la inhibición de la desactivación del catalizador es deseable añadir más hidrógeno, por otro lado, desde el punto de vista económico es deseable añadir menos hidrógeno. La proporción molar de hidrógeno a la materia prima (denominada en lo sucesivo en la presente memoria " H_2/HC ") puede ser de 3 mol/mol a 15 mol/mol. El intervalo de H_2/HC es preferentemente de 4 mol/mol a 12 mol/mol, más preferentemente de 5 mol/mol a 10 mol/mol. Los mejores efectos se obtienen cuando el H_2/HC es de 5 mol/mol a 9 mol/mol. El hidrógeno se suministra al sistema de reacción en forma de gas de hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno. Los ejemplos del gas que contiene hidrógeno incluyen el gas que contiene hidrógeno obtenido separando a una alta presión el gas obtenido en el procedimiento de reformado de nafta; el gas que contiene hidrógeno obtenido separando a una alta presión el gas obtenido en el craqueo térmico de nafta; el gas que contiene hidrógeno obtenido separando el dióxido de carbono del gas obtenido en el reformado con vapor; y el gas que contiene hidrógeno obtenido purificando altamente el gas que contiene hidrógeno que se ha descrito anteriormente mediante separación adsorbtiva.

[0049] La temperatura de reacción en la reacción de conversión de etilbenceno en la presente invención es habitualmente de 200 °C a 550 °C, preferentemente de 250 °C a 500 °C. La velocidad espacial horaria en peso (WHSV), que expresa el tiempo de contacto, es de $0,1 h^{-1}$ a $50 h^{-1}$, preferentemente de $0,5 h^{-1}$ a $20 h^{-1}$. En los casos en los cuales la tasa de conversión de etilbenceno objetivo está ajustada, fijando una de la temperatura de reacción y la velocidad espacial horaria en peso, la otra se determina como una consecuencia lógica. Siempre que la temperatura de reacción y la "WHSV" estén dentro de los intervalos que se han descrito anteriormente, se pueden seleccionar arbitrariamente.

[0050] La reacción se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento de lecho fijo, procedimiento de lecho móvil y procedimiento de lecho fluidizado. Entre estos procedimientos es especialmente preferente el procedimiento de lecho fijo debido a la facilidad de operación.

[0051] La zeolita empleada en el catalizador usado en la presente invención es zeolita de MFI. La zeolita de MFI se puede sintetizar, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 en las páginas 4-5 del documento JP 60-35284 B y el Ejemplo 1 en la página 7 del documento JP 46-10064B. Tal MFI en sí misma y el procedimiento de producción de la misma se conocen bien y también se describe un ejemplo del procedimiento de síntesis concretamente en los siguientes Ejemplos.

[0052] El rendimiento catalítico de la zeolita varía también dependiendo de la composición, especialmente de la proporción molar de sílice/óxido de aluminio (proporción molar de SiO_2/Al_2O_3) y del tamaño de la cristalita de la misma, incluso cuando la estructura de la zeolita sea la misma. La proporción molar de SiO_2/Al_2O_3 preferida en la zeolita de MFI es de 20 a 60, más preferentemente de 25 a 55. La proporción molar de SiO_2/Al_2O_3 se puede conseguir controlando la proporción de los componentes cuando se sintetiza la zeolita. Además, eliminando el aluminio que constituye la estructura de zeolita con una solución ácida acuosa tal como ácido clorhídrico o con un agente quelante de aluminio tal como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), la proporción molar de sílice/óxido de aluminio se puede aumentar. Por el contrario, tratando la zeolita con una solución acuosa de nitrato de aluminio, solución acuosa de aluminato sódico o similares se puede introducir aluminio en la estructura de zeolita para disminuir la proporción molar de sílice/óxido de aluminio de la zeolita para conseguir la proporción molar de sílice/óxido de aluminio preferida. La proporción molar de sílice/óxido de aluminio se puede determinar de forma sencilla mediante espectrometría de absorción atómica, procedimiento de difracción en rayos X fluorescente, espectrometría de ICP (plasma acoplado inductivamente) o similares.

[0053] Tal zeolita se selecciona apropiadamente y se utiliza para la formación del catalizador. Ya que las zeolitas sintéticas están generalmente en forma de polvo, es preferible moldear la zeolita. Los ejemplos de los procedimientos de moldeo incluyen procedimiento de moldeo por compresión, procedimiento de moldeo por laminado y procedimiento de extrusión. Entre estos procedimientos de moldeo se prefiere el procedimiento de extrusión. En el procedimiento de extrusión se añade un aglutinante o aglutinantes, tales como sol de óxido de aluminio, gel de óxido de aluminio, bentonita y/o caolín así como un tensioactivo o tensioactivos, tales como dodecibenceno sulfonato sódico, Span (marca comercial) y/o Tween (marca comercial) cuando se requieren como una ayuda o ayudas de moldeo y se amasa con el polvo. Cuando se requiera, se usa una máquina tal como una amasadora. La cantidad del aglutinante a añadir no está restringida y habitualmente es de 0 a 30 partes en peso, preferentemente de 10 a 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso del total de la zeolita y del óxido u óxidos inorgánicos.

[0054] Para aumentar la cantidad del metal soportado sobre el catalizador usado en la presente invención y para

promover la dispersión se añade un óxido u óxidos inorgánicos tales como óxido de aluminio o óxido de titanio cuando se moldea la zeolita. Entre los óxidos inorgánicos el óxido de aluminio es especialmente preferente. Como el óxido de aluminio se conocen boehmita, gel de boehmita, gibbsita, bayerita, nordstrandita, diásporo, gel de óxido de aluminio amorfo y similares. Se puede usar preferentemente cualquiera de estos óxidos de aluminio. La cantidad del óxido u óxidos inorgánicos a añadir no está restringida y habitualmente es aproximadamente de 10 a 700 partes en peso, de forma preferente aproximadamente de 100 a 400 partes en peso basándose en 100 partes en peso de la zeolita.

[0055] El producto amasado se extruye a través de un tamiz. Industrialmente se usa una extrusora. El producto amasado extruido a través de un tamiz está en forma de fideo. El tamaño del producto moldeado se determina por el tamaño de poro del tamiz. Preferentemente se emplea un tamaño de poro del tamiz de 0,2 a 2 mm de diámetro. El producto moldeado en forma de fideo extruido a través del tamiz puede tratarse preferentemente con un Marumelyzer (marca comercial) para redondear los bordes. El producto moldeado preparado así se seca preferentemente con de 50 °C a 250 °C. Después del secado, el producto moldeado se calcina preferentemente con de 250 °C a 600 °C, más preferentemente con de 350 °C a 600 °C.

[0056] El producto moldeado preparado así se somete después a tratamiento de intercambio iónico para dar acidez al sólido. Los ejemplos del procedimiento para dar acidez al sólido incluyen un procedimiento donde el producto moldeado se somete a tratamiento de intercambio iónico con un compuesto o compuestos que contienen ion amonio (por ejemplo, NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y similares) para introducir iones NH_4 en los sitios de intercambio iónico en la zeolita y después los iones NH_4 se intercambian con iones hidrógeno secando y calcinando la zeolita; y un procedimiento donde los iones hidrógeno se introducen directamente en los sitios de intercambio iónico de la zeolita tratando la zeolita con un compuesto o compuestos que contienen un ácido (por ejemplo, HCl , HNO_3 , H_3PO_4 y similares). Ya que el último procedimiento puede romper la estructura de la zeolita, se prefiere el primer procedimiento, es decir, la zeolita se trata preferentemente con un compuesto o compuestos que contienen ion amonio. Alternativamente se puede añadir acidez al sólido introduciendo iones de metal divalentes y/o trivalentes en los sitios de intercambio iónico de la zeolita. Los ejemplos del ion de metal divalente incluyen Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , que son metales alcalinotérreos. Los ejemplos del ion de metal trivalente incluyen iones de metales de tierras raras tales como Ce^{3+} , La^{3+} y similares. El procedimiento donde se introducen los iones de metal divalentes y/o trivalentes y el procedimiento donde se introducen iones amonio o se introducen directamente iones hidrógeno se puede emplear en combinación, y esta combinación puede ser más preferente en algunos casos. En la presente invención se prefieren combinaciones de ion amonio y un metal alcalinotérreo y es especialmente preferente la combinación de ion amonio y Ca^{2+} . El tratamiento de intercambio iónico se lleva a cabo mediante un procedimiento discontinuo o un procedimiento de flujo continuo donde el portador del catalizador compuesto principalmente de zeolita y el óxido u óxidos inorgánicos se trata con una solución que contiene los iones, habitualmente con una solución acuosa. Las concentraciones de ion amonio y Ca^{2+} en la solución acuosa no están restringidas y habitualmente son aproximadamente de 0,5 mol/l a 2,0 mol/l y aproximadamente de 0,08 mol/l a 0,40 mol/l, respectivamente. La temperatura de tratamiento está habitualmente entre temperatura ambiente y 100 °C.

[0057] Después del tratamiento de intercambio iónico se soporta renio como el metal con actividad de hidrogenación. El papel del metal con actividad de hidrogenación es hidrogenizar rápidamente el grupo etilo generado del etilbenceno en la materia prima mediante desalquilación y los hidrocarburos aromáticos descompuestos en presencia de hidrógeno, a fin de acelerar las reacciones de desalquilación y descomposición, inhibiendo de este modo la generación de oligómeros que contaminan el catalizador. Si la cantidad del metal con actividad de hidrogenación soportado es grande tiene lugar la hidrogenación de anillo aromático, lo que no es preferente. Por otro lado, si la cantidad del metal con actividad de hidrogenación soportado es demasiado pequeña, la capacidad de hidrogenación en la reacción de desetilación y la reacción de descomposición de los hidrocarburos no aromáticos es insuficiente, de tal manera que la actividad catalítica es baja.

[0058] En la reacción de conversión de etilbenceno en la presente invención se usa un catalizador que lleva renio como el metal con actividad de hidrogenación. La cantidad preferente de renio a soportar es del 0,05% en peso al 2% en peso, más preferentemente del 0,1% al 1% en peso.

[0059] El soporte del renio se lleva a cabo habitualmente sumergiendo el catalizador en una solución acuosa de un compuesto de renio. Como la solución acuosa se puede emplear, por ejemplo, solución acuosa de ácido perrénico, solución acuosa de perrenato de amonio o similares.

[0060] El catalizador preparado así se seca preferentemente con de 50 °C a 200 °C durante no menos de 30 minutos y preferentemente se calcina con de 350 °C a 600 °C durante no menos de 30 minutos antes del uso.

[0061] Aunque el catalizador usado en la presente invención es, como se ha mencionado anteriormente, un catalizador compuesto principalmente de zeolita de MFI y un óxido u óxidos inorgánicos y renio de soporte, puede contener una zeolita diferente de la zeolita de MFI y/o un metal con actividad de hidrogenación diferente del renio en una cantidad que no afecte adversamente a la presente invención, es decir, en una cantidad a la cual se obtienen los efectos de la presente invención. La expresión "compuesto principalmente de zeolita de MFI y un óxido u óxidos inorgánicos" significa en la presente memoria que el contenido total de la zeolita de MFI y el óxido u óxidos

inorgánicos es mayor del 50% en peso basándose en el peso del catalizador. El contenido total de la zeolita de MFI y el óxido u óxidos inorgánicos es preferentemente no inferior a un 80% en peso, más preferentemente no inferior a un 90% en peso, aún más preferentemente, la parte del catalizador diferente de renio consiste esencialmente en zeolita de MFI y el óxido u óxidos inorgánicos.

5 [0062] Ahora se describen procedimientos de producción de *p*-xileno usando el procedimiento de la presente invención.

10 [0063] La Figura 1 muestra un ejemplo preferente del flujo de la producción de *p*-xileno, donde se usa una mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 en solitario que contiene etilbenceno y un hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en una gran cantidad. La mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 indicada por la corriente 5 se une a los hidrocarburos aromáticos C8 que tienen una baja concentración de *p*-xileno indicados por la corriente 6 de una etapa de separación de *p*-xileno 2 y se transfiere a una etapa de isomerización de xileno 3 que contiene un catalizador de hidrogenación-desalquilación, donde se isomerizan a una concentración de *p*-xileno próxima a la de la composición en equilibrio termodinámico y, simultáneamente, el etilbenceno en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 y el etilbenceno en el líquido de la etapa de separación de *p*-xileno 2 indicada por la corriente 6 se desetilan para convertirse principalmente en benceno. A la etapa de isomerización de xileno 3 se suministra también hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno a través de un conducto indicado por la corriente 7. El producto de reacción se suministra a una etapa de separación de componentes de bajo punto de ebullición 4 a través de una corriente 8 y después de separar hidrocarburos de C7 o menos tal como benceno a través de un conducto indicado por la corriente 9 se suministra a una etapa de separación de componentes de alto punto de ebullición 1 a través de una corriente 10. Después de separar los hidrocarburos aromáticos C8 suministrada a la etapa de separación de *p*-xileno es alta y la concentración de etilbenceno es baja, de tal manera que también se puede disminuir la carga en la etapa de separación de *p*-xileno, lo que conduce a un aumento en la producción de *p*-xileno.

35 [0064] La Figura 2 muestra un ejemplo preferente del flujo de la producción de *p*-xileno, donde se usan tanto una mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 que contiene etilbenceno y un hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en una gran cantidad como una mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 que contiene etilbenceno y un hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos una pequeña cantidad. La mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 que contiene una gran cantidad de etilbenceno indicada por la corriente 14 se une a hidrocarburos aromáticos C8 que tienen una baja concentración de *p*-xileno indicados por la corriente 15 de una etapa de separación de *p*-xileno 2 y se transfieren a una etapa de isomerización de xileno 3 que contiene un catalizador de hidrogenación-desalquilación, donde se isomerizan a una concentración de *p*-xileno próxima a la de la composición en equilibrio termodinámico y, simultáneamente, el etilbenceno en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 y el etilbenceno en el líquido de la etapa de separación de *p*-xileno 2 indicada por la corriente 15 se desetilan para convertirse principalmente en benceno. A la etapa de isomerización de xileno 3, también se suministra hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno a través de un conducto indicado por la corriente 16. El producto de reacción se suministra a una etapa de separación de componentes de bajo punto de ebullición 4 a través de una corriente 17 y, después de separar los hidrocarburos de C7 o menos tales como benceno a través de un conducto indicado por la corriente 18, se suministra a una etapa de separación de componentes de alto punto de ebullición 1 a través de una corriente 19. Por otro lado, la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 que contiene etilbenceno y un hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en una pequeña cantidad se suministra a la etapa de separación de componentes de alto punto de ebullición 1 a través de una corriente 20. Después de la separación de los hidrocarburos aromáticos C8 principalmente de C9 o más en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 indicada por la corriente 19 y la corriente 20 a través de un conducto indicado por la corriente 22, el producto de reacción se transfiere a la etapa de separación de *p*-xileno 2 a través de una corriente 21, donde el producto *p*-xileno se separa a través de una corriente 23. Cuando se usa este procedimiento de producción, empleando en el procedimiento de la presente invención en la etapa de isomerización de xileno, ya que la materia prima que contiene un hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos, etilbenceno y xileno se suministra a la etapa de separación de *p*-xileno después de disminuir el etilbenceno en la etapa de isomerización de xileno mientras que se suprime el aumento de la pérdida de xileno, la concentración de *p*-xileno contenido en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 suministrada a la etapa de separación de *p*-xileno es alta y la concentración de etilbenceno es baja, de tal manera que también se puede disminuir la carga en la etapa de separación de *p*-xileno, lo que conduce a un aumento en la producción de *p*-xileno.

65 [0065] La Figura 3 muestra un ejemplo preferente del flujo de la producción de *p*-xileno, donde una mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 que contiene etilbenceno y un hidrocarburo o hidrocarburos aromáticos en una gran cantidad se suministra al "ciclo de separación-isomerización" después de convertir la mayor parte del etilbenceno contenido en la misma. La mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 se suministra a una etapa de desalquilación 24 de etilbenceno a través de un conducto de suministro indicado por la corriente 25, donde el etilbenceno contenido en

la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 se desetila para convertirse principalmente en benceno. A la etapa de desalquilación 24 de etilbenceno se suministra también hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno a través de un conducto indicado por la corriente 26. El producto de reacción obtenido se transfiere a una etapa de separación de componentes de bajo punto de ebullición 4 a través de un conducto indicado por la corriente 27 junto con la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 que contiene productos secundarios de la etapa de isomerización de xileno a través de un conducto indicado por la corriente 28. Los hidrocarburos de C7 o menos tales como benceno se separan a través de una corriente 29. La mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 de la que se separaron los componentes de bajo punto de ebullición se transfiere a una etapa de separación de componentes de alto punto de ebullición 1 a través de una corriente 30 y los componentes de alto punto de ebullición se eliminan a través de un conducto indicado por la corriente 32. La mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 de la que se eliminaron los componentes de alto punto de ebullición se transfiere a una etapa de separación de *p*-xileno 2 a través de un conducto indicado por la corriente 31 y el *p*-xileno se separa y se recupera a través de un conducto indicado por una corriente 33. Los hidrocarburos aromáticos C8 que tienen una baja concentración de *p*-xileno se transfieren a una etapa de isomerización de xileno 3 a través de un conducto indicado por la corriente 34, donde se isomerizan hasta una concentración de *p*-xileno próxima a la de la composición en equilibrio termodinámico. A la etapa de isomerización de xileno se suministra también hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno a través de un conducto indicado por la corriente 35. La mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 que contiene productos secundarios, de la etapa de isomerización de xileno, se transfiere a una etapa de separación de componentes de bajo punto de ebullición 4 a través de un conducto indicado por la corriente 28, los componentes de bajo punto de ebullición tales como benceno y tolueno producidos de forma secundaria en la etapa de isomerización de xileno se separan y se eliminan a través de un conducto indicado por una corriente 29 y la corriente de reciclaje que contiene componentes de alto punto de ebullición y que tiene una alta concentración de *p*-xileno se transfiere a la etapa de separación de componentes de alto punto de ebullición 1 a través de un conducto indicado por una corriente 30.

[0066] En la presente invención, el contenido de los hidrocarburos alicíclicos en la materia prima significa el contenido en la materia prima suministrada a la etapa de isomerización de xileno 3 y la etapa de desalquilación 24 de etilbenceno mostrados en las Figuras 1 a 3 que se han descrito anteriormente.

[0067] Cuando se usa este procedimiento de producción, empleando el procedimiento de la presente invención en la etapa de desalquilación de etilbenceno, la materia prima que contiene un hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos, etilbenceno y xileno se suministra al "ciclo de separación-isomerización" después de disminuir el etilbenceno en la etapa de desalquilación de etilbenceno mientras que se suprime el aumento en la pérdida de xileno. De este modo, ya que la concentración del *p*-xileno contenido en la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 a suministrar a la etapa de separación de *p*-xileno aumenta y disminuye la concentración de etilbenceno, la carga en la etapa de separación de *p*-xileno también se puede disminuir, lo que conduce al aumento en la producción de *p*-xileno. Además, ya que la concentración de etilbenceno en el "ciclo de separación-isomerización" disminuye y la pérdida de xileno debido a la reacción entre etilbenceno y xileno en la etapa de isomerización de xileno se puede disminuir, se puede mejorar el consumo por unidad de material en crudo de *p*-xileno.

[0068] La presente invención se describirá ahora con más detalle mediante ejemplos de la misma.

Ejemplos

(Síntesis de Zeolita de MFI)

[0069] En 529 g de agua se disolvieron 40,9 g de solución acuosa de hidróxido sódico (contenido de NaOH: 48,6% en peso, contenido de H₂O: 51,4% en peso, Mitsuwaka Pure Chemicals Research Institute) y 15,7 g de ácido tartárico (contenido de ácido tartárico: 99,7% en peso, contenido de H₂O: 0,3% en peso, CaHC CO., LTD.). A esta solución se añadieron 12,83 g de solución de aluminato sódico (contenido de Al₂O₃: 18,9% en peso, contenido de NaOH: 25,4% en peso, contenido de H₂O: 55,7% en peso, Daiso Co., Ltd.) y la mezcla se preparó para ser una solución uniforme. A esta solución se añadieron lentamente 95,2 g de ácido silícico hidratado (contenido de SiO₂: 90,4% en peso, contenido de NaOH: 0,22% en peso, contenido de Al₂O₃: 0,26% en peso, contenido de H₂O: 9,12% en peso, Nipseal VN-3, Nihon Silica Co., Ltd.) con agitación para preparar una mezcla de reacción acuosa en forma de suspensión uniforme. La proporción de la composición (proporción molar) de esta mezcla de reacción fue la siguiente:

SiO₂/Al₂O₃: 55

OH-/SiO₂: 0,26

A/Al₂O₃: 4,0 (A: sal de ácido tartárico)

H₂O/SiO₂: 22

[0070] La mezcla de reacción se puso en un autoclave de 1000 ml y el autoclave se selló, seguido de dejar la reacción a 160° durante 72 horas con agitación a 800 rpm. Después de la reacción, el lavado del producto de

reacción con agua destilada y filtración posterior se repitió cinco veces y el producto resultante se secó durante una noche a aproximadamente 120 °C para obtener zeolita de MFI.

5 **[0071]** La observación de esta zeolita con MEB-EC mostró que el tamaño promedio de cristalita era tal que el eje más largo tenía 1,8 µm y el eje más corto tenía 1,3 µm. El análisis de difracción en rayos X fluorescente de esta zeolita mostró que la proporción molar de SiO₂/Al₂O₃ de la misma era 43.

(Producción del Catalizador A)

10 **[0072]** A la zeolita de MFI sintetizada así en una cantidad de 11 g en términos del nivel de sequedad absoluta (calculado a partir de la pérdida de ignición después de la calcinación a 500 °C durante 20 minutos) se añadió óxido de aluminio hidratado (producido por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) que tenía estructura de pseudoboehmita en una cantidad de 29 g en términos del nivel de sequedad absoluta y 60 g de sol de óxido de aluminio (contenido de Al₂O₃: 10% en peso, producido por Nissan Chemical Industries, Ltd.) y la mezcla se mezcló suficientemente, seguido de secado de la mezcla en una secadora a 120 °C hasta que la mezcla se convirtió en una forma de arcilla. La mezcla amasada obtenida se extruyó a través de un tamiz que tenía un diámetro de poro de 1,6 mm. El producto moldeado extruido se secó durante una noche a 120 °C. Después de esto, la temperatura se elevó lentamente de 350 °C a 500 °C y el producto se calcinó a 500 °C durante 2 horas. Veinte gramos de este producto moldeado se pusieron en una solución acuosa que contenía 2,2 g de cloruro de amonio (Sigma-Aldrich) y 1,3 g de cloruro cálcico dihidrato (CaHCl Co., Ltd.) en 60 g de agua destilada y la mezcla resultante se trató a 80 °C durante 1 hora con agitación ocasional. Después de esto se eliminó la solución acuosa y el lavado del producto de reacción con agua destilada y filtración posterior se repitió 5 veces. El producto resultante se sumergió en 30 ml de una solución acuosa de ácido perrénico que contenía 120 mg de renio en términos de Re a temperatura ambiente y la mezcla resultante se dejó reposar durante 2 horas mientras que se agitaba la mezcla cada 30 minutos. Después de esto, el producto se drenó y se secó durante una noche a 120 °C, seguido del tratamiento del producto resultante en un flujo de gas de sulfuro de hidrógeno que tenía una concentración de 17 mmol a 280 °C durante 2 horas. Después de esto, el producto se calcinó al aire a 540 °C durante 2 horas. El catalizador obtenido se denomina en lo sucesivo en la presente memoria para abreviar "Catalizador A". El contenido de calcio y el contenido de sodio en el catalizador medidos mediante espectrometría de absorción atómica fueron respectivamente del 0,17% en peso en términos de Ca y del 0,3% en peso en términos de Na. La cantidad de renio soportado sobre el catalizador, medido mediante espectrometría de IPC, fue del 0,5% en peso en términos de metal Re.

(Producción de Catalizador B)

35 **[0073]** El Catalizador B se produjo del mismo modo que el Catalizador A excepto porque la solución acuosa de ácido perrénico contenía 80 mg de renio en términos de Re (Kisan Kinzoku Chemicals Co., Ltd). El contenido de calcio y el contenido de sodio en el catalizador medidos mediante espectrometría de absorción atómica fueron respectivamente del 0,17% en peso en términos de Ca y del 0,3% en peso en términos de Na. La cantidad de renio soportado sobre el catalizador, medido mediante espectrometría de IPC, fue del 0,3% en peso en términos de metal Re.

40

Ejemplo 1

45 **[0074]** El Catalizador A que se ha descrito anteriormente se cargó en el reactor y se llevó a cabo un ensayo de reacción. La composición de la materia prima, las condiciones de reacción y los resultados de ensayo se muestran en la siguiente Tabla 1. El análisis de la composición de la materia prima y los productos de reacción se llevó a cabo usando 3 equipamientos de cromatografía de gases con un detector de ionización de llama.

[0075]

50 (1) Componentes de gas (componentes de metano a *n*-butano en gas):

Rellenos de Columna: Unipak S (marca comercial), malla de 100-150

Columna: hecha de acero inoxidable; longitud: 4 m; diámetro interno: 3 mm

55 N₂: 1,65 kg/cm²-G

Temperatura: 80 °C

60 (2) Componentes líquidos con menores puntos de ebullición que el del benceno (de metano a *n*-butano disueltos en el líquido y de 2-metil-butano a benceno que son componentes líquidos):

Fase líquida: polietilenglicol 20 M al 25%

Soporte: "Shimalite" malla de 60-80

65

Columna: hecha de acero inoxidable; longitud: 12 m; diámetro interno: 3 mm

ES 2 389 046 T3

N₂: 2,25 kg/cm²-G

Temperatura: de 68 °C a 180 °C a una velocidad de elevación de 2 °C/min

5 (2) Componentes líquidos con mayores puntos de ebullición que el del benceno (de benceno a componentes de fracción pesada)

(3)

capilar de sílice fundida Spelco wax: longitud: 60 m; diámetro interno: 0,32 mm; espesor de película: 0,5 µm

10 Velocidad lineal de He: 23 cm/s.

Temperatura: de 67 °C a 80 °C a una velocidad de elevación de 1 °C/min y de 80 °C a 200 °C a una velocidad de elevación de 2 °C/min.

15 **[0076]** [Tabla 1]

Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 2	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Condiciones de reacción									
Temperatura	405	412	405	413	396	387	381	379	376
Presión	1,81	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	1,30	1,71	1,71
H ₂ /HC	3,0	3,0	2,9	3,0	3,0	3,0	6,0	5,8	3,1
WHSV	3,5	3,5	3,7	3,5	3,5	3,5	1,8	1,8	1,7
Materias primas									
% en peso									
Ciclohexano	15,8	15,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<i>n</i> -octano	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	14,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Dimetilciclohexano	< 0,1	< 0,1	14,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3,8	3,6	3,6
Etilciclohexano	< 0,1	< 0,1	< 0,1	15,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Hidrocarburos C8 + no aromáticos	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1
Tolueno	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Etilbenceno	48,9	48,9	49,4	49,3	58,1	49,5	55,6	55,8	55,8
<i>p</i> -xileno	7,5	7,5	7,6	7,6	9,0	7,6	8,7	8,7	8,7
<i>m</i> -xileno	18,4	18,4	18,6	18,6	21,8	18,6	21,1	21,1	21,1
<i>o</i> -xileno	9,1	9,1	9,2	9,2	10,8	9,2	10,5	10,5	10,5
Hidrocarburos C9 + aromáticos	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Composición de solución de reacción									
% en peso									
hidrocarburos no aromáticos C5	21,4	22,5	16,7	24,3	16,0	25,6	15,4	15,2	14,5
Ciclohexano	2,5	3,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<i>n</i> -octano	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Dimetilciclohexano	< 0,1	< 0,1	8,7	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,7	1,2	1,1
Etilciclohexano	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Hidrocarburos C8 + no aromáticos	0,1	0,1	0,4	0,1	< 0,1	< 0,1	0,6	0,8	0,8
Benceno	31,0	29,6	30,6	28,5	39,5	32,9	37,3	38,1	38,4
Tolueno	7,5	7,2	9,0	9,3	2,7	3,5	4,3	3,9	4,6
Etilbenceno	3,4	3,8	2,4	3,3	2,9	4,1	3,0	2,7	2,5
<i>p</i> -xileno	7,5	7,3	7,0	7,1	9,1	7,8	8,6	8,8	8,9
<i>m</i> -xileno	17,0	16,6	16,0	16,1	20,5	17,7	19,8	20,1	19,9
<i>o</i> -xileno	7,4	7,3	7,0	7,1	8,8	7,5	8,2	8,3	8,4
Hidrocarburos C9 + aromáticos	2,2	2,6	-	3,0	0,5	0,6	1,1	0,9	0,9

Selectividad de BZ	% en moles	93,5	90,2	89,3	85,2	98,4	99,6	97,3	98,5	98,7
Grado de conversión en PX	% en peso	23,5	23,4	23,3	23,4	23,7	23,6	23,5	23,7	23,9
Grado de conversión de EB	% en peso	93	92	95	93	95	92	95	95	95
Pérdida de XY	% en peso	8,1	10,1	14,7	13,7	6,5	5,5	8,1	6,7	7,0
Grado de conversión de hidrocarburos C6 + no aromáticos	% en peso	83,5	80,6	38,8	91,3	-	97,6	41,1	47,8	49,3

[0077] [Ecuación 1]

Ecuación 1

$$\text{Selectividad de Bz} = \frac{(\text{Cantidad de sustancia de benceno contenido en la solución de reacción [mol/h]} - (\text{Cantidad de sustancia de benceno contenido en materias primas [mol/h]})}{(\text{Cantidad de sustancia de etilbenceno contenido en materias primas [mol/h]} - (\text{Cantidad de sustancia de etilbenceno contenido en la solución de reacción [mol/h]})} \times 100$$

$$\text{Grado de conversión en PX} = \frac{\text{Peso de } p\text{-xileno contenido en la solución de reacción [g/h]}}{\text{Peso de isómeros de xilenos contenidos en la solución de reacción [g/h]}} \times 100$$

$$\text{rudo de conversión de EB} = \frac{(\text{Peso de etilbenceno contenido en materias primas [g/h]} - (\text{Peso de etilbenceno contenido en la solución de reacción [g/h]})}{\text{Peso de etilbenceno contenido en materias primas [g/h]}} \times 100$$

$$\text{Pérdida de XY} = \frac{(\text{Peso de isómeros de xileno contenidos en materias primas [g/h]} - (\text{Peso de isómeros de xileno contenidos en la solución de reacción [g/h]})}{\text{Peso de isómeros de xileno contenidos en materias primas [g/h]}} \times 100$$

BZ: benceno, PX: *p*-xileno, EB: etilbenceno, XY: xileno

5

Ejemplos 2 a 4, Ejemplos Comparativos 1 a 3, Ejemplos de Referencia 1 y 2

[0078] Las reacciones se llevaron a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto porque las composiciones de la materia prima y las condiciones de reacción fueron como se muestra en la Tabla 1. Los resultados de ensayo se muestran en la Tabla 1 que se ha descrito anteriormente.

[0079] El Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 muestran los resultados de las reacciones en las cuales una materia prima que contenía el 15,8% en peso de ciclohexano, que es un hidrocarburo alicíclico, se sometió a la reacción en las mismas condiciones excepto porque la presión de reacción era 1,8 MPa-G y 0,9 MPa-G, respectivamente y la temperatura de reacción se ajustó a fin de conseguir sustancialmente la misma tasa de conversión de etilbenceno. Se puede ver a partir de los resultados que aumentando la presión de reacción de 0,9 MPa-G a 1,8 MPa-G, la pérdida de xileno se redujo en aproximadamente el 20% en peso, la selectividad de benceno mejoró en el 3,3% en moles y la tasa de conversión en *p*-xileno mejoró en el 0,1% en peso.

[0080] En los Ejemplos Comparativos 2 y 3, las reacciones se realizaron en las mismas condiciones que en el Ejemplo Comparativo 1 excepto porque los hidrocarburos alicíclicos añadidos a la materia prima fueron dimetilciclohexano y etilciclohexano, respectivamente. Aunque la influencia varía dependiendo del tipo del hidrocarburo alicíclico añadido, en cualquier caso, cuando la presión de reacción fue 0,9 MPa-G, la pérdida de xileno y la selectividad de benceno estaban en gran medida afectadas. También se puede ver que en los casos en los cuales la materia prima contiene dimetilciclohexano o etilciclohexano, que son alquilcicloalcanos, el aumento en la pérdida de xileno es destacado.

[0081] Los Ejemplos de Referencia 1 y 2 muestran los resultados de las reacciones en las cuales una materia prima a la que no se añadió ni un hidrocarburo alicíclico ni un hidrocarburo alifático se hizo reaccionar y el resultado en el cual una materia prima a la que se añadió *n*-octano, que es un hidrocarburo alifático, en una cantidad del 15% en peso en lugar del hidrocarburo alicíclico se hizo reaccionar, respectivamente. Con la materia prima a la que se añadió solamente el hidrocarburo alicíclico, la pérdida de xileno y la selectividad de benceno fueron sustancialmente las mismas que las obtenidas cuando una materia prima a la que no se añadió ni un hidrocarburo alicíclico ni un hidrocarburo alifático. Así, se puede ver que el aumento en la pérdida de xileno y la disminución en la selectividad de benceno son fenómenos específicos para los casos en los cuales la materia prima contiene un hidrocarburo alicíclico y que incluso si se añade un hidrocarburo alifático no tiene lugar un aumento en la pérdida de xileno o una disminución en la selectividad de benceno.

[0082] Los Ejemplos 2 y 3 muestran los resultados de las reacciones en las cuales una materia prima que contenía aproximadamente el 4% en peso de dimetilciclohexano, que es un hidrocarburo alicíclico, se sometió a la reacción en las mismas condiciones excepto porque la presión de reacción fue 1,3 MPa-G y 1,7 MPa-G, respectivamente, y la temperatura de reacción se ajustó a fin de conseguir sustancialmente la misma tasa de conversión de etilbenceno. A partir de la comparación de estos resultados se puede observar que cuanto mayor es la presión de reacción, mejor

es la pérdida de xileno, la selectividad de benceno y la tasa de conversión en *p*-xileno.

5 [0083] El ejemplo 4 muestra los resultados de la reacción realizada en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2 excepto porque H₂/HC fue 3,1 mol/mol y la temperatura de reacción se ajustó a fin de conseguir sustancialmente la misma tasa de conversión de etilbenceno. A partir de la comparación entre los Ejemplos 2 y 4 se puede ver que manteniendo la presión de reacción a no menos de 1,0 MPa-G, las influencias por la disminución en H₂/HC sobre la pérdida de xileno y la selectividad de benceno eran pequeñas.

10 Ejemplo 5

[0084] La reacción se continuó manteniendo las condiciones empleadas en el Ejemplo 4 y se examinó la relación entre el tiempo de reacción y la tasa de conversión de etilbenceno. Los resultados se muestran en la Figura 5. La velocidad de desactivación basada en la tasa de conversión de etilbenceno fue del 0,25% en peso por día.

15 Ejemplo 6

[0085] La reacción se continuó manteniendo las condiciones empleadas en el Ejemplo 2 y se examinó la relación entre el tiempo de reacción y la tasa de conversión de etilbenceno. Los resultados se muestran en la Figura 5. La velocidad de desactivación basada en la tasa de conversión de etilbenceno fue del 0,03% en peso por día.

20 Ejemplo 7

[0086] La reacción se continuó manteniendo las condiciones empleadas en el Ejemplo 3 y se examinó la relación entre el tiempo de reacción y la tasa de conversión de etilbenceno. Los resultados se muestran en la Figura 5. La velocidad de desactivación basada en la tasa de conversión de etilbenceno fue del 0,07% en peso por día.

Ejemplo Comparativo 4

30 [0087] La reacción se continuó manteniendo las condiciones empleadas en el Ejemplo Comparativo 3 y se examinó la relación entre el tiempo de reacción y la tasa de conversión de etilbenceno. Los resultados se muestran en la Figura 5. La velocidad de desactivación basada en la tasa de conversión de etilbenceno fue del 4,0% en peso por día.

Ejemplo de Referencia 3

35 [0088] La reacción se continuó manteniendo las mismas condiciones que en el Ejemplo de Referencia 1 excepto porque la temperatura de reacción fue 403 °C y se examinó la relación entre el tiempo de reacción y la tasa de conversión de etilbenceno. Los resultados se muestran en la Figura 5. La velocidad de desactivación basada en la tasa de conversión de etilbenceno fue del 0,01% en peso por día.

40 [0089] El Ejemplo 6 muestra el resultado de la reacción en la cual la presión de reacción fue 1,3 MPa-G, los Ejemplos 5 y 7 muestran los resultados de la reacción en la cual la presión de reacción fue 1,7 MPa-G y el Ejemplo Comparativo 4 muestra el resultado de la reacción en la cual la presión de reacción fue 0,9 MPa-G. El Ejemplo de Referencia 3 muestra el resultado de la reacción en la cual una materia prima que no contenía ningún hidrocarburo alicíclico se sometió a la reacción y la presión de reacción fue 0,9 MPa-G. De la comparación entre los Ejemplos 5, 6 y 7 y el Ejemplo Comparativo 4 se puede ver que cuando la presión de reacción no era inferior a 1,0 MPa-G, la velocidad de desactivación de la tasa de conversión de etilbenceno se puede disminuir. De la comparación entre los Ejemplos 6 y 7 y el Ejemplo de Referencia 3 se puede ver que cuando la presión de reacción no era inferior a 1,0 MPa-G y la H₂/HC era alta, la velocidad de desactivación se puede reducir adicionalmente en gran medida al nivel el que no está contenido en ningún hidrocarburo alicíclico.

Ejemplo 8, Ejemplo Comparativo 5, Ejemplos de Referencia 4 y 5

55 [0090] Se realizaron reacciones del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto porque las composiciones de la materia prima y las condiciones de reacción se cambiaron como se muestra en la Tabla 2 y porque se usó el Catalizador B. Los resultados de ensayo se muestran en la Tabla 2.

[0091] [Tabla 2]

Tabla 2					
	Unidad	Ejemplo 8	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo de Referencia 4	Ejemplo de Referencia 5
Condiciones de reacción					
Temperatura	°C	369	370	369	370
Presión	MPa-G	1,00	0,65	1,00	0,65
H ₂ /HC	mol/mol	3,1	3,1	3,1	3,1
WHSV	1/h	5,0	5,0	5,1	5,0
Materias primas % en peso					
Ciclohexano		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<i>n</i> -octano		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Dimetilciclohexano		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Etilciclohexano		1,0	1,0	< 0,1	< 0,1
Hidrocarburos C8 + no aromáticos		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Tolueno		0,3	0,3	0,3	0,3
Etilbenceno		8,3	8,3	8,4	8,4
<i>p</i> -xileno		0,7	0,7	0,7	0,7
<i>m</i> -xileno		66,0	66,0	66,8	66,8
<i>o</i> -xileno		23,4	23,4	23,7	23,7
hidrocarburos C9+aromáticos		0,2	0,2	0,2	0,2
Composición de la solución de reacción % en peso					
Hidrocarburos no aromáticos C5		2,0	2,0	1,8	1,7
Ciclohexano		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<i>n</i> -octano		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Dimetilciclohexano		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Etilciclohexano		0,6	0,6	< 0,1	< 0,1
Hidrocarburos C8 + no aromáticos		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Benceno		3,7	3,5	3,8	3,9
Tolueno		1,6	1,7	1,1	1,1
Etilbenceno		3,0	3,0	3,0	2,9
<i>p</i> -xileno		20,6	20,5	21,0	20,9
<i>m</i> -xileno		47,4	47,5	48,1	48,2
<i>o</i> -xileno		20,5	20,5	20,7	20,8
Hidrocarburos C9 + aromáticos		0,6	0,7	0,5	0,5
Selectividad de BZ	% en moles	95,1	89,6	96,7	97,3
Grado de conversión en PX	% en peso	23,3	23,1	23,4	23,3
Grado de conversión de EB	% en peso	63	63	64	65
Pérdida de XY	% en peso	1,8	2,0	1,6	1,4
Grado de conversión de hidrocarburos C6+aromáticos	% en peso	41,2	39,3	-	-

[0092] Los Ejemplos de Referencia 4 y 5 muestran los resultados de las reacciones en las cuales una materia prima que no contenía ningún hidrocarburo alicíclico se hizo reaccionar con las presiones de reacción de 1,0 MPa-G y 0,65 MPa-G, respectivamente, a la misma temperatura. De la comparación de estos resultados se puede ver que con una materia prima a la que no se añadió ningún hidrocarburo alicíclico, disminuyendo la presión de reacción, la pérdida de xileno disminuye y aumenta la selectividad de benceno. El Ejemplo 8 y el Ejemplo Comparativo 5 muestran los resultados de las reacciones en las cuales se hizo reaccionar una materia prima a la que se añadió etilciclohexano, que es un hidrocarburo alifático, en una cantidad del 1,0% en peso con presiones de reacción de 1,0 MPa-G y 0,65 MPa-G, respectivamente, a la misma temperatura. Con la materia prima que contenía un hidrocarburo alicíclico, sorprendentemente, al contrario que los casos en los cuales no se añadió ningún hidrocarburo alicíclico a la materia prima, aumentando la presión de reacción se puede promover la selectividad de benceno y se puede disminuir la pérdida de xileno.

15

Aplicabilidad Industrial

[0093] Ya que la presente invención proporciona un procedimiento para producir *p*-xileno a partir de una mezcla de hidrocarburos aromáticos C8, por el que la pérdida de xileno es pequeña, se puede reducir la velocidad de

desactivación del catalizador y se puede conseguir una alta tasa de conversión en *p*-xileno así como un procedimiento para convertir etilbenceno para el mismo, la presente invención es útil en el campo de la producción de *p*-xileno.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para convertir etilbenceno, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto una materia prima que contiene un hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en una cantidad no inferior al 1,0% en peso, etilbenceno y xileno con hidrógeno en presencia de un catalizador para convertir etilbenceno en benceno, de tal manera que la cantidad de benceno generado con respecto a la cantidad de etilbenceno convertido no sea inferior a un 80% en moles, donde dicho catalizador está compuesto de zeolita de MFI y un óxido u óxidos inorgánicos en una cantidad total de más del 50% en peso basándose en el peso del catalizador y dicho catalizador soporta renio y donde dicha conversión se realiza a una presión de reacción no inferior a 1,0 MPa-G.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la proporción de dicho hidrógeno respecto a dicha materia prima no es inferior a 3 moles por 1 mol de dicha materia prima.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, donde dicha proporción de dicho hidrógeno respecto a dicha materia prima no es inferior a 15 moles por 1 mol de dicha materia prima.
- 15 4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el contenido de dicho hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en dicha materia prima no es inferior a un 3,0% en peso.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el contenido de dicho hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en dicha materia prima no es superior a un 16% en peso.
- 20 6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde dicha presión de reacción es de 1,3 MPa-G a 5,0 MPa-G.
- 25 7. El procedimiento según la reivindicación 6, donde dicha presión de reacción es de 1,7 MPa-G a 3,0 MPa-G.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde dicho hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos son un cicloalcano o cicloalcanos.
- 30 9. El procedimiento según la reivindicación 8, donde dicho cicloalcano o cicloalcanos son un alquilcicloalcano o alquilcicloalcanos.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el contenido de dicho renio soportado es de un 0,05% en peso a un 2% en peso basándose en todo el catalizador.
- 35 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde dicho óxido u óxidos inorgánicos son óxido de aluminio y/o óxido de titanio.
- 40 12. Un procedimiento para producir p-xileno, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 45 someter una materia prima que contiene un hidrocarburo o hidrocarburos alicíclicos en una cantidad no inferior a un 1,0% en peso, etilbenceno y xileno a dicho procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, convirtiendo de este modo dicho etilbenceno en dicha materia prima en benceno, de tal manera que la cantidad de benceno generado con respecto a la cantidad de etilbenceno convertido no sea inferior a un 80% en moles; purificar la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 del producto de reacción obtenido mediante destilación; y posteriormente, alimentar la mezcla de hidrocarburos aromáticos C8 purificada a una etapa de separación de p-xileno.

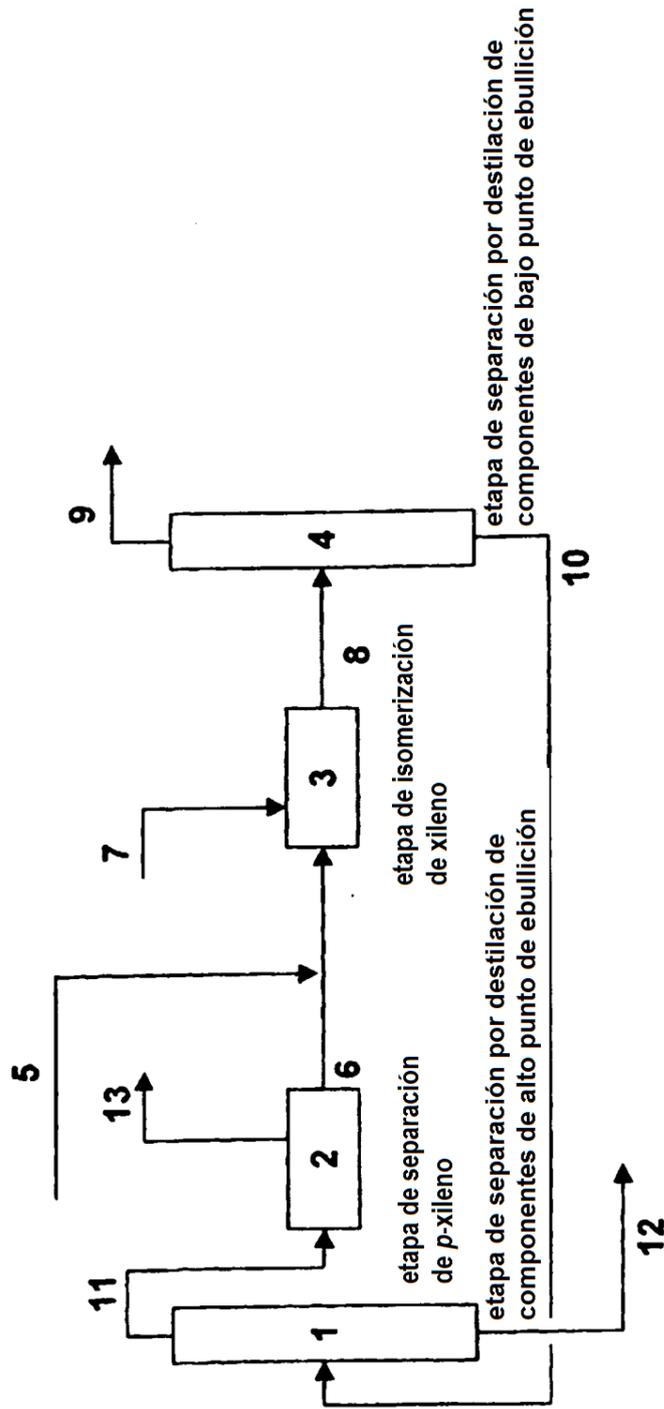


Fig. 1

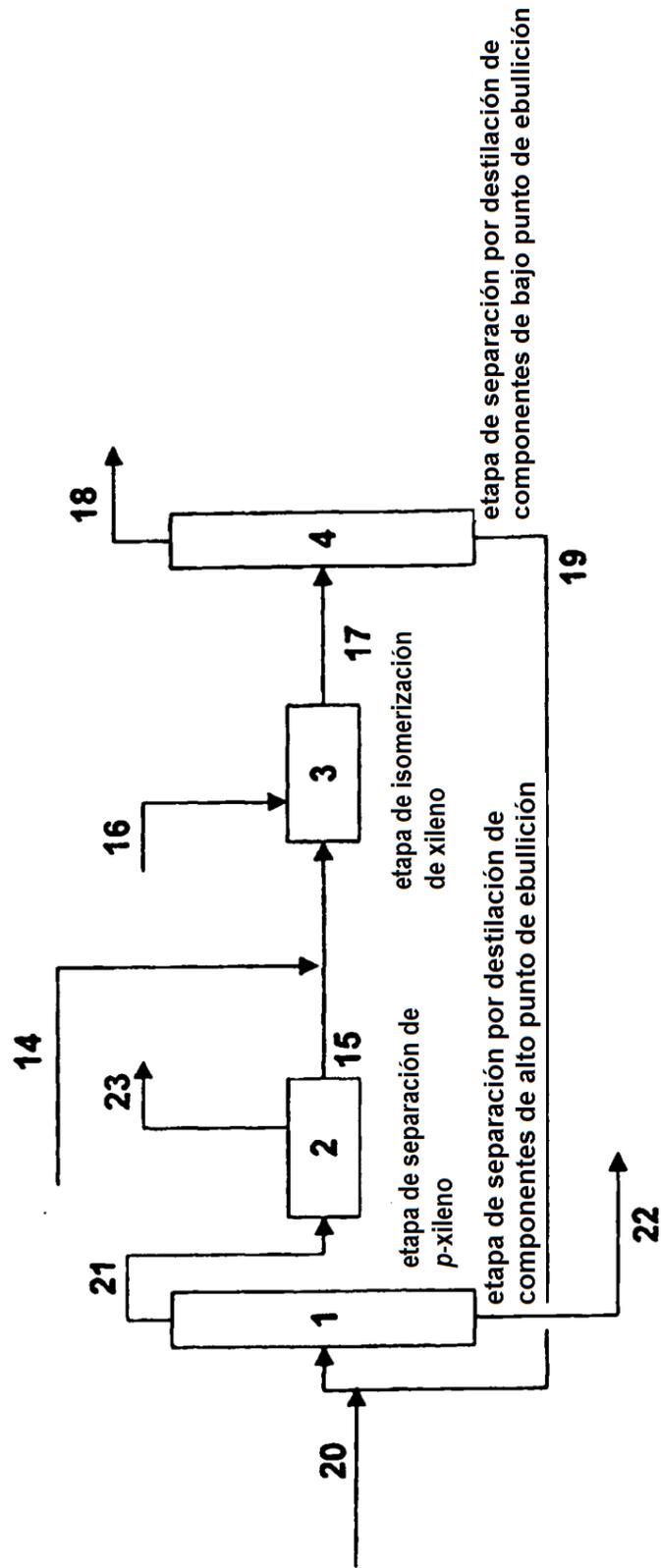


Fig. 2

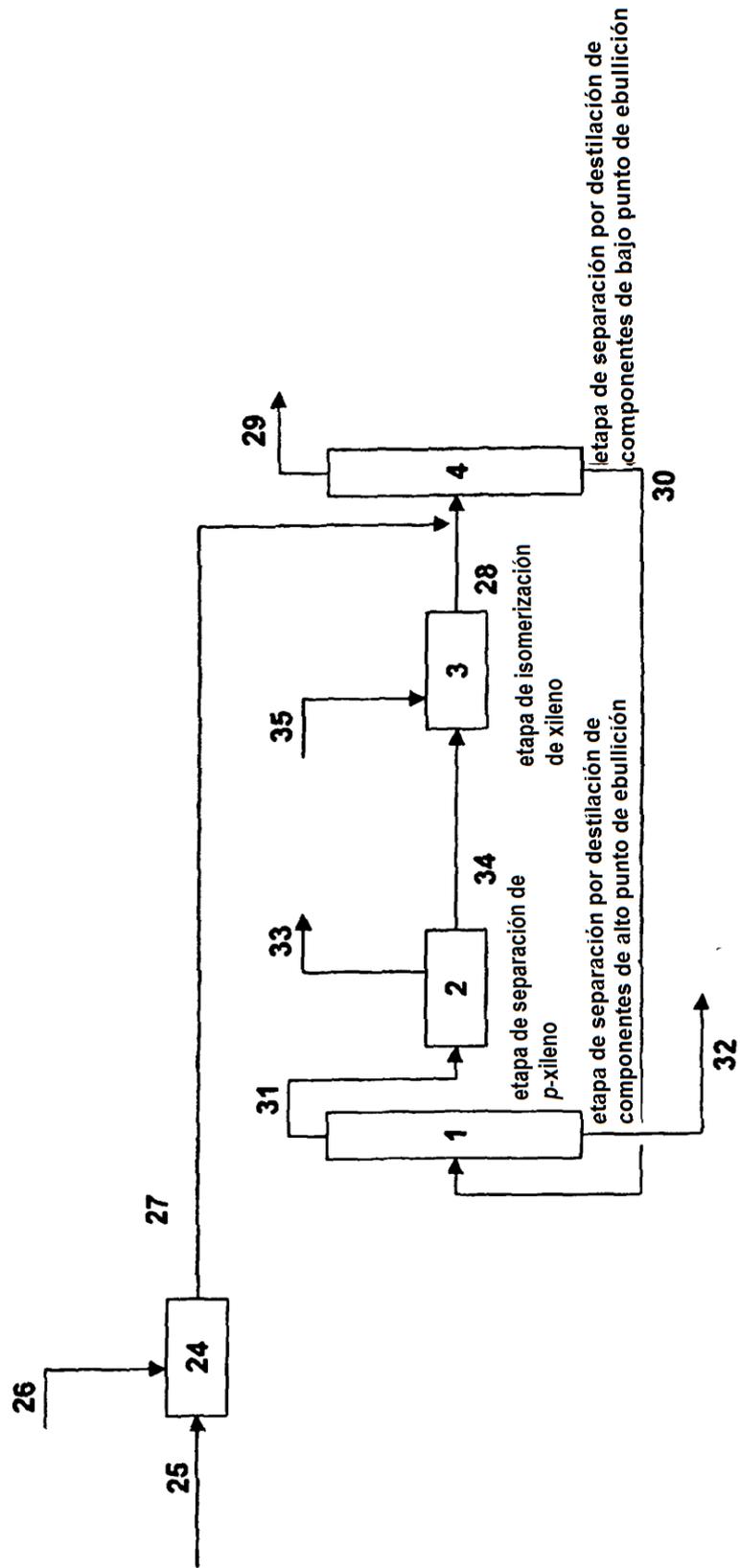


Fig. 3

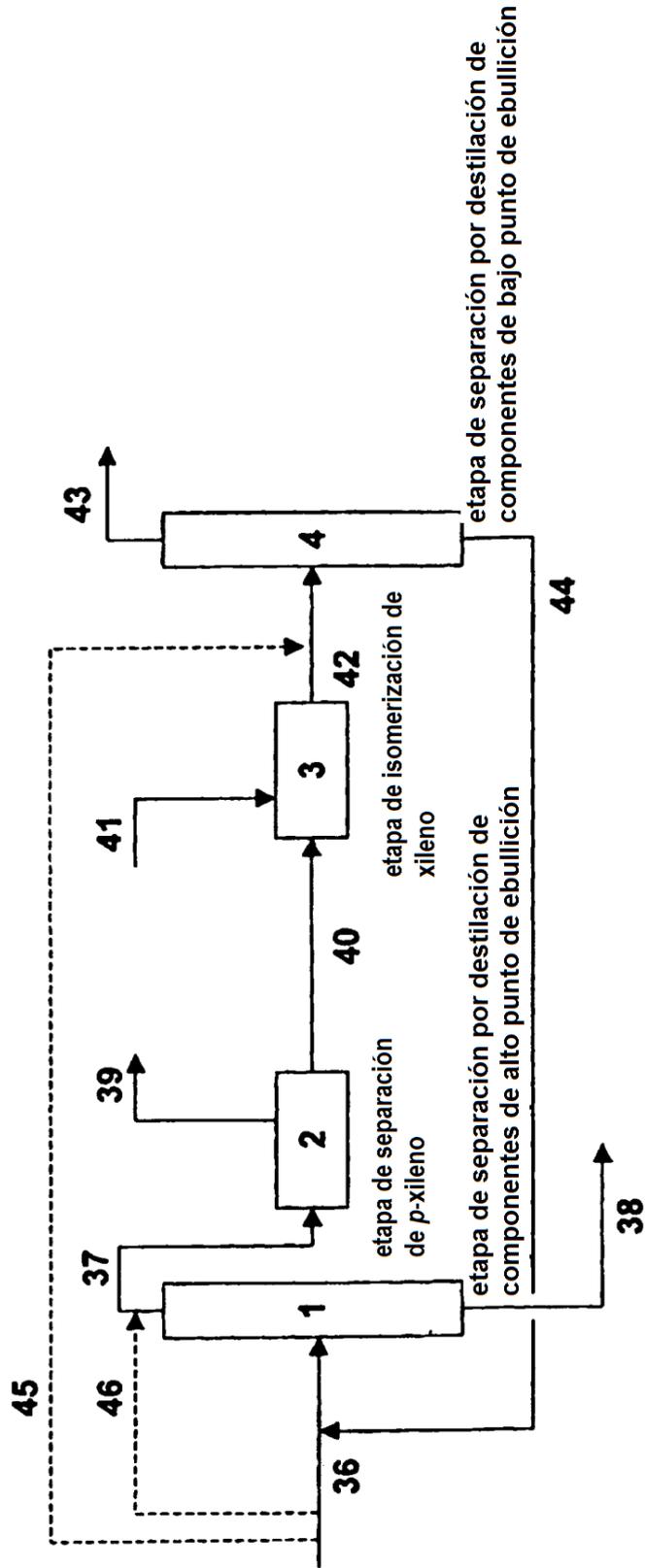


Fig. 4

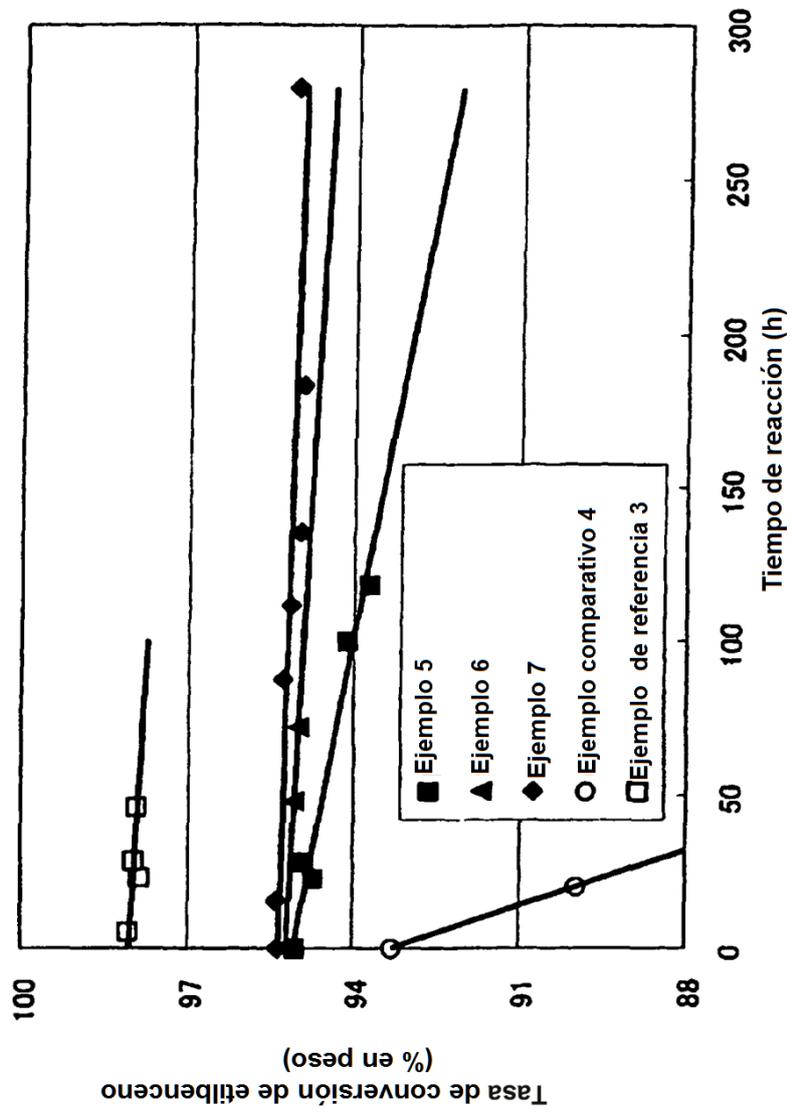


Fig. 5

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- JP 49046606 B [0024]
- JP 57200319 A [0024]
- JP 8016074 B [0024]
- US 4899001 B [0024]
- JP 5087054 B [0024]
- JP 5024661 A [0024]
- WO 2005071045 A [0024]
- US 4695667 A [0024]
- EP 2008988 A1 [0024]
- EP 2027917 A1 [0024]
- JP 60035284 B [0051]
- JP 46010064 B [0051]

10