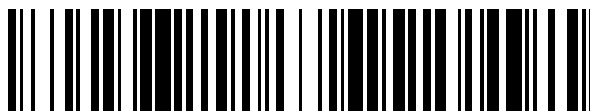


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 680**

51 Int. Cl.:

**C07C 4/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2005 E 05725996 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 1730093**

54 Título: **Conversión catalítica de compuestos aromáticos policíclicos en xilenos**

30 Prioridad:

**24.03.2004 US 807626**

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

**28.05.2014**

73 Titular/es:

**UOP LLC (100.0%)  
25 EAST ALGONQUIN ROAD  
DES PLAINES, IL 60017-5017, US**

72 Inventor/es:

**NEGIZ, ANTOINE;  
BOLDINGH, EDWIN P.;  
MODICA, FRANK S. y  
MAHER, GREGORY F.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 463 680 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

Conversión catalítica de compuestos aromáticos policíclicos en xilenos.

**Antecedentes de la invención**

- 5 Esta invención se refiere a conversión catalítica de hidrocarburos, y más específicamente, al uso de un catalizador para conversión de compuestos aromáticos policíclicos más pesados tales como naftaleno y compuestos aromáticos de 11 átomos de carbono en compuestos aromáticos más ligeros tales como compuestos aromáticos de 6, 7, 8 y 9 átomos de carbono. El catalizador comprende un soporte ácido sólido con un componente de hidrogenación de metal y el catalizador trata de manera eficaz compuestos aromáticos pesados mientras que también convierte compuestos aromáticos más ligeros mediante trans-alquilación en especies de xileno deseables.
- 10 Los isómeros de xilenos, para-xileno, meta-xileno y orto-xileno, son compuestos intermedios importantes que encuentran aplicación amplia y variada en síntesis químicas. El para-xileno en la oxidación proporciona ácido tereftálico, que se usa en la fabricación de fibras textiles y resinas sintéticas. El meta-xileno se usa en la fabricación de plastificantes, colorantes azoicos, conservantes de la madera, etc. El orto-xileno es materia prima para la producción de anhídrido ftálico.
- 15 Las corrientes de isómeros de xileno de reformado catalítico u otras fuentes en general no equiparan las proporciones de demanda como compuestos intermedios químicos y comprenden además etilbenceno, que es difícil separar o convertir. El para-xileno en particular es un compuesto intermedio químico principal con demanda rápidamente creciente, pero asciende a sólo 20 a 25% de una corriente de compuestos aromáticos de 8 átomos de carbono típica. Entre los hidrocarburos aromáticos, la importancia total de los xilenos compite con la del benceno como una materia prima para compuestos químicos industriales. Ni los xilenos ni el benceno se producen a partir de petróleo por el reformado de nafta en volumen suficiente para satisfacer la demanda y es necesaria la conversión de otros hidrocarburos para aumentar el rendimiento de los xilenos y benceno. Con frecuencia se desalquila tolueno (C7) para producir benceno (C6) o se desproporciona de manera selectiva para producir benceno y compuestos aromáticos de 8 átomos de carbono de los que se recuperan los isómeros de xileno individuales.
- 20
- 25 Un objetivo actual de muchos complejos aromáticos es aumentar el rendimiento de xilenos y desenfatar la producción de benceno. La demanda está creciendo más rápido para derivados de xileno que para derivados de benceno. Las modificaciones de refinería se están efectuando para reducir el contenido en benceno de la gasolina en los países industrializados, que aumentará el suministro de benceno disponible para satisfacer la demanda. El benceno producido a partir de procedimientos de desproporcionamiento con frecuencia no es suficientemente puro para ser competitivo en el mercado. Un mayor rendimiento de xilenos a expensas de benceno es así un objetivo favorable y los procedimientos para trans-alquilar compuestos aromáticos de 9 átomos de carbono y tolueno se han comercializado para obtener altos rendimientos de xileno.
- 30
- La patente de EE.UU. A- 4.341.914 desvela un procedimiento de trans-alquilación sobre mordenita usando tolueno y compuestos aromáticos  $C_9^+$ , donde se retira indano como un veneno de alimentación fresca por destilación. La patente de EE.UU. A- 4.857.666 desvela un procedimiento de trans-alquilación sobre mordenita y sugiere modificar la mordenita por desactivación por vapor o incorporación de un modificador de metal en el catalizador.
- 35
- La patente de EE.UU. A- 5.763.720 desvela un procedimiento de trans-alquilación para conversión de hidrocarburos  $C_9^+$  en xilenos y compuestos aromáticos  $C_{10}^+$  mezclados sobre un catalizador que contiene zeolitas ilustrado en una lista que incluye sílice amorfa-alúmina, MCM-22, ZSM-12 y zeolita beta, donde el catalizador contiene además un metal del Grupo VIII tal como platino.
- 40
- La patente de EE.UU. A- 5.942.651 desvela un procedimiento de trans-alquilación en presencia de catalizadores que contienen dos zeolitas. La primera zeolita se selecciona del grupo que consiste en: MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ZSM-12 y zeolita beta. La segunda zeolita contiene ZSM-5 y se usa para reducir el nivel de calderas conjuntas saturadas en la preparación de un producto bencénico.
- 45
- La patente de EE.UU. A- 5.952.536 desvela un procedimiento de trans-alquilación usando un catalizador que comprende una zeolita seleccionada del grupo que consiste en: SSZ-26, AI-SSZ-33, CIT-1, SSZ-35 y SSZ-44. El catalizador también comprende un metal de hidrogenación suave tal como níquel o paladio y se puede usar para convertir compuestos aromáticos con al menos un grupo alquilo incluyendo benceno.
- 50
- La patente de EE.UU. A- 6.060.417 desvela un procedimiento de trans-alquilación usando un catalizador basado en mordenita con un diámetro de partícula zeolítica particular y con una corriente de alimentación limitada a una cantidad específica de compuestos aromáticos pesados que contienen etilo. El catalizador contiene metal níquel o renio.
- 55
- La patente de EE.UU. 6.486.372 B1 desvela un procedimiento de trans-alquilación usando un catalizador basado en mordenita desaluminada con una alta relación de sílice a alúmina que también contiene al menos un componente de metal. La patente de EE.UU. 6.613.709 B1 desvela un catalizador para trans-alquilación que comprende estructura de zeolita tipo NES y renio.

La patente de EE.UU. 6.815.570 desvela un procedimiento para usar el catalizador según el cual el catalizador trans-alquila de manera eficaz compuestos aromáticos C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub> y C<sub>10</sub> a compuestos aromáticos C<sub>8</sub>.

5 Se han desvelado muchos tipos de soportes y elementos para uso como catalizadores en procedimientos para trans-alquilar diversos tipos de compuestos aromáticos más ligeros en xilenos. Sin embargo, los solicitantes han encontrado que incluso se pueden convertir compuestos aromáticos policíclicos más pesados en compuestos aromáticos más ligeros y se convierten además en xilenos mediante más rutas de trans-alquilación convencionales. El indano y componentes C<sub>10</sub><sup>+</sup>, tales como naftalenos, se habían considerado previamente como precursores de coque en tecnologías de trans-alquilación convencionales, pero los solicitantes han encontrado un catalizador y un procedimiento para convertir estos componentes en una gran extensión y que permite tratar compuestos aromáticos pesados de bajo valor en compuestos aromáticos ligeros, de alto valor, con especificaciones de prefraccionamiento de corrientes de alimentación menos rigurosas.

### Sumario de la invención

15 Un objeto principal de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la trans-alquilación de hidrocarburos alquilaromáticos. Más específicamente, el procedimiento de la presente invención se refiere a convertir hidrocarburos aromáticos con conversión mejorada de componentes aromáticos pesados tales como naftaleno e indano. Esta invención se basa en el descubrimiento de que un catalizador a base de un material ácido sólido junto con un componente de metal presenta alta eficacia para conversión cuando se pone en contacto en condiciones de trans-alquilación.

20 De acuerdo con esto, una amplia realización de la presente invención es un procedimiento para trans-alquilación de indano y compuestos aromáticos C<sub>10</sub><sup>+</sup> a compuestos aromáticos C<sub>8</sub> sobre un catalizador. El catalizador tiene un componente ácido sólido tal como mordenita, mazzita, zeolita beta, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, zeolita de topología MFI, zeolita de topología NES, EU-1, MAPO-36, MAPSO-31, SAPO-5, SAPO-11, SAPO-41 y sílice-alúmina. El catalizador también tiene un componente de metal.

25 En otra realización, la presente invención es un procedimiento para conversión y trans-alquilación de compuestos aromáticos pesados a xilenos sobre un catalizador ácido sólido con un componente de metal, donde el punto final de destilación de la corriente sobre el catalizador se reduce por 5°C o más. Los componentes de metal eficaces incluyen, por ejemplo, platino, paladio, níquel, estaño, plomo, iridio, germanio y renio.

30 En otra realización más, la presente invención es un esquema de fraccionamiento basado en un aparato que pone en práctica el procedimiento de trans-alquilar compuestos aromáticos pesados con especificaciones que permiten que entren en contacto indanos y naftalenos con un catalizador ácido sólido estabilizado de metal.

Estos, así como otros objetos y realizaciones llegarán a ser evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.

### Descripción detallada de la invención

35 La corriente de alimentación para el presente procedimiento en general comprende hidrocarburos alquilaromáticos de la fórmula general C<sub>6</sub>H<sub>(6-n)</sub>R<sub>n</sub>, donde n es un número entero de 0 a 6 y R es CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> o C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, en cualquier combinación. Los hidrocarburos alquilaromáticos adecuados incluyen, por ejemplo pero sin limitar así la invención, benceno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, etilbenceno, etiltoluenos, propilbencenos, tetrametilbencenos, etil-dimetilbencenos, dietilbencenos, metilpropilbencenos, etilpropilbencenos, trietilbencenos, diisopropilbencenos y mezclas de los mismos.

40 La corriente de alimentación también comprende naftaleno y otros compuestos aromáticos de 10 y 11 átomos de carbono y convenientemente procede de una o una variedad de fuentes. Los compuestos aromáticos policíclicos tales como los componentes bi-cíclicos incluyendo naftaleno, metilnaftaleno o indano son componentes preferidos para la corriente de alimentación de la presente invención. Indano, que también se refiere como indán o indeno, significa que define especies aromáticas de número de carbonos nueve con un anillo de seis carbonos y un anillo de cinco carbonos en el que se comparten dos átomos de carbono. Naftaleno significa que define una especie aromática de número de carbonos diez con dos anillos de seis carbonos en la que se comparten dos átomos de carbono. Preferiblemente, los compuestos aromáticos policíclicos están presentes en cantidades por encima de las cantidades traza observadas en la técnica anterior y estas cantidades se definen en la presente memoria como cantidades sustanciales tales como mayores que 0,3% en peso e incluso más preferiblemente mayores que 0,5% en peso de la corriente de alimentación.

55 Se pueden producir componentes de alimentación de manera sintética, por ejemplo, de nafta por reformado catalítico o por pirólisis seguido por hidrotatamiento para producir un producto rico en compuestos aromáticos. La corriente de alimentación puede proceder de dicho producto con la pureza adecuada por extracción de hidrocarburos aromáticos de una mezcla de hidrocarburos aromáticos y no aromáticos y fraccionamiento del extracto. Por ejemplo, se pueden recuperar compuestos aromáticos de reformado. El reformado se puede producir por cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica. Los compuestos aromáticos se pueden recuperar después de reformado con el uso de un disolvente selectivo, tal como uno del tipo sulfolano, en una zona de

extracción líquido-líquido. Los compuestos aromáticos recuperados se pueden separar después en corrientes con el intervalo de número de carbonos deseados por fraccionamiento. Cuando la importancia del reformado o la pirólisis es suficientemente alta, puede ser innecesaria la extracción y el fraccionamiento puede ser suficiente para preparar la corriente de alimentación. Dicho fraccionamiento incluye típicamente al menos una columna de separación para controlar el punto final de la alimentación.

La corriente de compuestos aromáticos pesados de alimentación, caracterizada por compuestos aromáticos  $C_9^+$  (o  $A_9^+$ ), permite la trans-alquilación eficaz de compuestos aromáticos ligeros tales como benceno y tolueno con los compuestos aromáticos  $C_9^+$  más pesados para producir compuestos aromáticos  $C_8$  adicionales que son preferiblemente xilenos. La corriente de compuestos aromáticos pesados comprende preferiblemente al menos 90% en peso de compuestos aromáticos totales y puede proceder de los mismos o diferentes procedimientos de refinería y petroquímicos conocidos que el benceno y tolueno y/o se pueden reciclar de la separación del producto de trans-alquilación.

La corriente de alimentación se trans-alquila preferiblemente en la fase de vapor y en presencia de hidrógeno. Si se trans-alquila en la fase líquida, entonces la presencia de hidrógeno es opcional. Si hay, el hidrógeno libre está asociado a la corriente de alimentación e hidrocarburos reciclados en una cantidad de desde 0,1 moles por mol de alquilaromáticos hasta 10 moles por mol de alquilaromático. Esta relación de hidrógeno a alquilaromático también se refiere como relación hidrógeno a hidrocarburo. La reacción de trans-alquilación proporciona preferiblemente un producto con un contenido en xileno aumentado y también comprende tolueno. La conversión de naftaleno sobre el catalizador es preferiblemente mayor que 80% en peso, mientras la conversión de metilnaftaleno es preferiblemente mayor que 75% en peso. La conversión de indano es preferiblemente mayor que 50% en peso e incluso más preferiblemente mayor que 75% en peso, estando calculadas todas las conversiones sobre una base de alimentación fresca.

La alimentación a una zona de reacción de trans-alquilación normalmente primero se calienta por intercambio de calor indirecto contra el efluente de la zona de reacción y después se calienta a temperatura de reacción por intercambio con una corriente más caliente, vapor o una estufa. Se hace pasar después la alimentación por una zona de reacción, que puede comprender uno o más reactores individuales. Se prefiere el uso de un solo recipiente de reacción con un lecho cilíndrico fijo de catalizador, pero se pueden emplear si se desea otras configuraciones de reacción utilizando lechos móviles de catalizador o reactores de flujo radial. El paso de la alimentación combinada por la zona de reacción efectúa la producción de efluente que comprende alimentación no convertida e hidrocarburos de producto. Este efluente normalmente se enfría por intercambio de calor indirecto contra la corriente que entra en la zona de reacción y después se enfría además por el uso de aire o agua de refrigeración. Se puede hacer pasar el efluente a una columna de rectificación en que sustancialmente todos los hidrocarburos de 5 átomos de carbono y más ligeros presentes en el efluente se concentran en una corriente de destilado de cabeza y se retiran del procedimiento. Se recupera una corriente rica en compuestos aromáticos como cola de la torre de rectificación neta que se refiere en la presente memoria como el efluente de trans-alquilación.

Para efectuar una reacción de trans-alquilación, la presente invención incorpora un catalizador de trans-alquilación en al menos una zona, pero no se pretende limitación en relación con un catalizador específico aparte de que dicho catalizador debe poseer un componente ácido sólido y un componente de metal. Sin desear estar limitados por ninguna teoría, se cree que dicho catalizador satura de manera selectiva al menos un anillo del compuesto aromático policíclico, rompe ese anillo, que da como resultado un compuesto aromático de un solo anillo restante con grupos alquilo que es mucho más resistente a saturación adicional que el compuesto policíclico o multianillo original. Este compuesto aromático de un solo anillo alquilado restará experimentalmente la trans-alquilación con otros compuestos aromáticos de un solo anillo como benceno o tolueno para producir xilenos. Las condiciones empleadas en la zona de trans-alquilación normalmente incluyen una temperatura de desde 200° a 540°C. La zona de trans-alquilación se hace funcionar a presiones moderadamente elevadas que oscilan ampliamente de 100 kPa a 6 MPa absolutos. La reacción de trans-alquilación se puede efectuar sobre un amplio intervalo de velocidades espaciales. La velocidad espacial horaria ponderal (VEHP) está en el intervalo de desde 0,1 a 20  $h^{-1}$ .

El efluente de trans-alquilación se separa en una corriente de reciclado ligera, un producto de compuestos aromáticos de 8 átomos de carbono mezclados y una corriente de reciclado pesada. El producto de compuestos aromáticos de 8 átomos de carbono mezclados se puede enviar para recuperación de para-xileno y otros isómeros valiosos. La corriente de reciclado ligera se puede desviar a otros usos tales como a recuperación de benceno y tolueno, pero alternativamente se recicla parcialmente a la zona de trans-alquilación. La corriente de reciclado pesada contiene sustancialmente todos los compuestos aromáticos de 9 átomos de carbono y más pesados y se puede reciclar parcialmente o totalmente a la zona de reacción de trans-alquilación.

Varios tipos de catalizadores de trans-alquilación que se pueden usar en la presente invención se basan en un material ácido sólido combinado con un componente de metal. Los materiales ácidos sólidos adecuados incluyen todas las formas y los tipos de mordenita, mazzita (zeolita omega), zeolita beta, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, zeolita de tipo MFI, zeolita de tipo NES, EU-1, MAPO-36, MAPSO-31, SAPO-5, SAPO-11, SAPO-41 y sílice-alúmina o versiones de intercambio iónico de dichos ácidos sólidos. Por ejemplo, en la patente de EE.UU. 3.849.340 se describe un material compuesto catalítico que comprende un componente de mordenita con una relación en moles  $SiO_2/Al_2O_3$  de al menos 40:1 preparado por extracción ácida de  $Al_2O_3$  de mordenita preparado con una relación

inicial en moles  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 12:1 a 30:1 y un componente de metal seleccionado de cobre, plata y circonio. Los óxidos inorgánicos refractarios, combinados con los materiales catalíticos ya mencionados y otros conocidos, se han encontrado útiles en operaciones de trans-alkilación. Por ejemplo, se describe sílice-alúmina en la patente de EE.UU. 5.763.720. También se han empleado aluminosilicatos cristalinos en la técnica como catalizadores de trans-alkilación. ZSM-12 se describe más en particular en la patente de EE.UU. 3.832.449. La zeolita beta se describe más en particular en Re. 28.341 (de la patente de EE.UU. original 3.308.069). Una forma favorecida de zeolita beta se describe en la patente de EE.UU. 5.723.710. La preparación de zeolita de topología MFI también es conocida en la técnica. En un método, la zeolita se prepara por cristalización de una mezcla que contiene una fuente de alúmina, una fuente de sílice, una fuente de metal alcalino, agua y un compuesto de alquilamonio o su precursor. Descripciones adicionales están en las patentes de EE.UU. A- 4.159.282, A- 4.163.018 y A- 4.278.565.

Otros materiales ácidos sólidos adecuados incluyen mazzita, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, zeolita de tipo NES, EU-1, MAPO-36, MAPSO-31, SAPO-5, SAPO-11, SAPO-41. Las zeolitas de mazzita preferidas incluyen Zeolita Omega. La síntesis de la Zeolita Omega se describe en la patente de EE.UU. A- 4.241.036. Las zeolitas de tamaño de poro intermedio de ZSM útiles en esta invención incluyen: ZSM-5 (patente de EE.UU. A- 3.702.886); ZSM-11 (patente de EE.UU. A- 3.709.979); ZSM-12 (patente de EE.UU. A- 3.832.449); ZSM-22 (patente de EE.UU. A- 4.556.477); ZSM-23 (patente de EE.UU. A- 4.076.842). La Patente europea EP 378.916 describe zeolita de tipo NES y un método para preparar NU-87. La zeolita EU-1 de tipo estructural EUO se describe en la patente de EE.UU. A- 4.537.754. MAPO-36 se describe en la patente de EE.UU. A- 4.567.029. MAPSO-31 se describe en la patente de EE.UU. A- 5.296.208 y composiciones SAPO típicas se describen en la patente de EE.UU. A- 4.440.871 incluyendo SAPO-5, SAPO-11, SAPO-41.

Se utiliza opcionalmente un aglutinante o matriz refractaria para facilitar la fabricación del catalizador, proporciona resistencia y reduce costes de fabricación. El aglutinante debería ser uniforme en composición y relativamente refractario en las condiciones usadas en el procedimiento. Aglutinantes adecuados incluyen óxidos inorgánicos tales como uno o más de alúmina, magnesita, circonia, cromita, titanita, boria, toria, fosfato, óxido de cinc y sílice. La alúmina es un aglutinante preferido.

El catalizador también contiene un componente de metal esencial. Un componente de metal preferido es un metal del Grupo VIII (IUPAC 8-10), preferiblemente un metal del grupo del platino. Alternativamente, un componente de metal preferido es renio. Del grupo del platino preferido, es decir, platino, paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio, se prefiere especialmente platino. Este componente puede existir en el material compuesto catalítico final como un compuesto tal como un óxido, sulfuro, haluro u oxihaluro, en combinación química con uno o más de los otros ingredientes del material compuesto, o, preferiblemente, como un metal elemental. Este componente puede estar presente en el material compuesto de catalizador final en cualquier cantidad que sea catalíticamente eficaz, que comprenda en general 0,01 a 2% en peso del catalizador final calculado sobre una base elemental. El componente de metal del grupo del platino se puede incorporar en el catalizador de cualquier manera adecuada tal como coprecipitación o cogelificación con el material portador, intercambio iónico o impregnación. Se prefiere impregnación usando compuestos solubles en agua del metal. Compuestos del grupo del platino típicos que se pueden emplear son: ácido cloroplatínico, cloroplatinato de amonio, ácido bromoplatínico, dicloruro de platino, tetracloruro de platino hidratado, cloruro de tetraaminplatino, nitrato de tetraaminplatino, dicloruro de platino-diclorocarbonilo, dinitrodiaminoplatino, cloruro de paladio, cloruro de paladio dihidratado, nitrato de paladio, etc. Se prefiere ácido cloroplatínico como una fuente del componente de platino especialmente preferido.

Por otra parte, cuando el componente de metal preferido es renio, los compuestos de renio típicos que se pueden emplear incluyen: perrenato de amonio, perrenato de sodio, perrenato de potasio, oxicluro de potasio y renio, hexaclororeinato de potasio (IV), cloruro de renio, heptóxido de renio y compuestos similares. La utilización de una disolución acuosa de perrenato de amonio es altamente preferida en la impregnación del componente de renio. También se puede usar renio junto con un metal del grupo del platino. Este componente puede estar presente en el material compuesto de catalizador final en cualquier cantidad que sea catalíticamente eficaz, en general que comprenda 0,01 a 2% en peso del catalizador final calculado sobre una base elemental.

El catalizador puede contener componentes de metal modificadores adicionales. Los componentes de metal preferidos del catalizador incluyen, por ejemplo, estaño, germanio, plomo, indio y mezclas de los mismos. Se pueden incorporar cantidades catalíticamente eficaces de dichos modificadores de metal en el catalizador por cualquier medio conocido en la técnica. Una cantidad preferida es un intervalo de 0,01 a 2,0% en peso sobre una base elemental. En resumen, los componentes de metal preferidos son platino, paladio, níquel, estaño, plomo, iridio, germanio, renio o una combinación de los mismos; prefiriéndose especialmente platino-estaño o renio.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan sólo para ilustrar ciertas realizaciones específicas de la invención y no se debería interpretar que limitan el alcance de la invención como se explica en las reivindicaciones. Hay muchas otras posibles variaciones, como reconocerán los expertos en la materia, dentro del alcance de la invención.

## Ejemplo uno

Se prepararon muestras de catalizadores que comprendían mordenita para ensayos en planta piloto comparativos por el procedimiento de formación denominado extrusión. Típicamente, se añadieron 2.500 g de una mezcla de polvo de 25% en peso de alúmina (comercialmente disponible con los nombres comerciales Catapal™ B y/o Versal™ 250) y 75% en peso de mordenita (comercialmente disponible con el nombre comercial Zeolyst™ CBV-21 A) a un mezclador. Se preparó una disolución usando 10 g de ácido nítrico (67,5% en peso de HNO<sub>3</sub>) con 220 g de agua desionizada y se agitó la disolución. Se añadió la disolución a la mezcla de polvo en el mezclador y se redujo a un polvo uniforme para hacer pasta adecuada para extrusión. La pasta se extruyó por un troquel de rebordear para formar partículas de mezcla extruida conformadas de manera cilíndrica (0,16 cm de diámetro). Las partículas de mezcla extruida se calcinaron a 565°C con 15% en peso de vapor durante 2 horas.

Se acabaron tres diferentes catalizadores usando las partículas de mezcla extruida y una impregnación evaporativa con metal renio usando una disolución acuosa de perrenato de amonio (NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>). Se calcinó la base impregnada en aire a 540°C durante 2 horas. Se acabó el catalizador A a 0,7% en peso de renio. Se acabó el catalizador B a 0,15 % en peso de renio. Se acabó el catalizador C a 0,4% en peso de renio.

Se preparó un cuarto catalizador sobre una partícula de mezcla extruida similar a la usada anteriormente, pero se usó un ingrediente adicional de zeolita MFI (comercialmente disponible como ZSM-5 con el nombre comercial Zeolyst CBV 8014) para preparar una mezcla de polvo de 40% en peso de mordenita, 15% en peso de MFI y 45% en peso de alúmina. La partícula de mezcla extruida, preparada como anteriormente, se acabó con 0,05% en peso de platino usando ácido cloroplatínico y 0,5% en peso de estaño usando cloruro de estaño. Este catalizador final se etiquetó Catalizador D.

## Ejemplo dos

Se ensayó en los catalizadores A, B, C y D la capacidad de trans-alquilación de compuestos aromáticos en una planta piloto usando una mezcla de alimentación de compuestos aromáticos pesados para demostrar la eficacia de la conversión de indano y naftaleno y la selectividad a xilenos. La Tabla 1 proporciona la composición de la alimentación donde 5,5% en peso de la alimentación contiene los precursores de coque de especies de indano, naftaleno y compuestos aromáticos C<sub>11</sub><sup>+</sup>. El ensayo consistió en cargar un reactor vertical con catalizador y poner en contacto la alimentación a 2.860 kPa abs (400 psig) a una velocidad espacial (VEHP) de 2 h<sup>-1</sup> y relación hidrógeno a hidrocarburo (H<sub>2</sub>/HC) de 4. Antes de poner en contacto el catalizador con la alimentación, se redujo el catalizador usando hidrógeno a 500°C. Se ensayaron diversos niveles de conversión de la alimentación ajustando las temperaturas de bloque del reactor y los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3 para conversión alta y moderada de material C<sub>9</sub><sup>+</sup> respectivamente.

Los datos mostraron una conversión extremadamente alta de precursores de coque, que también se denominan especies aromáticas polinucleares y estas conversiones altas están de acuerdo con la caída en el punto final de destilación del 99,5% en peso a través del reactor. Los datos mostraron también una saturación selectiva de uno de los anillos en un aromático policíclico basado en lo que se muestra de selectividad a benceno y alquilbencenos en vez de a especies parafínicas de número de carbonos equivalente. De acuerdo con esto, una alimentación con más de 5% en peso de precursores de coque, definido como compuestos aromáticos C<sub>11</sub><sup>+</sup> más compuestos aromáticos policíclicos tales como especies de indano y naftaleno, se pueden tratar con éxito en un procedimiento de trans-alquilación para xilenos. Dicha corriente de alimentación más pesada permite especificaciones de fraccionamiento más fáciles en el equipo de destilación usado delante del procedimiento y permite que se tolere una cantidad mayor de compuestos aromáticos pesados sobre el catalizador usado en la invención.

TABLA 1: Composición de la Alimentación

Componente de la Corriente de Alimentación	Cantidad (% en peso)
Xilenos	0,1
Tri-metil-benceno (TMBz)	45,5
Metil-etil-benceno (MEBz)	35,0
Propil-benceno (prop-Bz)	3,3
Compuestos aromáticos C10	10,6
Indano	0,5
Naftaleno	0,6
Metilnaftaleno	0,8

ES 2 463 680 T3

(continuación)

Componente de la Corriente de Alimentación	Cantidad (% en peso)
Etilnaftaleno	0,1
Dimetilnaftaleno	0,6
Trimetilnaftaleno	0,3
C11 <sup>+</sup>	2,6
Componentes Totales	100
Método de GC simulado ASTM D-2887: 99,5% en peso de punto final de destilación.	333°C

TABLA 2: Alta Conversión de C<sub>9</sub><sup>+</sup>

Catalizador	A	B	C	D
Conversión de A <sub>9</sub> <sup>+</sup>	63,0	60,2	58,2	57,2
Temp. Reactor °C	389	420	394	396
Conversión (% en peso)				
TMBz	47,0	45,2	41,2	37,0
MEBz	88,6	87,4	87,0	89,7
Prop-BZ	99,3	99,5	99,5	99,6
C10A	36,1	30,4	23,0	23,4
Indano	90,2	90,4	90,0	69,7
Naftaleno	97,3	88,7	94,1	89,9
Metilnaftaleno	89,5	50,6	74,4	78,4
Etilnaftaleno	84,3	53,8	70,4	74,5
Dimetilnaftaleno	75,9	0,0	41,9	61,3
Trimetilnaftaleno	73,0	20,7	49,2	69,2
C11 <sup>+</sup>	64,7	39,2	47,8	40,6
Punto Final 99,5 (°C)				
	273,5	297,8	309,4	290,2
Selectividad (% en peso)				
C1	10,7	5,7	7,0	0,1
C2	12,0	17,9	13,8	19,7
C3	7,8	9,8	6,6	7,2
C4	4,0	2,2	2,6	3,3
C5	1,1	0,6	0,7	1,0

(continuación)

Catalizador	A	B	C	D
C6	0,8	0,2	0,4	0,5
C7	0,2	0,0	0,1	0,1
C8	0,0	0,0	0,0	0,0
Benceno	3,2	3,5	3,2	3,7
Tolueno	19,8	20,4	20,3	23,4
Etilbenceno	1,2	1,4	1,5	1,1
Xilenos	39,1	38,3	43,7	39,8
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabla 3: Conversión de C<sub>9</sub><sup>+</sup> Moderada

Catalizador	A	B	C	D
Conversión de A <sub>9</sub> <sup>+</sup>	49,8	42,9	47,13935	39,5
Temp. Reactor °C	363	377	374	369
Conversion (% en peso)				
TMBz	36,3	30,8	33,4	21,7
MEBz	74,4	67,8	74,1	70,0
Prop-BZ	97,3	98,0	98,2	97,5
C10A	4,7	0,0	0,0	0,0
Indano	83,2	80,0	82,7	51,5
Naftaleno	95,3	91,1	94,4	81,8
Metilnaftaleno	90,7	71,3	80,7	69,3
Etilnaftaleno	73,1	32,5	59,3	55,5
Dimetilnaftaleno	75,7	27,0	51,3	50,6
Trimetilnaftaleno	69,1	33,7	52,5	60,0
C11+	41,3	6,2	23,5	5,7
Punto Final 99,5 (°C)				
	278,1	294,4	292,5	319,4
Selectividad (% en peso)				
C1	8,9	1,1	3,8	0,1
C2	13,0	14,3	13,4	16,6
C3	6,9	6,7	6,2	5,7
C4	4,3	2,2	2,7	2,3



ES 2 463 680 T3

(continuación)

Catalizador	A	B	C	D
C5	1,7	0,6	0,8	0,8
C6	1,6	0,3	0,7	0,5
C7	0,9	0,1	0,3	0,2
C8	0,3	0,0	0,0	0,0
Benceno	2,6	3,4	3,0	4,1
Tolueno	17,9	21,7	20,5	28,0
EtilBenceno	2,4	3,6	2,9	3,0
Xilenos	39,5	43,0	44,8	37,9
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un procedimiento para trans-alkilación de compuestos aromáticos que comprende poner en contacto una corriente de alimentación que comprende naftaleno y compuestos aromáticos C<sub>11</sub> con un catalizador en condiciones de trans-alkilación para producir una corriente de producto que comprende compuestos aromáticos C<sub>8</sub>, comprendiendo el catalizador un material de soporte ácido sólido y un componente de metal seleccionado del grupo que consiste en: platino, paladio, níquel, estaño, plomo, iridio, germanio, renio o una combinación de los mismos.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de soporte ácido sólido se selecciona del grupo que consiste en: mordenita, mazzita, zeolita beta, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, zeolita de topología MFI, zeolita de topología NES, EU-1, MAPO-36, MAPSO-31, SAPO-5, SAPO-11, SAPO-41 y sílice-alúmina y mezclas de los mismos.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de soporte ácido sólido es mordenita y el componente de metal se selecciona del grupo que consiste en: platino, estaño y renio y más preferiblemente el componente de metal es renio presente en una cantidad 0,01 a 2% en peso.
- 15 4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la corriente de alimentación y la corriente de producto se caracterizan además por tener un punto final de destilación de 99,5% en peso cuando se determina por el método de GC de destilación simulada D-2887 y dicho punto final de destilación de la corriente de producto es menor que dicho punto final de destilación de la corriente de alimentación por al menos 5°C y preferiblemente por al menos 10°C.
- 20 5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que el contenido en naftaleno de la corriente de alimentación es al menos 0,3% en peso y preferiblemente al menos 0,5% en peso.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la conversión de naftaleno de la corriente de alimentación es al menos 80% en peso calculado sobre una base de alimentación fresca.
7. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador comprende además un aglutinante de óxido inorgánico.
- 25 8. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el contenido en indano de la corriente de alimentación es al menos 0,3% en peso y preferiblemente 0,5% en peso.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que la conversión de indano de la corriente de alimentación es al menos 50% en peso calculado sobre una base de alimentación fresca y preferiblemente al menos 75% en peso calculado sobre una base de alimentación fresca.
- 30 10. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la corriente de alimentación comprende además metilnaftaleno y la conversión del metilnaftaleno de la corriente de alimentación es al menos 50% en peso calculado sobre una base de alimentación fresca.