



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 621 853

51 Int. Cl.:

C07C 7/13 (2006.01) C07C 7/04 (2006.01) C07C 15/08 (2006.01) C07C 5/22 (2006.01) C07B 63/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 05.05.2010 PCT/US2010/033693

(87) Fecha y número de publicación internacional: 02.12.2010 WO10138283

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 05.05.2010 E 10780980 (8)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 01.02.2017 EP 2445858

(54) Título: Procedimiento para rendimiento mejorado de meta-xileno a partir de compuestos aromáticos C8

(30) Prioridad:

28.05.2009 US 181730 P 20.11.2009 US 622824

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **05.07.2017**

(73) Titular/es:

UOP LLC (100.0%) 25 East Algonquin Road P.O. Box 5017 Des Plaines, Illinois 60017-5017, US

(72) Inventor/es:

FREY, STANLEY J.; CORRADI, JASON T.; KEMPF, RICHARD S. y LIU, DAVID W.

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

S

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para rendimiento mejorado de meta-xileno a partir de compuestos aromáticos C₈.

Campo de la invención

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Esta invención se refiere a la producción de isómeros de xileno a partir de una mezcla de compuestos aromáticos. Más específicamente, la invención se refiere a separación adsortiva de meta-xileno de una mezcla de compuestos aromáticos C_β incluyendo otros xilenos y etilbenceno.

Antecedentes de la invención

Los isómeros de xileno son compuestos intermedios importantes que encuentran amplia y variada aplicación en síntesis química. El para-xileno es una materia prima para 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 producción de anhídrido ftálico.

Una corriente típica de compuestos aromáticos C₈ que contiene los isómeros de xileno y etilbenceno no se separa fácilmente en componentes individuales debido a sus próximos puntos de ebullición. El orto-xileno con frecuencia se separa por destilación fraccionada, pero requiere una torre que tenga normalmente 100-150 bandejas con altas relaciones de reflujo. El etilbenceno puede separarse por superfraccionamiento con incluso más dificultad, pero esto generalmente es inviable. La separación de para-xileno/meta-xileno por destilación es comercialmente imposible. Se ha separado para-xileno por cristalización durante algún tiempo y ha avanzado la separación adsortiva como se describe en la patente de EE.UU. 2.985.589 para predominar en la producción comercial.

La separación adsortiva de meta-xileno, como se describe en la patente de EE.UU. 3.773.846, la patente de EE.UU. 4.306.107, la patente de EE.UU. 4.326.092 y la patente de EE.UU. 5.900.523, también se ha aplicado comercialmente. Un problema en la comercialización es que la presencia de una concentración significativa de orto-xileno en la alimentación para separación adsortiva de meta-xileno aumenta significativamente los tamaños del equipo y los costes de utilidades. Esto no es un problema si se recupera el orto-xileno por fraccionamiento, pero es importante si está presente la concentración normal de orto-xileno en la materia prima para recuperación de meta-xileno.

La patente de EE.UU. 2008269535 describe un procedimiento para producir meta-xileno a partir de compuestos aromáticos C_8 .

Resumen de la invención

El objeto de la invención es mitigar el alto capital y costes de utilidad asociados a una concentración significativa de orto-xileno en una mezcla de alimentación para un procedimiento para recuperación de meta-xileno por adsorción.

Una realización amplia de la invención es un procedimiento para recuperar meta-xileno de alta pureza a partir de una materia prima que comprende hidrocarburos aromáticos C₈ y más pesados que comprende (a) destilar la materia prima para separar hidrocarburos aromáticos C₈ de hidrocarburos más pesados en una columna de xilenos que comprende un corte lateral para obtener un producto de concentración de orto-xileno y (b) poner en contacto los hidrocarburos aromáticos C₈ en una etapa de adsorción selectiva en condiciones de adsorción en fase líquida con un adsorbente que comprende una zeolita, adsorber el meta-xileno, retirar la porción no adsorbida de dicha mezcla de contacto con dicho adsorbente mediante una corriente de refinado y recuperar el meta-xileno de alta pureza por desorción con un desorbente en condiciones de desorción.

Una realización más específica es un procedimiento para recuperar meta-xileno de alta pureza a partir de una materia prima no extraída que comprende hidrocarburos aromáticos C₈ y más pesados que comprende (a) destilar la materia prima para separar hidrocarburos aromáticos C₈ de hidrocarburos más pesados en una columna de xilenos que comprende un corte lateral para obtener un producto de concentración de orto-xileno y (b) poner en contacto los hidrocarburos aromáticos C₈ en una etapa de adsorción selectiva en condiciones de adsorción en fase líquida con un adsorbente que comprende una zeolita, adsorber el meta-xileno, retirar la porción no adsorbida de dicha mezcla de contacto con dicho adsorbente mediante una corriente de refinado y recuperar el meta-xileno de alta pureza por desorción con un desorbente en condiciones de desorción.

Una realización más específica aún es un procedimiento para recuperar meta-xileno de alta pureza a partir de una materia prima que comprende hidrocarburos aromáticos C₈ y más pesados que comprende (a) destilar la materia prima para separar hidrocarburos aromáticos C₈ de hidrocarburos más pesados en una columna de xilenos que comprende un corte lateral para obtener un producto de concentración de orto-xileno; (b) poner en contacto los hidrocarburos aromáticos C₈ en una etapa de adsorción selectiva en condiciones de adsorción en fase líquida con un adsorbente que comprende una zeolita, adsorber el meta-xileno, retirar la porción no adsorbida de dicha mezcla de contacto con dicho adsorbente mediante una corriente de refinado y recuperar el meta-xileno de alta pureza por desorción con un desorbente en condiciones de desorción e (c) isomerizar la corriente de refinado con un catalizador de isomerización en condiciones de isomerización para obtener una corriente isomerizada y destilar la corriente

ES 2 621 853 T3

isomerizada junto con la materia prima para separar hidrocarburos aromáticos C₈ de los hidrocarburos más pesados y un producto de concentración de orto-xileno.

Breve descripción de los dibujos

5

10

35

40

45

50

55

La Figura 1 ilustra el procedimiento de recuperación de meta-xileno de la invención.

La Figura 2 ilustra la recuperación de meta-xileno con la adición de isomerización de compuestos aromáticos C₈ para aumentar el rendimiento en meta-xileno.

Descripción detallada de la invención

La materia prima de la presente invención comprende hidrocarburos aromáticos C_8 y más pesados y los compuestos aromáticos más pesados deberían retirarse sustancialmente antes del tratamiento de los compuestos aromáticos C_8 para recuperar meta-xileno. Los compuestos aromáticos C_8 tendrán en general un contenido en etilbenceno en el intervalo amplio de 1 a 50% en peso, un contenido en para-xileno en el intervalo de 0 a 30% en peso, un contenido en meta-xileno en el amplio intervalo de 20 a 95% en peso y un contenido en orto-xileno en el intervalo de 1 a 35% en peso. Si procede del reformado de nafta de petróleo, los intervalos más normales son de 5 a 20% en peso etilbenceno, 10 a 25% en peso para-xileno, 35 a 55% en peso meta-xileno y 15 a 30% en peso orto-xileno.

La materia prima puede proceder de cualquiera de una variedad de fuentes originales, por ejemplo, refinado de petróleo, craqueo térmico o catalítico de hidrocarburos, coquización de carbón o conversiones petroquímicas. Preferiblemente, la materia prima de la presente invención se encuentra en fracciones apropiadas de varias corrientes de refinería de petróleo, por ejemplo, como componentes individuales o como fracciones obtenidas por el fraccionamiento selectivo y la destilación de hidrocarburos craqueados o reformados de manera catalítica. La materia prima no requiere comprender compuestos aromáticos altamente concentrados; el procedimiento de esta invención permite la recuperación de meta-xileno de corrientes tales como reformado catalítico con o sin extracción de compuestos aromáticos posterior para obtener una materia prima extraída. Una materia prima no extraída para el procedimiento presente puede contener hidrocarburos no aromáticos, es decir, naftenos y parafinas, en una cantidad hasta 30% en peso, pero preferiblemente comprende al menos 95% en peso compuestos aromáticos.

El presente procedimiento puede aplicarse en cualquier procedimiento de recuperación en el que uno de los compuestos de la alimentación interfiera con la recuperación de un producto deseado. Podía aplicarse, por ejemplo, a la recuperación de para-xileno o meta-xileno basándose en un procedimiento de cristalización fraccionada o un procedimiento de separación adsortiva, los dos conocidos en la técnica. Está dentro del alcance de la invención que se recupere tanto para-xileno como meta-xileno de una mezcla de compuestos aromáticos C₈. La invención se detalla en la presente memoria con respecto a su aplicación preferida para la separación adsortiva de meta-xileno.

La materia prima se fracciona, como se muestra en la Figura 1, para retirar compuestos C_9 y más pesados que hierven por encima de los compuestos aromáticos C_8 . La columna 10 trata la materia prima 11 para recuperar los compuestos aromáticos C_8 en el destilado de cabeza en la corriente 12. Preferiblemente, la materia prima de la corriente 12 para adsorción contiene cantidades limitadas (menos de 5% en moles, preferiblemente menos de 2% en moles) de otros compuestos, tales como compuestos aromáticos C_9 y más preferiblemente es esencialmente 100% compuestos aromáticos C_8 . Los materiales pesados se retiran de la cola de la columna en la corriente 13.

La corriente 14 representa un producto de concentración de orto-xileno tomado como un corte lateral de la columna 10. El corte lateral contiene al menos 40% en peso, más normalmente al menos 50% en peso y especialmente al menos 60% en peso, orto-xileno. Retirando el orto-xileno como un corte lateral previo a extraer meta-xileno de los compuestos aromáticos C₈, se reduce la concentración de alimentación del componente clave en la separación adsortiva con meta-xileno durante la extracción. Opcionalmente puede recuperarse orto-xileno de esta corriente por fraccionamiento.

Los compuestos aromáticos C₈ en la corriente 12 se tratan en la extracción 20 de meta-xileno en una etapa de adsorción selectiva. Se recupera meta-xileno de alta pureza, preferiblemente con una pureza de al menos 99% en peso, en la corriente 21 por un adsorbente que adsorbe selectivamente el m-xileno y la corriente 22 contiene los compuestos aromáticos C₈ no adsorbidos restantes como líquido refinado.

Puede usarse cualquiera de los aparatos convencionales empleados en puesta en contacto de fluido-sólido en lecho estático para la absorción selectiva. Un sistema de flujo de lecho móvil adecuado para uso en el procedimiento de la presente invención es el procedimiento de lecho móvil simulado de alta eficacia en equicorriente descrito en la patente de EE.UU. 4.402.832 y la patente de EE.UU. 4.478.721, incorporadas como referencia en la presente memoria. Son muy preferidos los sistemas de flujo contracorriente de lecho móvil o de lecho móvil simulado, contracorriente, para instalaciones comerciales. En un procedimiento de lecho móvil simulado, las operaciones de adsorción y desorción tienen lugar de manera continua, lo que permite tanto la producción continua de un extracto como una corriente de refinado y el uso continuo de las corrientes de alimentación y desorbente. Los principios de operación y la secuencia de las etapas de un sistema de flujo de lecho móvil se describen en la patente de EE.UU. 2.985.589; la patente de EE.UU. 3.310.486 y la patente de EE.UU. 4.385.993, incorporadas en la presente memoria como referencia en la presente memoria para su explicación a este respecto. En dicho sistema, es el movimiento

progresivo de múltiples puntos de acceso del líquido hacia abajo de una cámara adsorbente que simula el movimiento hacia arriba de adsorbente contenido en una o más cámaras. Coincidente con este movimiento hacia arriba simulado del adsorbente sólido está el movimiento del líquido que ocupa el volumen vacío del lecho empaquetado de adsorbente. Para mantener el movimiento simulado, se puede proporcionar por una bomba un flujo líquido bajando la cámara adsorbente. Como un punto de acceso de líquido activo se desplaza por un ciclo, esto es, desde la parte superior de la cámara al fondo, la bomba de circulación de la cámara proporciona diferentes caudales. Se puede proporcionar un controlador de flujo programado para fijar y regular estos caudales.

5

10

15

40

45

50

55

60

Los términos usados en la presente memoria se definen como sigue. El "extracto" es meta-xileno (corriente 21) que es adsorbido más selectivamente por el adsorbente. Un "líquido refinado" es un compuesto o tipo de compuesto que es adsorbido de manera menos selectiva (corriente 22, otros xilenos y etilbenceno). El término "desorbente" es un material capaz de desorber un componente del extracto del adsorbente.

Se prefiere una operación en fase líquida para el procedimiento de adsorción selectiva debido a la naturaleza de los materiales que se están separando. Las condiciones de adsorción pueden incluir un intervalo de temperatura de 20° a 200°C., siendo preferido un intervalo de 100° a 150°C y siendo muy preferida una temperatura de 120° a 130°C. Las condiciones de adsorción también incluyen un intervalo de presión de desde atmosférica a 3,5 MPa como se requiera para asegurar las operaciones en fase líquida, siendo preferido con presiones de atmosférica a 1,8 MPa. Las condiciones de desorción incluyen preferiblemente la misma temperatura y presión que las usadas para adsorción.

El desorbente usado en adsorción selectiva debe desplazar principalmente un componente del extracto del adsorbente con caudales másicos razonables sin que sea adsorbido tan fuertemente como para evitar que se desplace excesivamente en un ciclo de adsorción. En segundo lugar, los materiales desorbentes deben ser compatibles con el adsorbente particular y la mezcla de alimentación particular. Adicionalmente, los materiales desorbentes pueden no reaccionar químicamente con, o causar una reacción química de, un componente de extracto o un componente de refinado.

Puesto que el líquido refinado y el extracto de adsorción típicamente contienen materiales desorbentes, los materiales desorbentes deberían ser adicionalmente sustancias que sean fácilmente separables de la mezcla de alimentación que se hace pasar al tratamiento. Al menos una porción del material desorbente se recupera normalmente del extracto y las corrientes de refinado de un procedimiento de separación adsortiva por destilación o evaporación y se devuelve a la adsorción selectiva.

30 El adsorbente usado en la adsorción selectiva comprende una zeolita, convenientemente una zeolita X o Y. El adsorbente comprende preferiblemente una zeolita Y de sodio, descrita en general en la patente de EE.UU. 3.130.007. Se prefiere que una porción minoritaria de los iones sodio sean reemplazados por iones litio. Típicamente, las partículas adsorbentes usadas en procedimientos de separación contienen pequeños cristales de zeolita dispersados en una matriz inorgánica amorfa tal como alúmina o arcilla. Se prefiere un aglutinante de arcilla que comprenda tanto sílice como alúmina. La zeolita estará presente normalmente en las partículas adsorbentes en cantidades que oscilen de 75 a 98% en peso.

La Figura 2 añade isomerización de compuestos aromáticos C₈ de los que se ha recuperado meta-xileno como se describió anteriormente para el esquema de flujo de la Figura 1. Después de recuperación de meta-xileno por la Figura 1, la corriente 22 de refinado pasa a la unidad 30 de isomerización, preferiblemente junto con producto 14 de concentración de orto-xileno y opcionalmente junto con hidrógeno en la corriente 31. La isomerización establece una distribución cerca del equilibrio de los compuestos aromáticos C₈, aumentando así la concentración de meta-xileno en la corriente 32. Se convierte el etilbenceno en el líquido refinado en xilenos adicionales o se convierte en benceno por desalquilación, dependiendo del tipo de catalizador de isomerización usado. Se retiran los extremos ligeros, especialmente tolueno y compuestos más ligeros, en la corriente 33; dicha eliminación puede combinarse con otras operaciones en un complejo aromático. El producto isomerizado puede ser enviado a la columna 10 de xilenos para retirar los materiales pesados y un producto de concentración de orto-xileno como se muestra o, alternativamente, se envía directamente a la unidad 20 de extracción de meta-xileno.

La corriente de líquido refinado se pone en contacto en la unidad 30 de isomerización con un catalizador de isomerización en condiciones de isomerización. El catalizador de isomerización comprende típicamente un componente de tamiz molecular, un componente de metal y un componente de óxido inorgánico. La selección del componente de tamiz molecular permite el control sobre la realización del catalizador entre isomerización de etilbenceno y desalquilación de etilbenceno dependiendo de la demanda total de benceno. Por consiguiente, el tamiz molecular puede ser aluminosilicato zeolítico o un tamiz molecular no zeolítico. El componente de aluminosilicato zeolítico (o zeolita) es típicamente una pentasil zeolita, que incluye las estructuras de MFI, MEL, MTW, MTT y FER (Comisión sobre nomenclatura de zeolitas de la IUPAC, por sus siglas en inglés), una betazeolita o una mordenita. El tamiz molecular no zeolítico es típicamente uno o más de los tipos de estructura AEL, especialmente SAPO-11 o uno o más de los tipos de estructura ATO, especialmente MAPSO-31, según el "Atlas of Zeolite Structure Types" (Butterworth-Heineman, Boston, Mass., 3ª ed. 1.992). El componente de metal es típicamente un componente de metal noble y puede incluir un componente modificador de metal de base, opcional, además del metal noble o en lugar del metal noble. El metal noble es un metal del grupo del platino seleccionado de uno o más de: platino,

paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio. El metal de base se selecciona del grupo que consiste en: renio, estaño, germanio, plomo, cobalto, níquel, indio, galio, cinc, uranio, disprosio, talio y mezclas de los mismos. El metal de base puede combinarse con otro metal de base o con un metal noble. Las cantidades de metal totales adecuadas en el catalizador de isomerización oscilan de 0,01 a 10% en peso, preferido el intervalo de 0,1 a 3% en peso. Las cantidades de zeolita adecuadas en el catalizador oscilan de 1 a 99% en peso, preferiblemente entre 10 y 90% en peso y más preferiblemente entre 25 y 75% en peso. El equilibrio del catalizador comprende un aglutinante de óxido inorgánico, típicamente alúmina. Un catalizador de isomerización para uso en la presente invención se describe en la patente de EE.UU. 4.899.012, que se incorpora por la presente por referencia.

Las condiciones de isomerización típicas incluyen una temperatura en el intervalo de 0° a 600°C y presión de atmosférica a 5 MPa. La velocidad espacial horaria líquida de hidrocarburos de la materia prima relativa al volumen de catalizador es de 0,1 a 30 h⁻¹. El hidrocarburo pone en contacto el catalizador en mezcla con una corriente que contiene hidrógeno gaseoso en una tubería en una relación en moles de hidrógeno a hidrocarburo de 0,5:1 a 15:1 o más y preferiblemente una relación de 0,5 a 10. Si se usan condiciones en fase líquida para isomerización, entonces no se añade hidrógeno a la unidad.

Los ejemplos mostrados a continuación están destinados a ilustrar más el procedimiento de esta invención y no se deberían interpretar como limitantes del alcance y espíritu de dicho procedimiento. Los ejemplos presentan resultados de ensayo para varios adsorbentes y condiciones determinadas usando los métodos de ensayo de pulso dinámico y de pulso inverso, descritos previamente, corroborados y ajustados para igualar los resultados comerciales reales.

20 Ejemplo

25

5

Se evaluó una materia prima aromática C₈ y más pesada para recuperación de meta-xileno según los métodos de la técnica conocida y el método de la invención. La materia prima presentaba la siguiente composición en % en peso:

Compuestos no aromáticos C ₇	0,059
Tolueno	0,095
Compuestos no aromáticos C ₈	0,819
Etilbenceno	14,838
Para-xileno	10,144
Meta-xileno	26,837
Orto-xileno	14,957
Compuestos no aromáticos C ₉	0,541
C ₉ + compuestos aromáticos	31,710

Se calcularon rendimientos y factores de operación para extracción e isomerización de meta-xileno, convencionales, y para el procedimiento de la invención con un corte lateral de la columna de xileno que comprendía un producto de concentración de orto-xileno, las figuras se normalizaron a un estándar de 100 para el esquema convencional.

	Convencional	Invención
Materia prima de compuestos aromáticos C8	100	100
Producto de meta-xileno.	100	100
Tasa de alimentación de separación adsortiva	100	94
Circulación desorb., separación adsortiva	100	94

ES 2 621 853 T3

	Convencional	Invención
Tasa de alimentación de unidad de isomerización	100	107
Tasa de alimentación de la columna de xileno	100	104

Se calcularon los costes de utilidades relativos sobre una base típica para comparar la invención para la técnica conocida con resultados como sigue por tonelada métrica de meta-xileno; el procedimiento de la invención da como resultado ahorros sustanciales:

Coste de utilidad relativa/tonelada de metaxileno.	Convencional	Invención
Separación adsortiva	0,828	0,778
Unidad de isomerización	0,066	0,071
Columna de xileno	0,106	0,110
Total	1,000	0,959

REIVINDICACIONES

- 1. Un procedimiento para recuperar meta-xileno de alta pureza de una materia prima que comprende hidrocarburos aromáticos C₈ y más pesados, que comprende:
 - (a) destilar la materia prima para separar hidrocarburos aromáticos C₈ de hidrocarburos más pesados en una columna de xilenos que comprende un corte lateral para obtener un producto de concentración de orto-xileno;
 - (b) poner en contacto los hidrocarburos aromáticos C₈ en una etapa de adsorción selectiva en condiciones de adsorción en fase líquida con un adsorbente que comprende una zeolita, adsorber el meta-xileno, retirar la porción no adsorbida de dicha mezcla de contacto con dicho adsorbente mediante una corriente de refinado y recuperar el meta-xileno de alta pureza por desorción con un desorbente en condiciones de desorción.
- 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el producto de concentración de orto-xileno comprende al menos 40% en peso de orto-xileno.
- 3. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además fraccionamiento del producto de concentración de orto-xileno para recuperar orto-xileno de alta pureza.
 - 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el adsorbente comprende zeolita Y.
 - 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el desorbente consiste esencialmente en tolueno.
 - 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el desorbente consiste esencialmente en indano.
- 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que las condiciones de adsorción incluyen una temperatura de 100 a 150°C.
 - 8. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además recuperar para-xileno de la materia prima.
 - 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la materia prima se ha preparado por extracción de compuestos aromáticos de una mezcla de hidrocarburos.
- 10. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además isomerizar la corriente de refinado con un catalizador de isomerización en condiciones de isomerización para obtener una corriente isomerizada y destilar la corriente isomerizada junto con la materia prima para separar hidrocarburos aromáticos C8 de los hidrocarburos más pesados y un producto de concentración de orto-xileno.

30

5

10

15

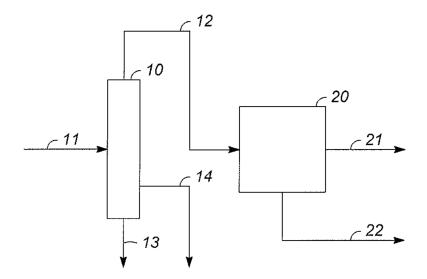


FIG. 1

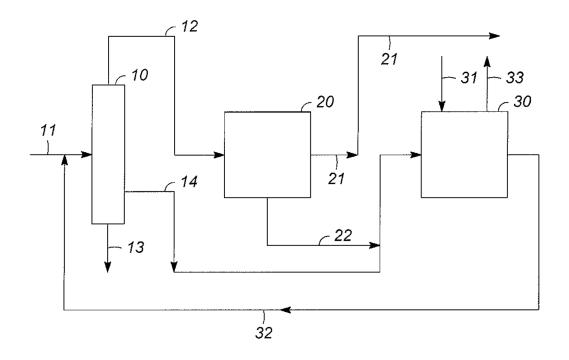


FIG. 2