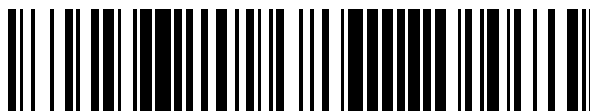


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 037**

51 Int. Cl.:

**C10G 35/095** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2007** E 11175988 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018** EP 2383326

54 Título: **Método para potenciar un catalizador de aromatización**

30 Prioridad:

**28.07.2006 US 820748 P**  
**20.07.2007 US 780693**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.04.2018**

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP**  
**(100.0%)**  
**10001 Six Pines Drive**  
**The Woodlands, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**BLESSING, CHRISTOPHER, D.;**  
**BROWN, SCOTT, H.;**  
**CHEUNG, TIN-TACK, PETER;**  
**GLOVA, DAVID J.;**  
**HASENBERG, DANIEL, M.;**  
**HOLTERMAN, DENNIS, L.;**  
**KHARE, GYANESH, P. y**  
**KNORR, DANIEL, B.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 665 037 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

Método para potenciar un catalizador de aromatización

**Antecedentes**

5 La descripción se refiere en general a la aromatización de hidrocarburos con un catalizador de aromatización. Específicamente, la descripción se refiere a un método para activar y/o potenciar un catalizador de aromatización mediante la adición de un nitrogenado.

10 La conversión catalítica de hidrocarburos a compuestos aromáticos, denominada aromatización o reformado, es un importante proceso industrial. Las reacciones de aromatización pueden incluir deshidrogenación, isomerización e hidrocrackeo de los hidrocarburos, y cada una de ellas produce compuestos aromáticos específicos. Estas reacciones se llevan a cabo generalmente en uno o varios reactores de aromatización que contienen un catalizador de aromatización. El catalizador puede aumentar las velocidades de reacción, la producción de aromáticos deseados y/o los ritmos de producción para los compuestos aromáticos deseados. Dada su importancia comercial, existe una necesidad continua de métodos y sistemas mejorados relacionados con procesos y catalizadores de aromatización.

15 El documento US 5558767 describe un procedimiento de regeneración de catalizador que utiliza equipo de gas neto. El documento GB 2142648 describe un proceso de reformado que tiene alta selectividad y actividad para deshidrociclación, isomerización y deshidroisomerización. El documento US 2935464 describe un proceso de hidroformado con la adición de una base nitrogenada. El documento US 2944090 describe la producción de benceno. El documento US 3347782 describe un método para estabilizar catalizadores de reformado de metal del grupo del platino.

**20 Compendio**

En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para aromatización de hidrocarburos que comprende:

añadir amoníaco en calidad de un nitrogenado a una corriente de hidrocarburo para producir una corriente de hidrocarburo potenciada;

25 poner en contacto la corriente de hidrocarburo potenciada con un catalizador de aromatización en una zona de reacción, en donde el catalizador comprende un soporte de zeolita no ácida, un metal del grupo VIII y uno o varios haluros; y

recuperar un efluente que comprende hidrocarburos aromáticos;

30 y en donde el soporte de zeolita no ácida es zeolita L, zeolita X, zeolita Y, zeolita omega, beta, mordenita o combinaciones de las mismas, el metal del grupo VIII es platino, y los uno o varios haluros son fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro o combinaciones de los mismos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para aromatización de hidrocarburos que comprende:

35 añadir amoníaco en calidad de un nitrogenado a una corriente de hidrocarburo para producir una corriente de hidrocarburo potenciada, a una corriente de reciclado de hidrógeno para producir una corriente de reciclado potenciada, o a ambas;

poner en contacto la corriente de hidrocarburo potenciada, la corriente de reciclado potenciada, o ambas, con un catalizador de aromatización;

recuperar un efluente que comprende hidrocarburos aromáticos; y

40 controlar la adición del nitrogenado a la corriente de hidrocarburo, a la corriente de reciclado, o a ambas, para mantener uno o varios parámetros de proceso dentro de un intervalo deseado, controlándose el nitrogenado para mantener una  $T_{eq}$  a través de uno o varios reactores del proceso, en donde  $T_{eq}$  se refiere a la temperatura media ponderada de entrada de reactor equivalente que se requeriría para hacer transcurrir una reacción de aromatización catalítica hasta una conversión especificada, en un conjunto estándar de condiciones de trabajo del reactor;

45 y en donde el soporte de zeolita no ácida es zeolita L, zeolita X, zeolita Y, zeolita omega, beta, mordenita o combinaciones de las mismas, el metal del grupo VIII es platino, y los uno o varios haluros son fluoruro, cloruro,

bromuro, yoduro o combinaciones de los mismos.

5 También se describe en la presente memoria un procedimiento para aromatización de hidrocarburos que comprende añadir un nitrogenado, o un nitrogenado y un oxigenado, a una corriente de hidrocarburo para producir una corriente de hidrocarburo potenciada, y poner en contacto la corriente de hidrocarburo potenciada con un catalizador de aromatización, produciendo así un efluente de reactor de aromatización que comprende hidrocarburos aromáticos, en donde el catalizador comprende un soporte de zeolita no ácida, un metal del grupo VIII y uno o varios haluros.

10 También se describe en la presente memoria un procedimiento para aromatización de hidrocarburos que comprende añadir un nitrogenado, o un nitrogenado y un oxigenado, a una corriente de hidrocarburo para producir una corriente de hidrocarburo potenciada, a una corriente de reciclado de hidrógeno para producir una corriente de reciclado potenciada, o a ambas, poner en contacto la corriente de hidrocarburo potenciada, la corriente de reciclado potenciada, o ambas, con un catalizador de aromatización en un reactor de aromatización para producir un efluente de reactor de aromatización que comprende hidrocarburos aromáticos y controlar la adición del nitrogenado, o el nitrogenado y el oxigenado, a la corriente de hidrocarburo potenciada, a la corriente de reciclado potenciada, o a ambas, para mantener uno o varios parámetros de proceso dentro de un intervalo deseado.

15 También se describe en la presente memoria un procedimiento para aromatización de hidrocarburos que comprende monitorizar la presencia de un nitrogenado, o un nitrogenado y un oxigenado, en un reactor de aromatización, monitorizar al menos un parámetro de proceso que indica la actividad del catalizador de aromatización, modificar la cantidad del nitrogenado, o el oxigenado y el nitrogenado, en el reactor de aromatización, afectando de ese modo al parámetro.

## 20 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un diagrama de flujo de proceso que muestra una realización de un sistema de aromatización;

la Figura 2A ilustra una manera de añadir el nitrogenado, o el oxigenado y el nitrogenado, al catalizador de aromatización.

25 La Figura 2B ilustra otra manera de añadir el nitrogenado, o el oxigenado y el nitrogenado, al catalizador de aromatización.

La Figura 2C ilustra otra manera de añadir el nitrogenado, o el oxigenado y el nitrogenado, al catalizador de aromatización.

La Figura 2D ilustra otra manera de añadir el nitrogenado, o el oxigenado y el nitrogenado, al catalizador de aromatización.

30 La Figura 3A es un gráfico que ilustra la relación entre el contenido de agua y el tiempo de uso para un catalizador de aromatización;

la Figura 3B es un gráfico que ilustra la relación entre la  $T_{eq}$  y el tiempo de uso para un catalizador de aromatización;

la Figura 4 es un gráfico que ilustra la relación entre la temperatura ajustada al rendimiento y el tiempo de uso para un catalizador de aromatización;

35 la Figura 5 es otro gráfico que ilustra la relación entre la temperatura ajustada al rendimiento y el tiempo de uso para un catalizador de aromatización;

la Figura 6 es un gráfico que ilustra la relación entre la temperatura ajustada al rendimiento ( $T_{yld}$ , por su abreviatura en inglés) y el tiempo de uso para un catalizador de aromatización;

40 la Figura 7 es otro gráfico que ilustra la relación entre la temperatura ajustada al rendimiento ( $T_{yld}$ ) y el tiempo de uso para un catalizador de aromatización;

la Figura 8A es un gráfico que ilustra la relación entre la velocidad de alimentación y el tiempo de uso para un catalizador de aromatización;

la Figura 8B es un gráfico que ilustra la relación entre el rendimiento de benceno y el tiempo de uso para un catalizador de aromatización;

45 la Figura 8C es un gráfico que ilustra la relación entre la conversión a benceno, la actividad endotérmica y el tiempo

de uso para un catalizador de aromatización;

la Figura 8D es un gráfico que ilustra la relación entre la  $T_{eq}$  y el tiempo de uso para un catalizador de aromatización;

la Figura 9 es un gráfico que ilustra la relación entre la temperatura ajustada al rendimiento y el tiempo de uso para un catalizador de aromatización;

- 5 la Figura 10 es un gráfico que ilustra la relación entre la producción de aromáticos y el tiempo de uso para un catalizador de aromatización;

la Figura 11 es un gráfico que ilustra la relación entre la temperatura de pozo y el tiempo de uso para un catalizador de aromatización.

### Descripción detallada

- 10 En la presente memoria se describen nuevos métodos y sistemas para aromatizar hidrocarburos y/o activar, conservar y/o aumentar la productividad de un catalizador de aromatización. En general, se ha pensado que el agua e impurezas que pueden convertirse en agua son perjudiciales para los catalizadores de aromatización, causando la sinterización del platino y dañando así el catalizador. Por tanto, la opinión convencional es que se deben purgar rigurosamente del sistema de aromatización agua, oxigenados o nitrogenados. Por ejemplo, cuando se emplean los catalizadores descritos en la presente memoria generalmente se ha considerado ventajoso reducir sustancialmente o eliminar la presencia de agua y oxígeno en la alimentación de hidrocarburo al sistema de aromatización y/o en una corriente de reciclado de hidrógeno dentro del sistema de aromatización. Específicamente, han sido deseables niveles de agua tan bajos como media parte por millón en volumen (0,5 ppmv) en la alimentación y en el reciclado de hidrógeno. Dicha opinión generalmente aceptada se evidencia por la presencia de hidrottratadores y secadores en la corriente de alimentación y secadores en la corriente de reciclado de hidrógeno de procesos de aromatización convencionales. Contrariamente a tal opinión comúnmente aceptada, los autores de la presente invención han hallado que cierta cantidad de agua es beneficiosa para activar, conservar y/o aumentar la productividad de ciertos tipos de catalizadores de aromatización. Específicamente, se puede introducir en el sistema de aromatización un nitrogenado, o un nitrogenado y un oxigenado, en diversos momentos, en diversos lugares y de diversas maneras, dando así lugar a que durante el proceso de aromatización esté presente en uno o varios reactores de aromatización una cantidad específica de agua y/o amoníaco. La presencia de la cantidad específica de agua y/o amoníaco en el reactor de aromatización activa o potencia el catalizador de aromatización.

- La Figura 1 ilustra una realización de un sistema 100 de reactor catalítico adecuado para el uso en un sistema y procedimiento de aromatización tales como se describen en la presente memoria. En la realización mostrada en la Figura 1, el sistema 100 de reactor catalítico comprende cuatro reactores de aromatización en serie: reactores 10, 20, 30 y 40. No obstante, el sistema 100 de reactor catalítico puede comprender cualquier número y configuración adecuados de reactores de aromatización, por ejemplo uno, dos, tres, cinco, seis o más reactores en serie o en paralelo. Al ser las reacciones de aromatización muy endotérmicas, se producen grandes caídas de temperatura al atravesar los reactores 10, 20, 30 y 40. Por lo tanto, cada reactor 10, 20, 30 y 40 de la serie puede comprender un horno correspondiente 11, 21, 31 y 41, respectivamente, para volver a calentar los componentes a una temperatura deseada con el fin de mantener una velocidad de reacción deseada. Como alternativa, cuando sea práctico uno o varios reactores 10, 20, 30 y 40 pueden compartir un horno común. En la presente memoria se puede denominar zona de reacción a todos los reactores 10, 20, 30 y 40, los hornos 11, 21, 31 y 41 y las conducciones asociadas.

- En la Figura 1, la alimentación 101 de hidrocarburo se combina con la corriente 119 de reciclado para formar la corriente 102 de alimentación combinada, que es alimentada al proceso 80 de purificación. El proceso 80 de purificación emplea procesos conocidos para purificar la alimentación de hidrocarburo, que pueden incluir el fraccionamiento y/o tratamiento de la alimentación de hidrocarburo. En la presente memoria, el término "fraccionamiento" incluye la eliminación de hidrocarburos pesados (por ejemplo,  $C_9^+$ ) y/o hidrocarburos ligeros (por ejemplo,  $C_5^-$ ). En la presente memoria, los términos "tratamiento" y "eliminación" se refieren indistintamente a la eliminación de impurezas, tales como oxigenados, azufre y/o metales, de la alimentación de hidrocarburo. Se puede combinar la alimentación purificada 103 resultante con un reciclado 116 de hidrógeno seco para producir la alimentación purificada 104 rica en hidrógeno, que después se puede combinar con el nitrogenado 105, o el nitrogenado y el oxigenado, para producir una corriente 106 de alimentación al reactor. Se puede alimentar nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al sistema 100 del reactor en uno o varios lugares además de la corriente 105 o como alternativa a la corriente 105, como se describirá con más detalle en la presente memoria.

- Se precalienta la corriente 106 de alimentación al reactor en un primer horno 11, que calienta los hidrocarburos hasta una temperatura deseada, produciendo así una primera alimentación 107 de reactor. La primera alimentación 107 de reactor es alimentada al reactor 10, donde se ponen en contacto los hidrocarburos con un catalizador de aromatización en condiciones de reacción (por ejemplo, temperatura y presión) adecuadas que aromatizan uno o varios componentes de la alimentación, aumentando de ese modo el contenido de aromáticos de la misma. Del

primer reactor 10 se recupera un primer efluente 108 de reactor que comprende aromáticos, alimentación sin reaccionar y otros compuestos de hidrocarburo o subproductos.

5 Después se precalienta el primer efluente 108 de reactor en el segundo horno 21, que calienta los hidrocarburos hasta una temperatura deseada, produciendo así una segunda alimentación 109 de reactor. La segunda alimentación 109 de reactor es alimentada después al reactor 20, donde se ponen en contacto los hidrocarburos con un catalizador de aromatización en condiciones de reacción adecuadas para aromatizar uno o varios componentes de la alimentación con el fin de aumentar el contenido de aromáticos de la misma. Del segundo reactor 20 se recupera un segundo efluente 110 de reactor que comprende aromáticos, alimentación sin reaccionar y otros compuestos de hidrocarburo o subproductos.

10 Después se precalienta el segundo efluente 110 de reactor en el tercer horno 31, que calienta los hidrocarburos hasta una temperatura deseada, produciendo así una tercera alimentación 111 de reactor. La tercera alimentación 111 de reactor es alimentada después al reactor 30, donde se ponen en contacto los hidrocarburos con un catalizador de aromatización en condiciones de reacción adecuadas para aromatizar uno o varios componentes de la alimentación con el fin de aumentar el contenido de aromáticos de la misma. Del tercer reactor 30 se recupera un tercer efluente 112 de reactor que comprende aromáticos, alimentación sin reaccionar y otros compuestos de hidrocarburo o subproductos.

15 Después se precalienta el tercer efluente 112 de reactor en el cuarto horno 41, que calienta los hidrocarburos hasta una temperatura deseada, produciendo así una cuarta alimentación 113 de reactor. La cuarta alimentación 113 de reactor es alimentada después al reactor 40, donde se ponen en contacto los hidrocarburos con un catalizador de aromatización en condiciones de reacción adecuadas para aromatizar uno o varios componentes de la alimentación con el fin de aumentar el contenido de aromáticos de la misma. Del cuarto reactor 40 se recupera un cuarto efluente 114 de reactor que comprende compuestos aromáticos, alimentación sin reaccionar y otros compuestos de hidrocarburo o subproductos.

20 Después se alimenta el cuarto efluente 114 de reactor a un proceso 50 de separación de hidrógeno que emplea una serie de procesos conocidos para separar un reciclado 115 de hidrógeno de un reformado 117. El reformado 117 comprende los productos de reacción de aromatización de los reactores 10, 20, 30 y 40 (por ejemplo, compuestos aromáticos y no aromáticos) además de cualquier alimentación sin reaccionar y otros compuestos de hidrocarburo o subproductos. Se puede secar el reciclado 115 de hidrógeno en un secador 60, formando así reciclado seco 116 de hidrógeno, que se puede reciclar después a la alimentación purificada 103. El reformado 117 pasa a un proceso 70 de purificación-extracción, que separa el reciclado 119 de refinado y subproductos de reactor (no mostrados) de los aromáticos 118. Los procesos 50 de separación de hidrógeno y los procesos 70 de purificación-extracción son bien conocidos en la técnica y están descritos en numerosas patentes, entre ellas la patente de EE. UU. 5,401,386 de Morrison *et al.* titulada "Reforming Process for Producing High-Purity Benzene" (Procedimiento de reformado para producir benceno de alta pureza", la patente de EE. UU. 5,877,367 de Witte titulada "Dehydrocyclization Process with Downstream Dimethylbenzene Removal" (Procedimiento de deshidrociclación con eliminación de dimetilbenceno aguas abajo", y la patente de EE. UU. 6,004,452 de Ash *et al.* titulada "Process for Converting Hydrocarbon Feed to High Purity Benzene and High Purity Paraxylene" (Procedimiento para convertir alimentación de hidrocarburo en benceno de alta pureza y paraxileno de alta pureza". Se recicla luego el reciclado 119 de refinado a la alimentación 101 y se venden los compuestos aromáticos 118 o se utilizan de otro modo según se desee. En aras de la simplicidad, la Figura 1 no ilustra las corrientes de subproductos que se eliminan del sistema 100 de reactor catalítico en diversos puntos a lo largo del sistema. Sin embargo, las personas con pericia ordinaria en la técnica conocen la composición y la ubicación de tales corrientes de subproductos. Además, aunque la Figura 1 muestra la adición del nitrogenado 105, o nitrogenado y oxigenado, a la alimentación purificada 104 rica en hidrógeno, las personas con pericia ordinaria en la técnica reconocerán que se puede añadir el nitrogenado, o el nitrogenado y oxigenado, a cualquiera de las corrientes de proceso 101, 102, 103, 104, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 119 o sus diversas combinaciones.

25 En diversas realizaciones, el sistema de reactor catalítico descrito en la presente memoria puede comprender un sistema de lecho fijo de catalizador, un sistema de lecho móvil de catalizador, un sistema de lecho fluidizado de catalizador o combinaciones de los mismos. Dichos sistemas de reactor pueden ser discontinuos o continuos. En una realización, el sistema de reactor catalítico es un sistema de lecho fijo que comprende uno o varios reactores de lecho fijo. En un sistema de lecho fijo, se puede precalentar la alimentación en tubos de horno y hacerla pasar a al menos un reactor que contiene un lecho fijo del catalizador. El flujo de la alimentación puede ser hacia arriba, hacia abajo o radialmente a través del reactor. En diversas realizaciones, se puede hacer funcionar el sistema de reactor catalítico descrito en la presente memoria como un sistema de reactor catalítico adiabático o como un sistema de reactor catalítico isotérmico. En la presente memoria, la expresión "reactor catalítico" y el término "reactor" se refieren indistintamente a la vasija del reactor, a partes internas del reactor y a equipo de proceso asociado, incluidos, pero sin limitación, el catalizador, materiales de relleno inertes, festones, distribuidores de flujo, tubos centrales, bocas de reactor, sistema de transferencia y distribución del catalizador, hornos y otros dispositivos calefactores, equipo de transferencia térmica y tuberías.

En una realización, el sistema de reactor catalítico es un sistema de reactor de aromatización que comprende al menos un reactor de aromatización y su correspondiente equipo de procesamiento. En la presente memoria, los términos "aromatización", "aromatizar", "reformado" y "reformar" se refieren al tratamiento de una alimentación de hidrocarburo para proporcionar un producto enriquecido en aromáticos, que en una realización es un producto cuyo contenido de aromáticos es mayor que el de la alimentación. Típicamente, uno o varios componentes de la alimentación experimentan una o más reacciones de reformado para producir aromáticos. Algunas de las reacciones de hidrocarburos que se producen durante la operación de aromatización incluyen la deshidrogenación de ciclohexanos para dar aromáticos, la deshidroisomerización de alquilciclopentanos para dar aromáticos, la deshidrociclación de hidrocarburos acíclicos para dar aromáticos o combinaciones de las mismas. También tienen lugar otras diversas reacciones, entre ellas la desalquilación de alquilbencenos, la isomerización de parafinas, reacciones de hidrocrackeo que producen hidrocarburos gaseosos ligeros, por ejemplo, metano, etano, propano y butano, o combinaciones de las mismas.

La reacción de aromatización se produce en condiciones de proceso que favorecen termodinámicamente la reacción de deshidrociclación y limitan reacciones de hidrocrackeo indeseables. Las presiones manométricas pueden ir de aproximadamente 0 MPa (0 libras por pulgada cuadrada (abreviado en inglés "psi")) a aproximadamente 3 MPa (500 psi), como alternativa de aproximadamente 0,2 MPa (25 psi) a aproximadamente 2 MPa (300 psi). La proporción molar de hidrógeno a hidrocarburos puede ir de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 20:1, como alternativa de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 6:1. Las temperaturas de trabajo incluyen temperaturas de entrada al reactor de aproximadamente 370°C (700°F) a aproximadamente 570°C (1.050°F), como alternativa de aproximadamente 480°C (900°F) a aproximadamente 540°C (1.000°F). Por último, la velocidad espacial horaria de líquido (LHSV, por sus siglas en inglés) de la alimentación de hidrocarburo sobre el catalizador de aromatización puede ir de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 h<sup>-1</sup>, como alternativa de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 h<sup>-1</sup>.

La composición de la alimentación es una cuestión a considerar cuando se diseñan sistemas de aromatización catalítica. En una realización, la alimentación de hidrocarburo comprende hidrocarburos no aromáticos que contienen al menos seis átomos de carbono. La alimentación al sistema de aromatización es una mezcla de hidrocarburos que comprende hidrocarburos C<sub>6</sub> a C<sub>8</sub> que contiene hasta aproximadamente 10% en peso y, como alternativa, hasta aproximadamente 15% en peso de hidrocarburos C<sub>5</sub> y más ligeros (C<sub>5</sub><sup>-</sup>) y que contiene hasta aproximadamente 10% en peso de hidrocarburos C<sub>9</sub> y más pesados (C<sub>9</sub><sup>+</sup>). Estos bajos niveles de hidrocarburos C<sub>9</sub><sup>+</sup> y C<sub>5</sub><sup>-</sup> maximizan el rendimiento de aromáticos de alto valor. En algunas realizaciones, una alimentación de hidrocarburo óptima maximiza el porcentaje de hidrocarburos C<sub>6</sub>. Se puede obtener una alimentación de este tipo separando un material de alimentación de hidrocarburo tal como una nafta de rango completo en una fracción de alimentación de hidrocarburos ligeros y una fracción de alimentación de hidrocarburos pesados, y utilizando la fracción ligera.

En otra realización, la alimentación es una alimentación de nafta. La alimentación de nafta puede ser un hidrocarburo ligero, con un intervalo de ebullición de aproximadamente 20°C (70°F) a aproximadamente 230°C (450°F). La alimentación de nafta puede contener hidrocarburos alifáticos, nafténicos o parafínicos. En el sistema de reactor de aromatización estos hidrocarburos alifáticos y nafténicos se convierten, al menos en parte, en aromáticos. Aunque la aromatización catalítica se refiere típicamente a la conversión de nafta, también se pueden tratar otros materiales de alimentación para proporcionar un producto enriquecido en aromáticos. Por lo tanto, aunque la conversión de nafta constituye una realización, la presente descripción puede ser útil para activar catalizadores para la conversión o aromatización de materiales de alimentación variados, tales como hidrocarburos parafínicos, hidrocarburos olefínicos, hidrocarburos acetilénicos, hidrocarburos parafínicos cíclicos, hidrocarburos olefínicos cíclicos, y mezclas de los mismos, y particularmente hidrocarburos saturados.

En una realización, el material de alimentación está sustancialmente exento de azufre, metales y otros venenos conocidos para catalizadores de aromatización, e inicialmente está sustancialmente exento de oxigenados y nitrogenados. En caso de estar presentes, se pueden eliminar tales venenos empleando métodos que los expertos en la técnica conocen. En algunas realizaciones, se puede purificar la alimentación empleando en primer lugar técnicas de hidrorrefinado convencionales, y utilizando después sorbentes para eliminar los venenos restantes. Tales técnicas de hidrorrefinado y sorbentes están incluidos en el proceso de purificación que se describe en lo que sigue.

En una realización, se puede añadir un nitrogenado, o un nitrogenado y un oxigenado, a una o varias corrientes de proceso y/o componentes del sistema 100 de reactor catalítico. En la presente memoria, el término "oxigenado" se refiere a agua o cualquier compuesto químico que forme agua en condiciones de aromatización catalítica, por ejemplo oxígeno, compuestos que contienen oxígeno, peróxido de hidrógeno, alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, dióxido de carbono, aldehídos, ácidos carboxílicos, lactonas, ozono, monóxido de carbono o combinaciones de los mismos. En una realización, se emplean en calidad de oxigenado agua y/o vapor de agua. En otra realización, se puede emplear oxígeno en calidad de oxigenado, donde dicho oxígeno se convierte *in situ* en agua dentro de uno o varios reactores de aromatización en condiciones de aromatización típicas o dentro de uno o varios catalizadores de hidrorrefinado o lechos de sorbente, en condiciones normales de hidrorrefinado. Además, el oxigenado puede ser

cualquier compuesto que contenga alcohol. Son ejemplos específicos de compuestos que contienen alcohol, adecuados, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, t-butanol, pentanol, alcohol amílico, hexanol, ciclohexanol, fenol o combinaciones de los mismos.

5 En la presente memoria, el término "nitrogenado" se refiere a amoníaco. Aun sin desear limitarse por la teoría, se cree que el amoníaco mejorará la actividad del catalizador de forma muy similar a la del agua. Además, todos los métodos de adición y control para oxigenados descritos en la presente memoria se pueden aplicar por entero, de manera adicional o alternativa, a los métodos de adición y control para nitrogenados.

10 Se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, en cualquier fase física adecuada tal como un gas, líquido o sus combinaciones. Se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, a una o varias corrientes de proceso y/o componentes a través de cualquier medio adecuado para añadirlos, por ejemplo una bomba, inyector, rociador, burbujeador o similar. Se puede introducir el nitrogenado, o el nitrogenado y oxigenado, en forma de una mezcla con un portador. En algunas realizaciones, el portador es hidrógeno, un hidrocarburo, nitrógeno, un gas noble o mezclas de los mismos. En una realización preferida, el portador es hidrógeno.

15 Se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, en diversos lugares dentro del sistema de aromatización descrito en la presente memoria. Por ejemplo, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, a una o varias corrientes de proceso del sistema 100 de reactor catalítico, a uno o varios componentes de equipo o recipientes del sistema 100 de reactor catalítico, o a combinaciones de los mismos. En una realización, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, en uno o varios lugares dentro de una zona de reacción definida por el sistema 100 de reactor, donde la zona de reacción comprende líneas de flujo de proceso, equipos y/o recipientes en donde los reaccionantes están experimentando una reacción de aromatización. En una realización, se añade el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, entre el proceso 80 de purificación y el primer horno 11, o bien antes de la adición del reciclado seco 116 de hidrógeno, o bien después de la adición del reciclado seco 116 de hidrógeno, como se representa en la Figura 1. Como alternativa, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, dentro del proceso 80 de purificación. No obstante, también se contempla que se pueda añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, en otros diversos lugares dentro del sistema 100 de reactor catalítico. Por ejemplo, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, a la alimentación 101, a la alimentación combinada 102, a la primera alimentación 107 de reactor, al primer efluente 108 de reactor, a la segunda alimentación 109 de reactor, al segundo efluente 110 de reactor, a la tercera alimentación 111 de reactor, al tercer efluente 112 de reactor, a la cuarta alimentación 113 de reactor, o combinaciones de ello. Además, se podría añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al cuarto efluente 114 de reactor, al reciclado 115 de hidrógeno, al reciclado seco 116 de hidrógeno, al reformado 117, al reciclado 119 de refinado, o combinaciones de ello. Más aún, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, a cualquier combinación de las corrientes antes mencionadas, directamente a cualquiera de los reactores 10, 20, 30 o 40, directamente a los hornos 11, 21, 31, 41, o combinaciones de ello. Análogamente, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, directamente a cualquier otro equipo de proceso o componente del sistema 100 de reactor catalítico tal como una bomba, válvula, boca, T, colector, etc. Por último, es posible añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, a cualquier equipo de proceso o componente aguas arriba del sistema 100 de reactor catalítico, por ejemplo un tanque, bomba, válvula, boca, T, colector, etc. que aporte la alimentación 101 al sistema de reactor catalítico.

40 Se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al proceso de aromatización en cualquier momento durante la vida útil del catalizador de aromatización. En la presente memoria, el término "momento" puede referirse al punto de la vida útil del catalizador de aromatización en el que se agrega el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al catalizador. Por ejemplo, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al comienzo de la vida del catalizador de aromatización, por ejemplo cuando se pone en uso un nuevo lote de catalizador o poco después de ello. Como alternativa, se puede añadir al catalizador el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, cerca de o al final del ciclo del catalizador. El final del ciclo del catalizador se puede determinar empleando cualquiera de los métodos descritos en la presente memoria y conocidos en la técnica, por ejemplo una duración de vida basada en el tiempo, tal como 1.000 días en uso, o cuando una duración de vida basada en la temperatura excede un valor definido, por ejemplo 540°C (1.000°F), lo que a menudo está basado en limitaciones de proceso tales como la metalurgia del reactor. Además, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, de forma continua durante la vida del catalizador, por ejemplo, desde que se pone en uso el catalizador hasta que se retira del uso el catalizador. Por último, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al catalizador de aromatización en cualquier combinación de estos momentos, por ejemplo al comienzo y al final de la duración de vida del catalizador, pero no de forma continua.

55 Además, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al proceso de aromatización de cualquier manera adecuada. En la presente memoria, el término "manera" puede referirse al perfil de adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, por ejemplo la forma como cambia con el tiempo la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al catalizador. Las Figuras 2A, 2B, 2C y 2D ilustran cuatro maneras en las que se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al catalizador de aromatización. Específicamente, la Figura 2A ilustra el caso en el que se añade el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, en forma de incremento en escalón entre niveles constantes. Este sería el caso en el cual se incrementa el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, de

aproximadamente 2 ppmv a aproximadamente 10 ppmv durante la vida del catalizador. El escalón puede ser un aumento o una disminución en los niveles de nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado. La Figura 2B ilustra el caso en el que se incrementa la cantidad de nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, en un cambio en escalón y luego a un ritmo constante (por ejemplo, una pendiente constante) a lo largo del tiempo. Este sería el caso en el cual se incrementa el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, de 0 a 2 ppmv en un punto de inicio, y luego a un ritmo de 0,2 ppmv/día. En una realización de este tipo, el aumento de nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, a un ritmo constante puede estar precedido por un escalón inicial, como se muestra en la Figura 2B, o bien puede faltar el escalón inicial (es decir, puede comenzar en 0 ppmv). La Figura 2C ilustra el caso en el que se reduce la cantidad de nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, a un ritmo constante a lo largo del tiempo. Este sería el caso en el cual se reduce el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, a un ritmo de 0,2 ppmv/día. En una realización de este tipo, el aumento de nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, puede estar precedido por un escalón inicial, como se muestra en la Figura 2C, o bien puede faltar el escalón inicial, por ejemplo cuando es deseable reducir los niveles de nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado. La Figura 2D ilustra el caso en el que se añade el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, en forma de un pulso. Este sería el caso en el cual se incrementa el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, de aproximadamente 2 ppmv a aproximadamente 10 ppmv durante dos días, y después se vuelve a 2 ppmv. Si se desea, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, en múltiples pulsos.

Aunque los perfiles de adición ilustrados en las Figuras 2A, 2B, 2C y 2D se muestran cerca del final de la vida del catalizador, esos perfiles de adición se pueden implementar en cualquier punto durante la vida del catalizador. Específicamente, los perfiles de adición ilustrados en las Figuras 2A, 2B, 2C y 2D se pueden implementar al comienzo de la vida del catalizador, poco tiempo después del comienzo de la vida del catalizador, en cualquier punto durante la vida del catalizador, o al final de la vida del catalizador. Además, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, en cualquier combinación de las maneras anteriores, por ejemplo dos pulsos seguidos de una cantidad creciente de nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, a un ritmo constante.

La adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al proceso de aromatización puede ser una función de cualquiera de los lugares, momentos y/o maneras mencionados más arriba. Por ejemplo, la única consideración al añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al proceso de aromatización puede ser el momento en que se añade al proceso de aromatización el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, el lugar donde se añade al proceso de aromatización el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, o la manera en que se añade al proceso de aromatización el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado. Sin embargo, típicamente se añadirá el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al proceso de aromatización haciendo uso de una combinación de estas consideraciones. Por ejemplo, se puede añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, en una combinación de momentos y lugares con independencia de la manera, de momentos y maneras con independencia de los lugares, o de lugares y maneras con independencia de los momentos. Como alternativa, el momento, el lugar y la manera pueden ser todos ellos cuestiones a considerar al añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al sistema de aromatización.

En una realización, la adición de nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al sistema 100 de reactor catalítico tal como se describe en la presente memoria actúa para activar el catalizador de aromatización, en donde, de lo contrario, tal catalizador podría ser inactivo o mostrar insuficiente actividad en ausencia de la adición de oxigenado. Por ejemplo, ciertos tipos de catalizadores de aromatización tales como platino soportado en zeolita L que contiene uno o varios halógenos tales como F y/o Cl pueden no activarse o pueden tener una actividad inadecuada cuando la alimentación a los reactores, por ejemplo, 10, 20, 30, 40, está sustancialmente exenta de oxigenado, por ejemplo contiene menos de 1 ppmv de oxigenado y/o nitrogenado total, como alternativa menos de aproximadamente 0,5 ppmv de oxigenado y/o nitrogenado total en la corriente 115 de reciclado de hidrógeno. Por tanto, la adición de oxigenado y/o nitrogenado tal como se describe en la presente memoria puede servir para activar y mantener tales catalizadores dando como resultado tasas deseables de conversión de reaccionantes a aromáticos, así como otros beneficios tales como características de pérdida de actividad por ensuciamiento mejoradas y vida útil del catalizador, tal como se describe en la presente memoria. Así pues, la actividad o la activación del catalizador se pueden controlar mediante la adición o retirada de un nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado. En una realización adicional, se puede añadir análogamente un nitrogenado al sistema 100 de reactor catalítico y que actúe para activar el catalizador de aromatización, en donde, de lo contrario, tal catalizador podría ser inactivo o mostrar insuficiente actividad en ausencia de la adición de nitrogenado.

En una realización, la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, aumenta la vida útil del catalizador de aromatización. En la presente memoria, el término "vida útil" puede referirse al tiempo entre el momento en que se pone en servicio el catalizador de aromatización y el momento en que uno o varios parámetros indican que se debe retirar del servicio el catalizador de aromatización (por ejemplo, al alcanzar una  $T_{eq}$  máxima o límite). Aunque el momento, el lugar y la manera de añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, pueden afectar a la vida útil del catalizador de aromatización, en realizaciones la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, puede aumentar la vida útil del catalizador en al menos aproximadamente 5 por ciento, al menos aproximadamente 15 por ciento, o al menos aproximadamente 25 por ciento. En otras realizaciones, la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, puede aumentar la vida útil del catalizador en al menos aproximadamente 50 días, al menos aproximadamente 150 días o al menos aproximadamente 250 días.



En una realización, la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, aumenta la selectividad y/o la productividad del catalizador de aromatización. En la presente memoria, "selectividad" puede referirse a la proporción de productos aromáticos producidos por el catalizador de aromatización para un conjunto dado de reactivos. En la presente memoria, "productividad" puede referirse a la cantidad de productos aromáticos producidos por el catalizador de aromatización por unidad de alimentación y unidad de tiempo. Cuando se añade el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al catalizador de aromatización, se puede producir una mayor cantidad de uno o varios compuestos aromáticos. Específicamente, la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al catalizador de aromatización puede aumentar la cantidad de aromáticos en el efluente en al menos aproximadamente 20 por ciento, al menos aproximadamente 10 por ciento, al menos aproximadamente 5 por ciento o al menos aproximadamente 1 por ciento sobre los niveles previos a la adición. Además, la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al catalizador de aromatización puede aumentar la selectividad del catalizador hacia aromáticos deseables, tales como benceno. En una realización, la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, al catalizador de aromatización puede aumentar la selectividad del catalizador con respecto a compuestos aromáticos deseables en al menos aproximadamente 20 por ciento, al menos aproximadamente 10 por ciento, al menos aproximadamente 5 por ciento o al menos aproximadamente 1 por ciento sobre los niveles previos a la adición. En un ejemplo específico, se puede aumentar la producción de benceno desde aproximadamente 40 por ciento en peso a aproximadamente 48 por ciento en peso del efluente, sin disminuir la producción de ninguno de los otros aromáticos. Esto indicaría un aumento en la producción y la selectividad del catalizador. En algunas realizaciones, tales efectos pueden ser independientes entre sí, por ejemplo cuando aumenta la producción de benceno sin que se produzca un aumento en la producción global de aromáticos.

En una realización, los métodos descritos en la presente memoria pueden proporcionar beneficios alternativos. Por ejemplo, si se mantiene en un nivel específico el nivel de producción de aromáticos, entonces se pueden hacer trabajar los reactores a temperaturas más bajas, lo que redundaría en una vida más larga del catalizador. Como alternativa, si se mantienen en un nivel específico las temperaturas del reactor, entonces se puede aumentar la velocidad espacial dentro de los reactores, lo que produce cantidades adicionales de productos aromáticos. Por último, los métodos descritos en la presente memoria pueden proporcionar ventajas adicionales que no se analizan específicamente en la presente memoria.

En una realización, los efectos de la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, son rápidos y reversibles. Por ejemplo, cuando se añade al catalizador de aromatización el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, comienza a afectar al catalizador de aromatización (por ejemplo, aumenta su actividad) en el transcurso de aproximadamente 100 horas, en el transcurso de aproximadamente 50 horas, en el transcurso aproximadamente 10 horas o en el transcurso de aproximadamente 1 hora. Análogamente, una vez que se retira del catalizador de aromatización el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, el catalizador de aromatización puede volver a la actividad del catalizador, rendimiento de aromáticos o selectividad hacia aromáticos observadas antes de la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, en el transcurso de aproximadamente 500 horas, en el transcurso de aproximadamente 100 horas, en el transcurso de aproximadamente 50 horas o en el transcurso de aproximadamente 10 horas.

En una realización, antes de la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, se mide y/o se ajusta el contenido de oxigenado y/o nitrogenado existente en una corriente a la que se va a añadir el nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado. Por ejemplo, y haciendo referencia a la Figura 1, antes de la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, se pueden medir en cuanto a contenido de oxigenado y/o nitrogenado, y se puede ajustar el contenido de oxigenado y/o nitrogenado de las mismas, una o varias corrientes de alimentación tales como alimentación 101 de hidrocarburo, corriente 119 de reciclado, corriente 102 de alimentación combinada, reciclado 116 de hidrógeno, o combinaciones de ello. Análogamente, antes de la adición del nitrogenado se pueden medir las mismas corrientes en cuanto a contenido de nitrogenado y/o se puede ajustar el contenido de nitrogenado de las mismas. En general, una corriente de alimentación bruta o sin tratar, tal como la corriente 101 de alimentación de hidrocarburo, puede contener cierta cantidad de oxigenado o de nitrogenado cuando entra en el sistema de reacción catalítica descrito en la presente memoria. Además, dependiendo de la configuración de las instalaciones, de la duración del almacenamiento de la alimentación y de las condiciones climáticas, la alimentación puede absorber oxigenados o nitrogenados del aire. Para controlar con precisión la cantidad de oxigenado o nitrogenados que entra en uno o varios de los reactores de aromatización (por ejemplo, los reactores 10, 20, 30, 40), se puede medir, ajustar, o ambas cosas, la cantidad de oxigenado y/o nitrogenado en una o varias corrientes de alimentación a los reactores.

En una realización, el contenido de oxigenado y/o nitrogenado de una corriente dada, tal como una corriente de alimentación, se puede medir, por ejemplo, con un analizador en línea en tiempo real. En respuesta a tal medición, se puede ajustar el contenido de oxigenado y/o nitrogenado de la corriente tratando y/o añadiendo oxigenado y/o nitrogenado a la corriente para obtener una cantidad deseada de oxigenado y/o nitrogenado en la misma. En una realización, un bucle de control conecta el analizador a un tratador y a un inyector de oxigenado y/o nitrogenado, de modo que se controla la cantidad de oxigenado y/o nitrogenado en una o varias corrientes, en respuesta a un punto de consigna de oxigenado y/o nitrogenado para tales corrientes. En una realización, la medición y/o ajuste del contenido de oxigenado y/o nitrogenado, y el equipo asociado, tal como tratadores y/o inyectores de productos

químicos, se incluyen como parte del proceso 80 de purificación. Los tratadores de oxigenado y/o nitrogenado varían en función del tipo y cantidades de oxigenado y/o nitrogenado. En realizaciones en las que el oxigenado comprende agua, se pueden emplear lechos de materiales sorbentes. Estos lechos sorbentes son conocidos comúnmente como secadores. En realizaciones en las que el oxigenado comprende oxígeno se puede emplear, en combinación con secadores, el uso de tratadores que convierten el oxígeno en agua. En realizaciones adicionales en las que el nitrogenado comprende un producto químico básico, se pueden emplear lechos de materiales sorbentes.

En una realización, se tratan una o varias corrientes tales como alimentación 101 de hidrocarburo, corriente 119 de reciclado, corriente 102 de alimentación combinada, reciclado 116 de hidrógeno, o combinaciones de ello, antes de la adición de nitrogenado, o de nitrogenado y oxigenado, a las mismas. En tal realización, opcionalmente se puede omitir la medición del contenido de oxigenado y/o nitrogenado en las corrientes antes de tal tratamiento. Si no existe un aparato para medir fácilmente el contenido de oxigenado y/o nitrogenado en la alimentación, entonces es difícil mantener de forma fiable un nivel deseado en los reactores de aromatización.

El tratamiento de una o varias corrientes antes de la adición del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, puede ayudar al control global de la cantidad de agua y/o amoníaco en una o varias corrientes que entran a los reactores de aromatización, al eliminar la variabilidad en el contenido de oxigenado y/o nitrogenado en tales corrientes. El tratamiento de tales corrientes proporciona un valor consistente de línea de base de oxigenado y/o nitrogenado en tales corrientes, con el objeto de añadir nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, para formar una corriente oxigenada tal como la corriente 106 de alimentación al reactor. Cuando la alimentación al reactor está suficientemente exenta de oxigenados y/o nitrogenados, se pueden añadir a las alimentaciones al reactor cantidades exactas de nitrogenados, o nitrogenado y oxigenado, de modo que se puede mantener de forma fiable la cantidad de oxigenado y/o nitrogenados en los reactores. En una realización, el proceso 80 de purificación puede incluir un secador de hidrocarburo que seca la alimentación de hidrocarburo (por ejemplo, las corrientes 101, 119 y/o 102) hasta un nivel de agua adecuado. En otras realizaciones, el proceso 80 de purificación puede incluir un lecho de cobre reducido (por ejemplo, catalizador R3-15 disponible de BASF) o un lecho de trietilaluminio sobre sílice para usarlos en la eliminación de oxigenados. En otras realizaciones más, se emplea el lecho de cobre reducido (por ejemplo, catalizador R3-15 de BASF) o un lecho de trietilaluminio sobre sílice en combinación con el secador de hidrocarburo. Análogamente, se puede emplear el secador 60 para secar el reciclado de hidrógeno y/u otras corrientes de proceso tales como 101, 119 y/o 102 hasta un nivel de agua adecuado. En una realización, un nivel de oxigenado adecuado en una o varias corrientes tales como la alimentación 101 de hidrocarburo, la corriente 119 de reciclado, la corriente 102 de alimentación combinada, el reciclado 116 de hidrógeno, es tal que la combinación de las mismas produce menos de aproximadamente 1 ppmv de agua, como alternativa menos de aproximadamente 0,5 ppmv de agua o, como alternativa, menos de aproximadamente 0,1 ppmv de agua en la corriente 115 de reciclado de hidrógeno sin tratar. En una realización, una o varias corrientes alimentadas a los reactores de aromatización tales como la alimentación 101 de hidrocarburo, la corriente 119 de reciclado, la corriente 102 de alimentación combinada, el reciclado 116 de hidrógeno, o combinaciones de ello, están sustancialmente exentas de agua después del secado de las mismas. En una realización, se puede añadir la cantidad exacta de nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, obviando total o parcialmente tales procesos de tratamiento. Como alternativa, se puede añadir la cantidad exacta de nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, haciendo pasar de manera parcial o por entero la corriente de reciclado de hidrógeno a través de un lecho de tamiz molecular húmedo, por ejemplo, agotado.

La cantidad de oxigenado añadida al proceso de aromatización se puede regular para controlar el contenido de agua en la corriente 115 de reciclado de hidrógeno. Específicamente, la cantidad de oxigenado presente en uno o varios de los reactores 10, 20, 30 y 40 se puede controlar mediante la adición del oxigenado tal como se describe y el registro de la cantidad de agua que sale del último reactor, por ejemplo la cantidad de agua en la corriente 114 de efluente, el reciclado 115 de hidrógeno (aguas arriba del secador 60), o ambos. El hecho de tener un nivel de agua suficiente presente en el reciclado 115 de hidrógeno indica que existe suficiente oxigenado en los reactores 10, 20, 30 y 40, de modo que el catalizador se activa como se describe en la presente memoria. Sin embargo, también debería estar limitado el nivel de agua en la corriente 115 de reciclado de hidrógeno, ya que el exceso de agua puede reducir la vida útil del catalizador. Específicamente, el límite superior de la adición de agua debe determinarse basándose en la actividad del catalizador a largo plazo. En diversas realizaciones, se controla la cantidad de oxigenado añadido al sistema 100 de reactor catalítico de modo que la corriente 115 de reciclado de hidrógeno contenga de aproximadamente 1 ppmv a aproximadamente 100 ppmv de agua, como alternativa de aproximadamente 1,5 ppmv a aproximadamente 10 ppmv de agua o, como alternativa, de aproximadamente 2 ppmv a aproximadamente 4 ppmv de agua. En realizaciones relacionadas, la cantidad de nitrogenado añadida al proceso de aromatización se puede regular para controlar el contenido de amoníaco en la corriente 115 de reciclado de hidrógeno de muchas de las mismas maneras empleadas para el oxigenado.

En otra realización, la cantidad de nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, añadida al proceso de aromatización se puede regular para controlar la actividad del catalizador o para conservar la vida útil de un catalizador de aromatización. La actividad del catalizador se puede medir mediante una serie de métodos que incluyen la endotermia, o  $\Delta T$ , a través de uno o varios reactores o, como alternativa, la  $T_{eq}$ . Las mediciones de actividad tales como la temperatura del reactor, la temperatura de entrada, la temperatura ajustada al rendimiento, la tasa de pérdida de actividad por ensuciamiento, etc. comparan las actividades para una conversión dada de reaccionantes

en la zona de reacción. En la presente memoria, la expresión "temperatura ajustada al rendimiento" o " $T_{\text{yld}}$ " se refiere a la temperatura media del lecho de catalizador en un sistema de reactor a escala de laboratorio que se ha ajustado a un nivel de rendimiento (conversión) especificado. En la presente memoria, el término " $T_{\text{eq}}$ " se refiere a la temperatura media ponderada de entrada (WAIT, por sus siglas en inglés) de reactor equivalente que se requeriría para hacer transcurrir una reacción de aromatización catalítica hasta una conversión especificada, con un conjunto estándar de condiciones de trabajo del reactor tales como tasa de alimentación de hidrocarburo, proporción molar de hidrógeno frente a hidrocarburo en el reciclado, presión media del reactor y concentración de componentes convertibles en la alimentación. La  $T_{\text{eq}}$  se puede determinar, o bien trabajando en condiciones estándar o bien utilizando una correlación adecuada para estimar la  $T_{\text{eq}}$  sobre la base de los valores medidos de las variables de reactor. En la presente memoria, los parámetros  $T_{\text{eq}}$  incluyen llevar la reacción de aromatización catalítica hasta aproximadamente una conversión de 88% en peso de convertibles  $C_6$ , con una proporción de hidrógeno a hidrocarburo de aproximadamente 4,0, una velocidad espacial de aproximadamente  $1,2 \text{ h}^{-1}$ , en un tren de seis reactores adiabáticos con una presión manométrica de entrada al último reactor de aproximadamente 0,3 MPa (50 psi), con una composición de alimentación que comprende una fracción  $C_6$  mayor que o igual a 90% en peso; una fracción  $C_5$  menor que o igual a 5% en peso; y una fracción  $C_7^+$  menor que o igual a 5% en peso. En la presente memoria, la conversión de convertibles  $C_6$  se refiere a la conversión en compuestos aromáticos de moléculas  $C_6$  con una ramificación o menos. En diversas realizaciones, se regula la cantidad de nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, añadida al sistema 100 de reactor catalítico de modo que la  $T_{\text{eq}}$  va de aproximadamente  $480^\circ\text{C}$  ( $900^\circ\text{F}$ ) a aproximadamente  $540^\circ\text{C}$  ( $1.000^\circ\text{F}$ ), de aproximadamente  $490^\circ\text{C}$  ( $910^\circ\text{F}$ ) a aproximadamente  $520^\circ\text{C}$  ( $960^\circ\text{F}$ ) o de aproximadamente  $490^\circ\text{C}$  ( $920^\circ\text{F}$ ) a aproximadamente  $500^\circ\text{C}$  ( $940^\circ\text{F}$ ). Además, puesto que cualquier aumento en la actividad del catalizador se manifiesta por una disminución en la  $T_{\text{eq}}$ , también se puede medir el aumento de la actividad del catalizador como disminución porcentual en la  $T_{\text{eq}}$  de un sistema de reactor equivalente que funciona con una alimentación de hidrocarburo seco equivalente. En diversas realizaciones se controla la cantidad de oxigenado añadida al sistema 100 de reactor catalítico de modo que la  $T_{\text{eq}}$  va de 0 por ciento a 25 por ciento, como alternativa de 0,1 por ciento a 10 por ciento o, como alternativa, de 1 por ciento a 5 por ciento menos que la  $T_{\text{eq}}$  de un sistema de reactor equivalente que funciona con una alimentación de hidrocarburo seco sustancialmente equivalente, por ejemplo que origina menos de aproximadamente 1 ppmv de agua en la corriente 115 de reciclado de hidrógeno, como alternativa menos de aproximadamente 0,5 ppmv de agua total. En realizaciones relacionadas, se puede regular la cantidad de nitrogenado añadida al proceso de aromatización para controlar la actividad del catalizador de muchas de las mismas maneras empleadas para el oxigenado.

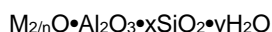
Además, el uso del oxigenado y/o nitrogenado en el sistema de reactor catalítico puede tener un efecto beneficioso sobre la tasa de pérdida de actividad por ensuciamiento del catalizador. Los catalizadores pueden tener una vida útil más allá de la cual ya no resulta económicamente ventajoso emplear el catalizador. Un catalizador comercialmente valioso presentará una tasa relativamente baja y estable de pérdida de actividad por ensuciamiento. Se contempla que el uso del nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, como se describe en la presente memoria aumenta y mantiene la vida potencial del catalizador cuando trabaja en condiciones sustancialmente exentas de estos productos químicos, por ejemplo, que contienen menos de aproximadamente 1 ppmv de oxigenado total en la corriente 107, como alternativa menos de aproximadamente 0,5 ppmv de oxigenado total en la corriente 107.

Con el sistema de reactor catalítico descrito en la presente memoria se pueden emplear diversos tipos de catalizadores. El catalizador es un catalizador no ácido que comprende un soporte de zeolita no ácida que es zeolita L, zeolita X, zeolita Y, zeolita omega, beta, mordenita o combinaciones de las mismas, un metal del grupo VIII que es platino, y uno o varios haluros, entre ellos cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro o combinaciones de los mismos. Son ejemplos de catalizadores adecuados para el uso con el sistema de reactor catalítico descrito en la presente memoria los catalizadores de la marca AROMAX® disponibles de Chevron Phillips Chemical Company de The Woodlands, Texas, y los comentados en la patente de EE. UU. 6,812,180 de Fukunaga, titulada "Method for Preparing Catalyst" (Método para preparar catalizador), y la patente de EE. UU. 7,153,801 de Wu, titulada "Aromatization Catalyst and Methods of Making and Using Same" (Catalizador para aromatización y métodos de preparación y uso del mismo).

Se sabe que los materiales de zeolita, tanto naturales como sintéticos, tienen propiedades catalíticas para muchos procesos de hidrocarburos. Las zeolitas son típicamente aluminosilicatos cristalinos porosos ordenados que tienen una estructura con cavidades y canales interconectados por canales. Las cavidades y canales dentro del material cristalino pueden tener generalmente un tamaño que permita la separación selectiva de hidrocarburos.

El término "zeolita" se refiere generalmente a un grupo particular de aluminosilicatos metálicos cristalinos hidratados. Estas zeolitas presentan una red de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  en la que, por compartir átomos de oxígeno, están reticulados en un andamiaje tridimensional átomos de aluminio y de silicio. En este andamiaje, la proporción de átomos de oxígeno frente al total de átomos de aluminio y silicio puede ser igual a 2. El andamiaje presenta una electrovalencia negativa que normalmente se equilibra por la inclusión de cationes dentro del cristal, tales como metales, metales alcalinos, metales alcalinotérreos o hidrógeno.

Los catalizadores de zeolita de tipo L son un subgrupo de catalizadores zeolíticos. Las zeolitas de tipo L típicas contienen proporciones molares de óxidos según la siguiente fórmula:



donde "M" designa al menos un catión intercambiable tal como bario, calcio, cerio, litio, magnesio, potasio, sodio, estroncio y zinc, así como cationes no metálicos tales como iones hidronio y amonio que pueden ser reemplazados por otros cationes intercambiables sin provocar una alteración sustancial de la estructura cristalina básica de la zeolita de tipo L. La "n" de la fórmula representa la valencia de "M", "x" es 2 o más; e "y" es el número de moléculas de agua contenidas en los canales o huecos interconectados de la zeolita.

Han resultado ser particularmente deseables las zeolitas de tipo L con potasio fijado, o zeolitas KL. En la presente memoria, la expresión "zeolita KL" se refiere a zeolitas de tipo L en las que el catión principal M incorporado en la zeolita es potasio. Se puede someter a intercambio catiónico a una zeolita KL o bien impregnarla con otro metal y uno o varios haluros, para producir una zeolita halurada, impregnada con platino, o un catalizador de zeolita Pt-haluro con soporte KL.

El metal del grupo VIII utilizado en el proceso de la invención es el platino. Se pueden añadir el platino y uno o varios haluros al soporte de zeolita mediante cualquier método adecuado, por ejemplo mediante impregnación con una solución de un compuesto que contenga platino y uno o varios compuestos que contengan haluro. Por ejemplo, el compuesto que contiene platino puede ser cualquier compuesto descomponible que contenga platino. Los ejemplos de tales compuestos incluyen, pero sin limitación, tetracloroplatinato de amonio, ácido cloroplatínico, nitrito de diaminaplatino(II), cloruro de bis(etilendiamina)platino(II), acetilacetato de platino(II), diclorodiaminaplatino, cloruro de platino(II), hidróxido de tetraaminaplatino(II), cloruro de tetraaminaplatino y nitrato de tetraaminaplatino(II).

En una realización, el catalizador es un soporte de zeolita de poro grande con un compuesto que contiene platino y al menos un compuesto de haluro de amonio orgánico. El compuesto de haluro de amonio orgánico puede comprender uno o varios compuestos representados por la fórmula  $N(R)_4X$ , donde X es un haluro y donde R representa un hidrógeno o una molécula de cadena de carbono sustituida o sin sustituir que tiene 1-20 carbonos, en donde cada R puede ser el mismo o diferente. En una realización, R se selecciona del grupo consistente en metilo, etilo, propilo, butilo y combinaciones de los mismos, más específicamente metilo. Los ejemplos de compuestos de amonio orgánicos adecuados representados por la fórmula  $N(R)_4X$  incluyen cloruro de amonio, fluoruro de amonio y haluros de tetraalquilamonio tales como cloruro de tetrametilamonio, fluoruro de tetrametilamonio, cloruro de tetraetilamonio, fluoruro de tetraetilamonio, cloruro de tetrapropilamonio, fluoruro de tetrapropilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, fluoruro de tetrabutilamonio, cloruro de metiltrietilamonio, fluoruro de metiltrietilamonio y combinaciones de los mismos.

En una realización, el compuesto de haluro de amonio orgánico comprende al menos un haluro de ácido y al menos un hidróxido de amonio representado por la fórmula  $N(R')_4OH$  donde R' es hidrógeno o una molécula de cadena de carbono sustituida o sin sustituir que tiene 1-20 átomos de carbono en donde cada R' puede ser el mismo o diferente. En una realización, R' se selecciona del grupo consistente en metilo, etilo, propilo, butilo y combinaciones de los mismos, más específicamente metilo. Los ejemplos de hidróxido de amonio representado por la fórmula  $N(R')_4OH$ , adecuado, incluyen hidróxido de amonio, hidróxidos de tetraalquilamonio tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de haluros de ácido adecuados incluyen HCl, HF, HBr, HI o combinaciones de los mismos.

En una realización, el compuesto de haluro de amonio orgánico comprende (a) un compuesto representado por la fórmula  $N(R)_4X$ , donde X es un haluro y donde R representa un hidrógeno o una molécula de cadena de carbono sustituida o sin sustituir que tiene 1-20 carbonos en donde cada R puede ser el mismo o diferente y (b) al menos un haluro de ácido y al menos un hidróxido de amonio representado por la fórmula  $N(R')_4OH$  donde R' es hidrógeno o una molécula de cadena de carbono sustituida o sin sustituir que tiene 1-20 átomos de carbono en donde cada R' puede ser el mismo o diferente.

El compuesto que contiene haluro puede comprender adicionalmente un haluro de amonio tal como cloruro de amonio, fluoruro de amonio, o ambos, en diversas combinaciones con los compuestos de haluro de amonio orgánico descritos en lo que antecede. Más específicamente, se pueden usar cloruro de amonio, fluoruro de amonio, o ambos, con (a) como se ha descrito más arriba, un compuesto representado por la fórmula  $N(R)_4X$ , donde X es un haluro y donde R representa un hidrógeno o una molécula de cadena de carbono sustituida o sin sustituir que tiene 1-20 carbonos en donde cada R puede ser el mismo o diferente y/o (b) como se ha descrito más arriba, al menos un haluro de ácido y al menos un hidróxido de amonio orgánico representado por la fórmula  $N(R')_4OH$  donde R' es una molécula de cadena de carbono sustituida o sin sustituir que tiene 1-20 átomos de carbono en donde cada R' puede ser el mismo o diferente. Por ejemplo, se puede introducir en forma de un haluro de tetraalquilamonio un primer compuesto que contiene fluoruro o cloruro, y se puede introducir en forma de un haluro de amonio un segundo compuesto que contiene fluoruro o cloruro. En una realización, se emplea cloruro de tetraalquilamonio con fluoruro de amonio.

#### Ejemplos de referencia

Una vez descritos los métodos para activar y potenciar el catalizador de aromatización con un nitrogenado, o nitrogenado y oxigenado, y controlar las cantidades de los mismos mediante el registro de parámetros de proceso, se ofrecen los siguientes ejemplos de referencia. En los siguientes ejemplos de referencia, se inyectó agua u oxígeno en la alimentación de aromatización antes del primer reactor como se muestra en la Figura 1 y se describe en la presente memoria, salvo que se describa otra cosa en los ejemplos.

### Ejemplo de referencia 1

En un primer ejemplo, se mantuvo el agua en el hidrógeno reciclado por debajo de aproximadamente 1 ppmv. Se llevó a cabo el experimento en una serie de 6 reactores adiabáticos que trabajaban con una velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,2 h<sup>-1</sup>, una proporción de hidrógeno a hidrocarburo de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 y una presión manométrica de entrada en el sexto reactor de aproximadamente 0,3 MPa (50 psi). Cada reactor individual era un reactor de flujo radial con un diámetro interno de entre aproximadamente 0,9 m y aproximadamente 3 m (entre aproximadamente 3 pies y aproximadamente 10 pies). Se trató la alimentación antes del uso de manera que estaban presentes menos de aproximadamente 1,0 ppmv de oxigenados. Así pues, esta configuración no contiene ningún oxigenado ni nitrogenado añadido, y se puede usar como referencia.

### Ejemplo de referencia 2

Se repitió el proceso del Ejemplo 1, con la excepción de que se modificó el agua en el hidrógeno reciclado de aproximadamente 2 a aproximadamente 9 ppmv, mediante la adición de agua a las corrientes 107 o 109 de la Figura 1. Las Figuras 3A y 3B ilustran el efecto que tiene la presencia de agua en calidad de oxigenado sobre la T<sub>eq</sub> en cuanto a la actividad del catalizador en los Ejemplos 1 y 2. Específicamente, la Figura 3A representa la cantidad de agua presente en partes por millón en la corriente 115 de gas de reciclado de hidrógeno para el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2, mientras que la Figura 3B representa la T<sub>eq</sub> en grados Fahrenheit y centígrados para los mismos dos ejemplos. Los rombos huecos de las Figuras 3A y 3B representan datos del Ejemplo 1, llevado a cabo en condiciones sustancialmente secas, es decir, sin añadir nada de agua al sistema. Los cuadrados rellenos de las Figuras 3A y 3B representan datos del Ejemplo 2, experimento en donde se añadió el oxigenado al sistema antes del primer reactor de aromatización. Como se puede ver en las Figuras 3A y 3B, cuando se hizo trabajar el sistema en condiciones sustancialmente secas, la actividad del catalizador disminuyó de manera continua, lo que se evidencia por un aumento continuo en la T<sub>eq</sub> para los reactores de aromatización. Por el contrario, cuando el mismo proceso empleó el mismo catalizador, pero con adición del oxigenado antes del primer reactor de aromatización, el catalizador mantuvo su elevada actividad inicial, lo que se evidencia por la T<sub>eq</sub> baja y relativamente constante mostrada en la parte inferior de la Figura 3B.

La relación entre el contenido de agua de la corriente de reciclado de hidrógeno y la actividad del catalizador también puede ser reversible. Aproximadamente en el día 6 de la ejecución con oxigenado (Ejemplo 2) se interrumpió la adición de agua al sistema, como lo muestra la disminución del agua en el reciclado de hidrógeno de la Figura 3A. A partir del día 6, la actividad del catalizador disminuyó, como lo evidencia el incremento de T<sub>eq</sub> mostrado en la Figura 3B. Alrededor del día 10, la cantidad de agua en el reciclado de hidrógeno era aproximadamente 2 ppmv, un nivel próximo a los niveles observados al comienzo de la ejecución sustancialmente seca, aproximadamente 1,5 ppmv. Cuando se reanudó la adición de oxigenado el día 10, la actividad del catalizador volvió a sus niveles previos, como lo evidencia la disminución de la T<sub>eq</sub> mostrada en la Figura 3B. Este aumento y disminución de la T<sub>eq</sub> forma una pequeña joroba en la gráfica del Ejemplo 2 en la parte inferior de la Figura 3B, entre los días 6 y 12.

### Ejemplo de referencia 3

La relación entre el contenido de agua de la corriente de reciclado de hidrógeno y la actividad del catalizador también puede ser específica del catalizador, como se muestra en este ejemplo. Se realizó un experimento para determinar el efecto a corto plazo de la adición de oxigenado sobre la actividad del catalizador de aromatización para dos formulaciones distintas de catalizador. El primer catalizador estaba compuesto de zeolita L, impregnada con platino, que no había sido impregnada adicionalmente con los halógenos cloruro y fluoruro (Pt/zeolita L). El segundo catalizador estaba compuesto de zeolita L, impregnada con platino, junto con los halógenos cloruro y fluoruro (Pt/Cl/F/zeolita L). En este ejemplo, primeramente se llevaron a condiciones de funcionamiento estable los dos catalizadores, sin adición de un oxigenado, con una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de aproximadamente 3,0; una presión manométrica de aproximadamente 1 MPa (140 psi); una relación de alimentación H<sub>2</sub>/hidrocarburo de aproximadamente 3,0; a una temperatura que conseguía un rendimiento de aromáticos significativo. Una vez que se estableció un funcionamiento estable, se perturbaron los procesos mediante la adición de cantidades iguales de oxigenado, específicamente una cantidad traza de O<sub>2</sub> en la alimentación de hidrógeno, durante un período de aproximadamente 24 horas. La adición de oxigenado se midió como agua en el gas de salida del reactor. Durante estas pruebas de perturbación de corta duración se mantuvieron constantes las temperaturas de lecho de catalizador. La respuesta de la actividad del catalizador a la adición de oxigenado, y al posterior cese de la adición de oxigenado, se midió utilizando la T<sub>yd</sub>.

Tal como muestra la gráfica regular de  $T_{yld}$  en la Figura 4, la presencia del oxigenado no tuvo efecto sobre la actividad del catalizador de Pt/zeolita L. Análogamente, la retirada del oxigenado tampoco tuvo efecto sobre la actividad del catalizador de Pt/zeolita L, ya que la gráfica de  $T_{yld}$  de la Figura 4 permaneció estable antes, durante y después de la inyección de oxigenado. Por el contrario, la Figura 5 muestra que la adición del oxigenado incrementó la actividad del catalizador de Pt/Cl/F/zeolita L, como lo evidencia la disminución de la  $T_{yld}$  del reactor de aromatización durante el intervalo de la inyección de oxigenado. Por otra parte, cuando se finalizó la adición de oxigenado, la  $T_{yld}$  volvió a sus niveles elevados previos. Como se ha señalado más arriba, para una reacción de aromatización endotérmica tal como la llevada a cabo en los Ejemplos, una  $T_{yld}$  mayor va asociada con una menor actividad de catalizador, y a la inversa.

#### 10 Ejemplo de referencia 4

Este ejemplo ilustra adicionalmente el uso de oxigenados para mejorar y controlar la actividad del catalizador. En este ejemplo se alimentó a un único reactor una alimentación que contenía una concentración de  $C_6$  menor que o igual a aproximadamente 63% en peso; una concentración de  $C_5$  menor que o igual a aproximadamente 5% en peso; una concentración de  $C_7$  menor que o igual a aproximadamente 27% en peso de  $C_7$ ; y una concentración de  $C_8^+$  menor que o igual a aproximadamente 10% en peso. El único reactor estaba funcionando a una presión manométrica de aproximadamente 0,4 MPa (65 psi), con una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de aproximadamente 2,0 y una velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 1,6  $h^{-1}$ . El reactor de flujo descendente era un reactor de lecho compacto con un diámetro interno de aproximadamente 2,5 cm (1,0 pulgadas). Se pretrató la alimentación empleando una combinación de tamices moleculares de tipo 4A y BASF-R3-15 reducido (40% en peso de cobre) hasta menos de aproximadamente 1.0 ppmv de oxigenado. Durante la ejecución de este ejemplo se hizo variar la cantidad de oxigenado en la alimentación al reactor mediante ajuste del caudal de  $O_2$  en un gas portador de hidrógeno que se inyectaba en la corriente de alimentación. En la Figura 6 se presentan los resultados de este ejemplo. Tal como se muestra, la variación sustancial en  $T_{yld}$  corresponde a las variaciones en el agua medida en la corriente de hidrógeno reciclado.

#### 25 Ejemplo de referencia 5

Este experimento ilustra el efecto que tiene el agua sobre la vida de un catalizador de aromatización. En este ejemplo se pusieron paralelamente en marcha dos sistemas de reactor de reformado isotérmico a escala de laboratorio, con las mismas condiciones de proceso, ambos utilizando el mismo catalizador de Pt/K-zeolita L halogenado. Ambos reactores exhibieron el típico pico de agua (medida en el gas producto del reactor) durante las 4 a 6 horas iniciales de funcionamiento, que posteriormente menguó durante el resto del "rodaje" a baja intensidad, de 50 horas de duración. Las condiciones de baja intensidad fueron LHSV 3,0,  $H_2$ /hidrocarburo 3,0, una presión manométrica de 1 MPa (140 psi), con 60% de aromáticos en el producto líquido. A las 50 horas de uso (HOS, por sus siglas en inglés), se configuraron ambos reactores a una intensidad mayor. Las condiciones de alta intensidad fueron LHSV 3,0,  $H_2$ /hidrocarburo 0,5, una presión manométrica de 1 MPa (140 psi), con 76% de aromáticos en el producto líquido. Ambos reactores exhibieron el pico típico de agua en la transición a la alta intensidad, que posteriormente menguó. Durante las primeras 100 HOS, ambos reactores estuvieron sometidos a las mismas condiciones experimentales y ambos reactores presentaron un comportamiento comparable.

Se continuó el Experimento 1 desde las 50 hasta aproximadamente las 1.600 HOS sin adición de agua, es decir, se trabajó de manera sustancialmente seca. El Experimento 1 se estabilizó en un valor de aproximadamente 2 ppmv de agua en el gas de salida, al llegar a aproximadamente 500 HOS. El nivel de agua en el Experimento 1 se mantuvo en aproximadamente 2 ppmv hasta aproximadamente las 1.600 HOS. Por el contrario, al Experimento 2 se le añadió agua, constituyendo así un experimento sustancialmente húmedo. Específicamente, a las 100 HOS se incrementó el nivel de agua en el segundo reactor, es decir, el reactor asociado con el Experimento 2, mediante la adición controlada de trazas de oxígeno a la alimentación de hidrógeno. El nivel de humedad en el Experimento 2 alcanzó aproximadamente 8 ppmv de agua al llegar a las 500 HOS, y permaneció ahí hasta aproximadamente las 1.600 HOS.

En este ejemplo, las temperaturas de reactor al inicio del experimento (SOR, por sus siglas en inglés), ajustadas con respecto al rendimiento, tanto para el Experimento 1 como para el Experimento 2 fueron aproximadamente 500°C (940°F). La temperatura de fin del experimento (EOR) para este ejemplo se estableció en 540°C (1.000°F). Al cabo de aproximadamente 1.600 HOS, la temperatura de reactor ajustada al rendimiento iba, para ambos experimentos, de aproximadamente 529 a 532°C (de 985 a 990°F) y, por lo tanto, ambos experimentos se aproximaban a la temperatura EOR. En consecuencia, al cabo de aproximadamente 1.600 HOS se incrementó en aproximadamente 5 a 6 ppmv de agua el nivel de agua tanto en el Experimento 1 como en el Experimento 2, de modo que el gas de salida del reactor del Experimento 1 aumentó hasta aproximadamente 8 ppmv de agua y el gas de salida del reactor del Experimento 2 aumentó hasta aproximadamente 13,5 ppmv de agua. El reactor del Experimento 2 continuó desactivándose al mismo ritmo. Es decir, el aumento de 8 a 13,5 ppmv de agua no alteró la tasa de pérdida de actividad por ensuciamiento ni la actividad del catalizador. Por el contrario, la actividad del catalizador en el reactor del Experimento 1 aumentó sustancialmente cuando el agua en el gas de salida pasó de 2 a 8 ppmv, como se aprecia en la disminución de la temperatura de reactor ajustada al rendimiento, de las 1.600 a las 1.750 HOS.

Aproximadamente a las 1.750 HOS, la actividad del reactor del Experimento 1 comenzó a decaer nuevamente, pero con un ritmo de disminución más bajo que antes del incremento del agua.

La Figura 7 ilustra los resultados de este ejemplo. No se dibujan datos durante las primeras aproximadamente 50 HOS de la Figura 7, que representan el período de puesta en marcha en el cual se hacen trabajar los reactores en condiciones de funcionamiento no estándar. El Experimento 1 se utilizó para predecir el punto A y determinar el punto C, mientras que el Experimento 2 se utilizó para determinar el punto B. Se predice que el experimento sustancialmente seco, el Experimento 1, alcanzará el EOR en el punto A. El experimento sustancialmente húmedo, Experimento 2, que presentó aproximadamente 8 ppmv de agua durante la mayor parte del mismo, llegó al EOR aproximadamente en el punto B. Sin embargo, la mejor duración de experimento se logra trabajando a un nivel de agua moderadamente bajo (por ejemplo, 2 ppmv) durante la mayor parte del ciclo y añadiendo después agua a la alimentación, para conseguir 8 ppmv de agua en el gas de salida, justo antes de alcanzar la temperatura EOR. Este enfoque es mejor que los dos anteriores, y da como resultado el punto final C. La diferencia entre los puntos A y B es aproximadamente 200 horas, lo que supone un aumento de aproximadamente 10% con respecto al punto A, y la diferencia entre los puntos B y C es aproximadamente 200 horas. Así pues, una adición tardía de agua al sistema catalítico puede proporcionar aproximadamente 400 horas más de vida útil del catalizador, lo que supone un aumento de aproximadamente 20% con respecto al experimento seco.

### Ejemplo de referencia 6

Se llevó a cabo un experimento en un sistema de reactor a escala real, similar al descrito en la Figura 1. Específicamente, el proceso de aromatización se llevó a cabo en condiciones normales con el fin de obtener una línea de base para el ensayo. Las Figuras 8A - 8D ilustran la historia del reactor y su comportamiento.

El día 623 se inició la inyección de agua en la corriente 107 de la Figura 1 a un ritmo de 12 mililitros por minuto, para producir un contenido estimado de agua en el gas de reciclado de 5 ppmv. El contenido de agua en la corriente de gas de reciclado (corriente 115 de la Figura 1) aumentó de 1,2 ppmv a 4 ppmv. El día 624 se observó un aumento en la actividad del catalizador, y el WAIT se redujo en 1,5°C hasta 530°C y la velocidad espacial del reactor ( $h^{-1}$ ) aumentó en 0,75%. El día 625 se redujo el ritmo de inyección de agua de 12 ml/minuto a 6 ml/minuto, para controlar el aumento de actividad del catalizador y para mejorar la pureza de la producción de  $H_2$ . El WAIT se redujo de 529°C a 528,5°C, y se mantuvo el reactor a la velocidad espacial más alta. Después del día 626, se esperaba que la actividad del catalizador siguiera la disminución de actividad de la carga previa de catalizador, proporcionando así aproximadamente 150 días adicionales estimados de uso. La Tabla 1 muestra los resultados:

30

Tabla 1

Días de uso	588	595	602	616	623	624	625	626
WAIT, °C	529	530	530,5	527	531,5	531,5	530	529
Rendimiento de benceno, % en peso	47,4	47,7	48	47,4	47,1	48,6	48,9	47,8
Rendimiento de tolueno, % en peso	16,2	16,3	15,5	15,3	15,7	15,3	15,1	15,1
Conversión de precursor $C_6$ , %	87,4	88	88	86,3	87,7	90,7	90,8	89,5
Selectividad de precursor $C_6$ a benceno, % en peso	89,4	86,7	87,2	87,1	85,4	86,5	87,7	85,9
Endotermia total, °C	399,4	398,7	396,9	388	395,8	392,9	388,5	385,3
$T_{eq}$ , °C	528,6	528,3	528,3	528,6	528,7	525,4	523,6	523,9

### Ejemplo de referencia 7

Los resultados expuestos en los Ejemplos 7 y 8 se obtuvieron utilizando unidades experimentales tales como las descritas en los ejemplos 5 y 6 de la patente de EE. UU. 6,190,539 de Holtermann, titulada "Reforming using a

bound halided zeolite catalyst" (Reformado mediante el uso de un catalizador de zeolita halurado fijado). En este ejemplo y en el ejemplo siguiente se hizo trabajar de forma rutinaria el equipo experimental con menos de 1 ppmv de H<sub>2</sub>O en el hidrógeno de reciclado. Se modificó el equipo experimental para poder añadir oxígeno a la corriente de hidrógeno de reciclado. Este oxígeno se convirtió entonces en agua al pasar a través del catalizador situado en la sección de hidrorrefinado. Después se controló la adición de oxígeno midiendo el nivel de agua en el hidrógeno de reciclado. En este ejemplo se inyectó oxígeno en el reciclado, y en la Figura 9 se ha representado la temperatura media del catalizador ajustada al rendimiento, resultante. Se mantuvo constante la temperatura del horno, y se registraron los cambios en la actividad del catalizador midiendo los cambios en la temperatura del catalizador ajustada al rendimiento. Específicamente, se añadieron al H<sub>2</sub> aproximadamente 400 ppmv de O<sub>2</sub>, a un ritmo de 0,08 centímetros cúbicos por minuto por gramo de catalizador (cm<sup>3</sup>/minuto·g<sub>catalizador</sub>), comenzando aproximadamente a las 14.100 horas. Aproximadamente a las 14.300 horas se aumentó hasta aproximadamente 0,17 cm<sup>3</sup>/minuto·g<sub>catalizador</sub> el ritmo de adición de oxígeno, y la adición de oxígeno finalizó aproximadamente a las 14.800 horas. Se realizó el ajuste lineal de los valores de temperatura, para la temperatura antes de la inyección, durante la inyección y después de la inyección. Tal como se muestra, la pendiente fue menor durante la inyección de O<sub>2</sub>, lo que indica una menor tasa de desactivación durante la inyección de O<sub>2</sub>, en comparación con antes y después de la inyección de O<sub>2</sub>. Específicamente, la tasa de pérdida de actividad del catalizador por ensuciamiento, antes de la adición de agua, era 0,072°C/día (0,13°F/día). La tasa de pérdida de actividad del catalizador por ensuciamiento, durante la adición de agua, fue 0,028°C/día (0,05°F/día). Por último, la tasa de pérdida de actividad del catalizador por ensuciamiento, después de la adición de agua, fue 0,16°C/día (0,28°F/día).

### 20 Ejemplo de referencia 8

En este ejemplo, nuevamente se mantuvo constante la temperatura del horno para poder registrar con exactitud las endotermias con respecto al tiempo y al contenido de agua. Este experimento se llevó a cabo a una presión manométrica de 0,4 MPa (65 psi), LHSV 1,6, proporción molar H<sub>2</sub>/hidrocarburo 2,0.

Existían desde el comienzo bajas concentraciones de agua (<2 ppmv, con niveles que alcanzaban a veces <1 ppmv) en el hidrógeno reciclado, y el resultado fue una actividad decreciente del catalizador casi inmediatamente después del tiempo prolongado de inactividad del reactor, aproximadamente a las 500 HOS. Tal como se muestra en la Figura 10, cuando se añadió agua al sistema de reactor a través de la adición de oxígeno al gas de reciclado a las 1.600 HOS, se restableció la actividad. Cuando se interrumpió la adición de agua al reactor de aromatización, la actividad decreció otra vez en el período entre las 2.000 y las 3.100 HOS. Posteriormente, el incremento de los niveles de agua a través de la adición de oxígeno originó un aumento en la actividad del catalizador hasta aproximadamente 4 o 5 ppmv de agua. Incrementos adicionales del agua no elevaron en mayor medida la actividad. Cuando se interrumpió la adición de agua a las 3.900 HOS, nuevamente comenzó a disminuir, de manera inmediata, la actividad del catalizador.

Se inició la adición de oxígeno (O<sub>2</sub>) aguas arriba del sistema de hidrorrefinado a las 3.900 HOS. La velocidad de reacción en el reactor de aromatización comenzó a incrementarse en una onda (que avanzaba de arriba hacia abajo) a través del reactor aproximadamente 11 horas antes de detectarse aumento de agua en el hidrógeno que salía del reactor de aromatización, a las 1.650 HOS. El aumento en la endotermia del reactor (reducción de hasta 18°C (10°F) en las temperaturas de pozo termométrico) señala la velocidad de reacción incrementada. En la Figura 11 se han dibujado entre las 1.600 y las 1.700 HOS, dentro del intervalo de tiempo de la primera adición de oxígeno, las temperaturas internas de pozo termométrico durante el experimento. Se puede apreciar (en la Figura 11) que las temperaturas internas del reactor han comenzado a desplazarse (las temperaturas han disminuido, lo que indica un aumento en la endotermia del reactor y en la actividad del catalizador) aproximadamente 11 horas antes de la detección de agua en la salida del reactor.

Durante los períodos de funcionamiento con baja humedad, solamente se ha visto afectada adversamente la conversión a benceno. Las conversiones a tolueno y xilenos permanecieron sin variación. En la Figura 10 se ilustra este comportamiento. Cuando se incrementaron los niveles de humedad, por medio de la adición de oxígeno aproximadamente a las 1.600 HOS, la concentración de benceno en el efluente aumentó en aproximadamente 8%, de 40% a 48%.



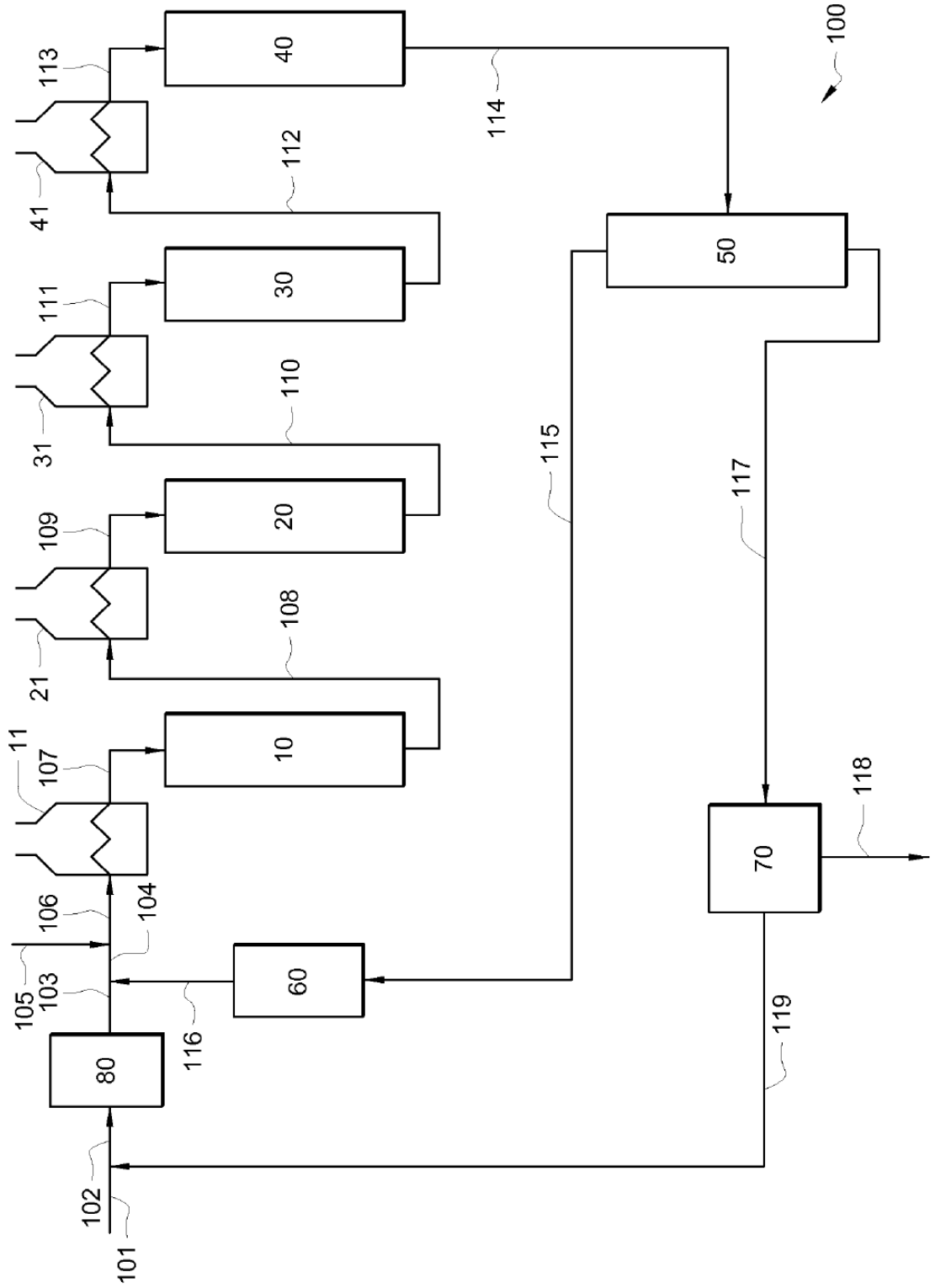
**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para aromatización de hidrocarburos que comprende:
- añadir amoníaco en calidad de un nitrogenado a una corriente de hidrocarburo para producir una corriente de hidrocarburo potenciada;
- 5 poner en contacto la corriente de hidrocarburo potenciada con un catalizador de aromatización en una zona de reacción, en donde el catalizador comprende un soporte de zeolita no ácida, un metal del grupo VIII y uno o varios haluros; y
- recuperar un efluente que comprende hidrocarburos aromáticos;
- 10 y en donde el soporte de zeolita no ácida es zeolita L, zeolita X, zeolita Y, zeolita omega, beta, mordenita o combinaciones de las mismas, el metal del grupo VIII es platino, y los uno o varios haluros son fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro o combinaciones de los mismos.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además separar del efluente una corriente de reciclado de hidrógeno, en donde la corriente de reciclado de hidrógeno tiene un contenido de agua de 1 ppmv a 100 ppmv.
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación 2, que comprende además secar la corriente de reciclado de hidrógeno para producir una corriente de reciclado de hidrógeno seca que tiene un contenido de agua inferior a 1 ppmv y alimentar la corriente de reciclado de hidrógeno seca a la corriente de hidrocarburo o a la corriente de hidrocarburo potenciada.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además controlar la adición de amoníaco a la corriente de hidrocarburo para aumentar la producción de uno o varios compuestos aromáticos en el efluente de la zona de reacción en al menos 1 por ciento sobre los niveles previos a la adición.
- 20 5. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además controlar la adición de amoníaco a la corriente de hidrocarburo para aumentar la selectividad del catalizador con respecto a benceno en el efluente de la zona de reacción en al menos 1 por ciento sobre los niveles previos a la adición.
- 25 6. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además, antes de la adición de amoníaco, tratar la corriente de hidrocarburo para eliminar la totalidad o una parte de cualesquiera nitrogenados, oxigenados, o ambos, presentes en la misma, para producir una corriente de hidrocarburo tratada.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el procedimiento de aromatización comprende una pluralidad de reactores, y se añade amoníaco a uno o varios de los reactores.
- 30 8. Un procedimiento para aromatización de hidrocarburos que comprende:
- añadir amoníaco en calidad de un nitrogenado a una corriente de hidrocarburo para producir una corriente de hidrocarburo potenciada, a una corriente de reciclado de hidrógeno para producir una corriente de reciclado potenciada, o a ambas;
- 35 poner en contacto la corriente de hidrocarburo potenciada, la corriente de reciclado potenciada, o ambas, con un catalizador de aromatización;
- recuperar un efluente que comprende hidrocarburos aromáticos; y
- 40 controlar la adición del nitrogenado a la corriente de hidrocarburo, a la corriente de reciclado, o a ambas, para mantener uno o varios parámetros de proceso dentro de un intervalo deseado, controlándose el nitrogenado para mantener una  $T_{eq}$  a través de uno o varios reactores del proceso, donde  $T_{eq}$  se refiere a la temperatura media ponderada de entrada de reactor equivalente que se requeriría para hacer transcurrir una reacción de aromatización catalítica hasta una conversión especificada, en un conjunto estándar de condiciones de trabajo del reactor;
- y en donde el soporte de zeolita no ácida es zeolita L, zeolita X, zeolita Y, zeolita omega, beta, mordenita o combinaciones de las mismas, el metal del grupo VIII es platino, y los uno o varios haluros son fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro o combinaciones de los mismos.
- 45 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde la  $T_{eq}$  en los uno o varios reactores disminuye en

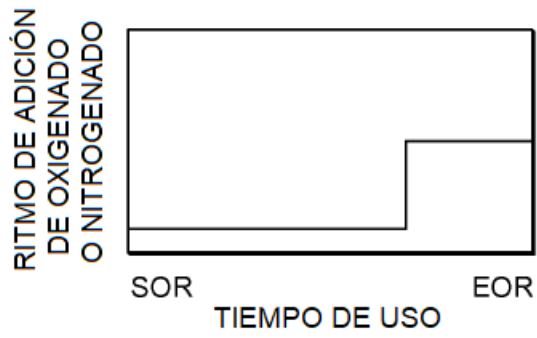
comparación con una  $T_{eq}$  que se produce en ausencia de amoníaco.

10. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde la  $T_{eq}$  en los uno o varios reactores disminuye en comparación con una  $T_{eq}$  que se produce en ausencia de amoníaco, en 0,1 por ciento a 25 por ciento.

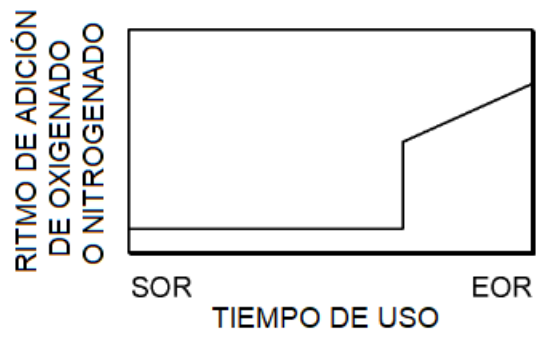
FIG. 1



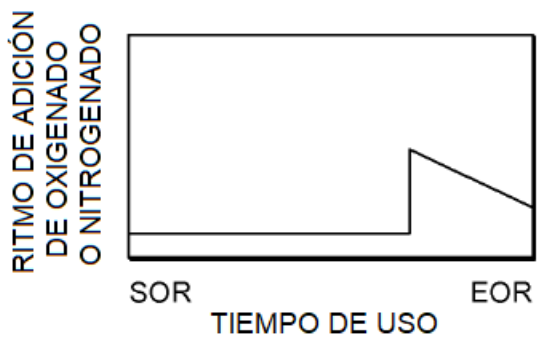
*FIG. 2A*



*FIG. 2B*



*FIG. 2C*



*FIG. 2D*

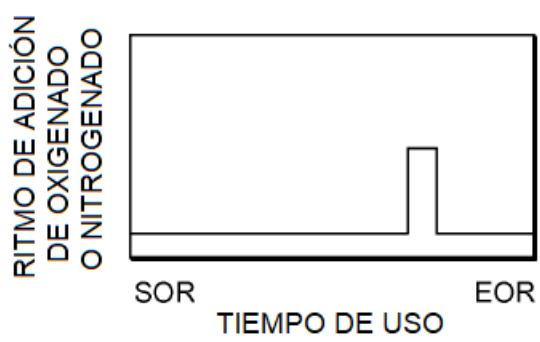


FIG. 3A

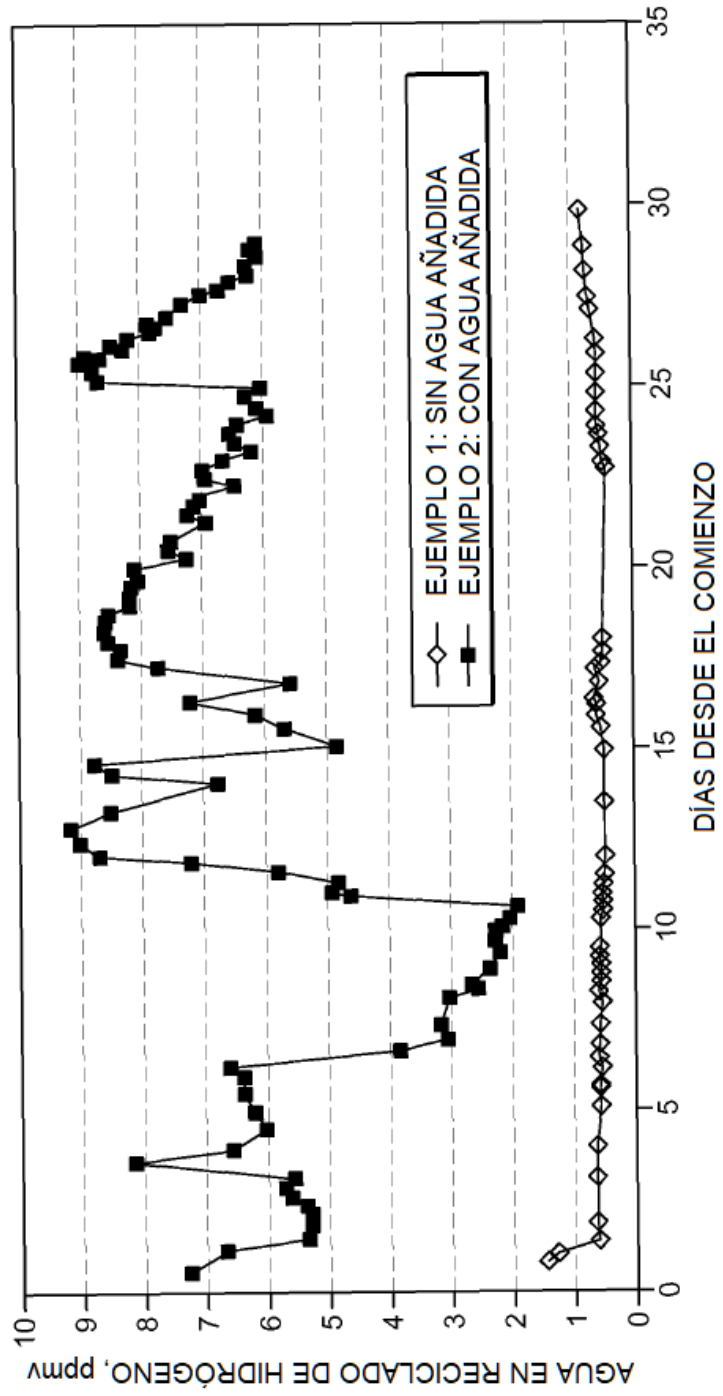


FIG. 3B

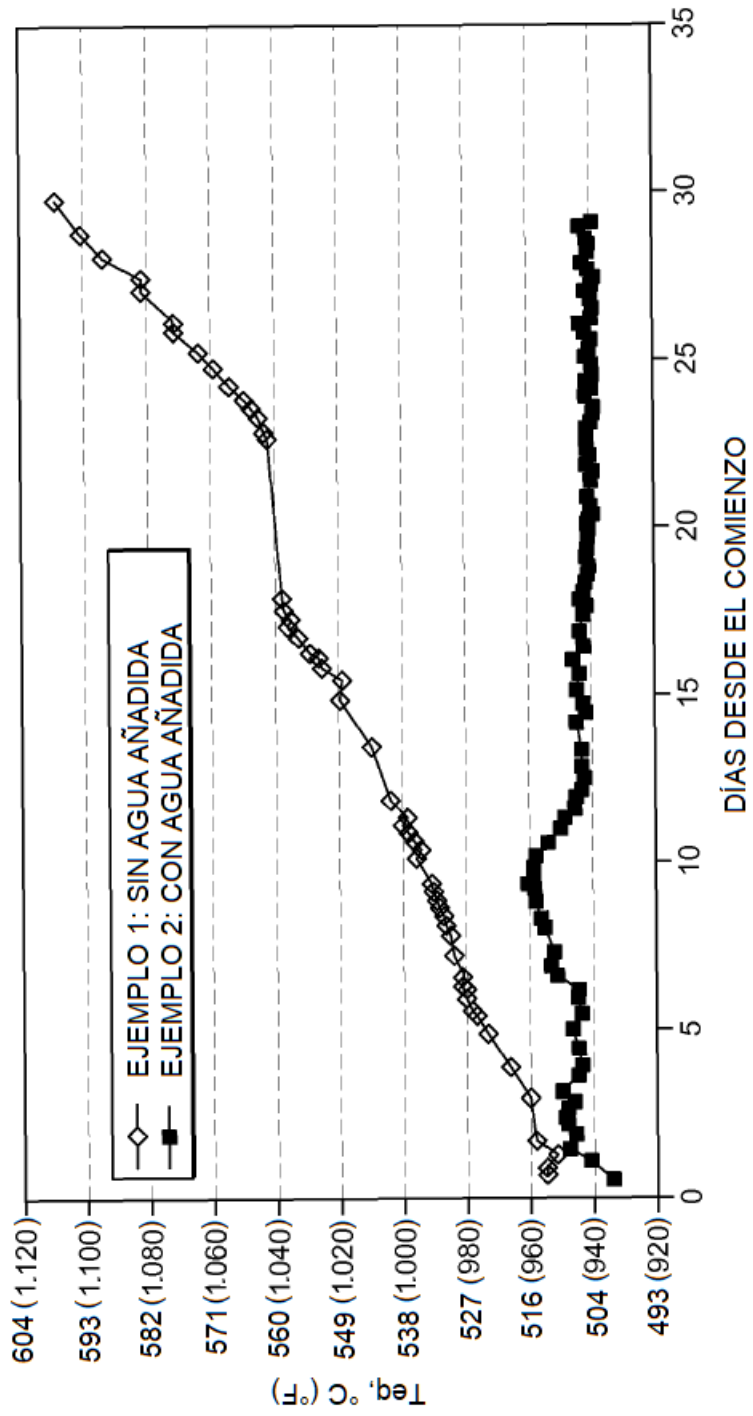


FIG. 4

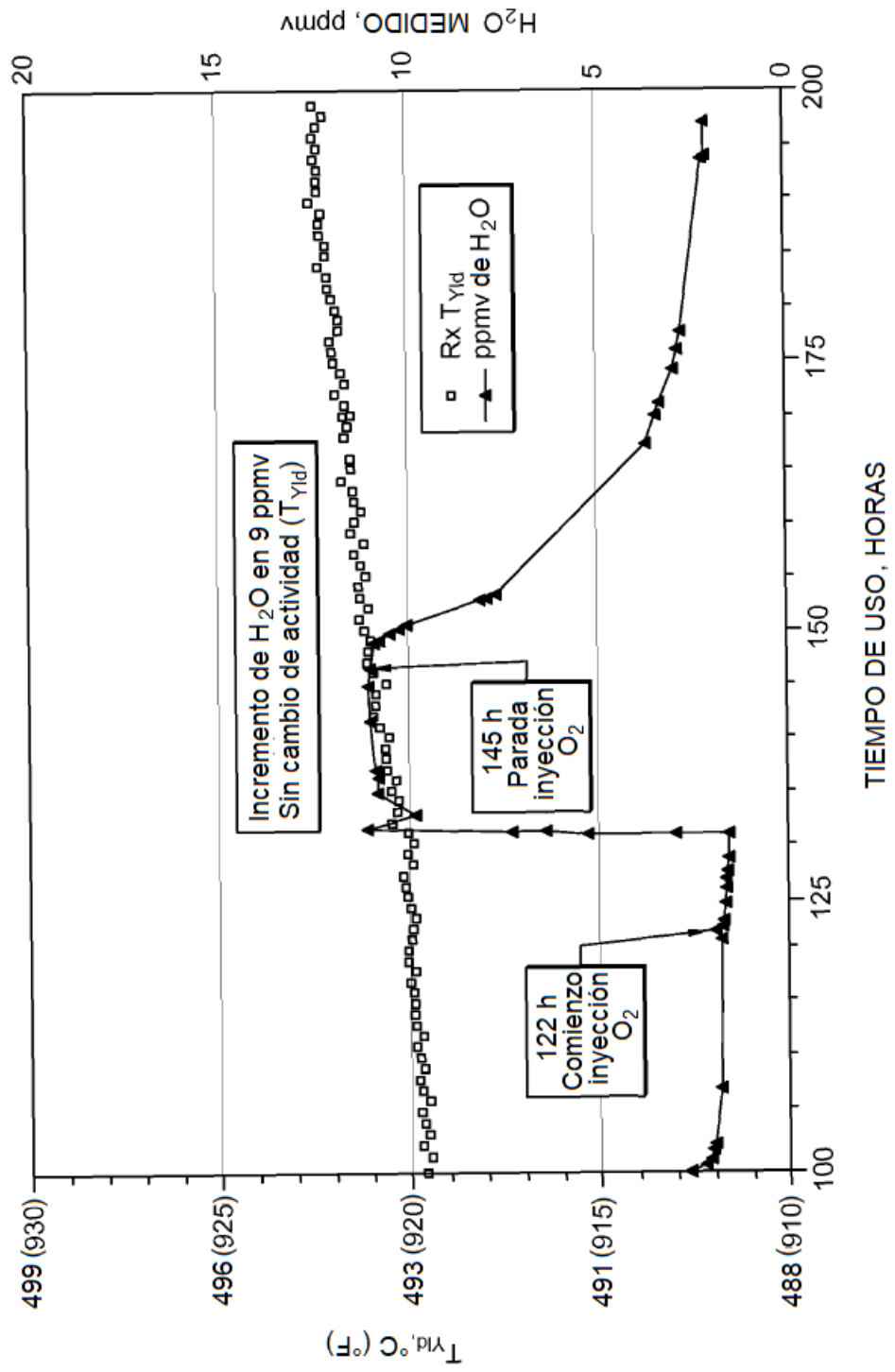


FIG. 5

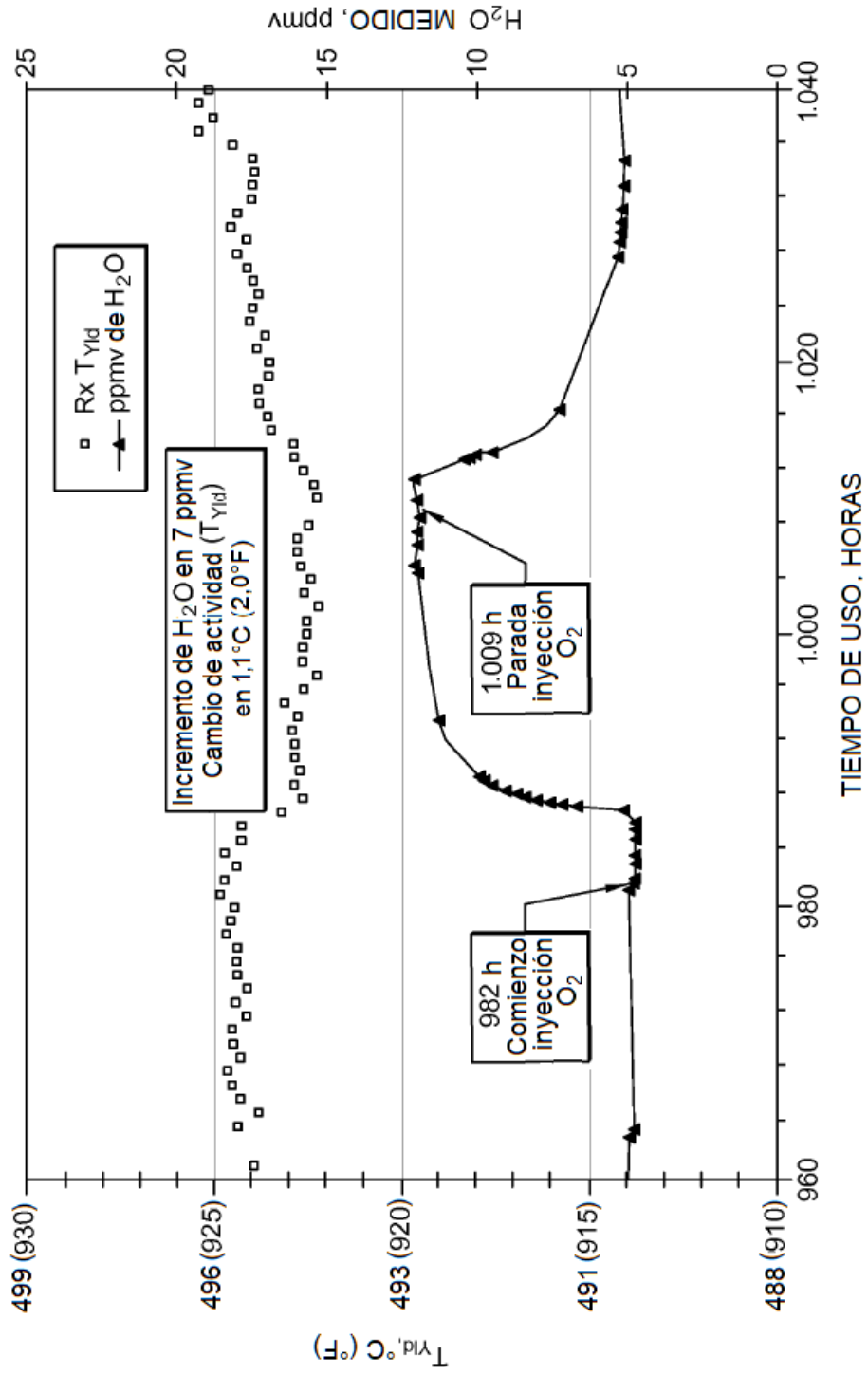




FIG. 6

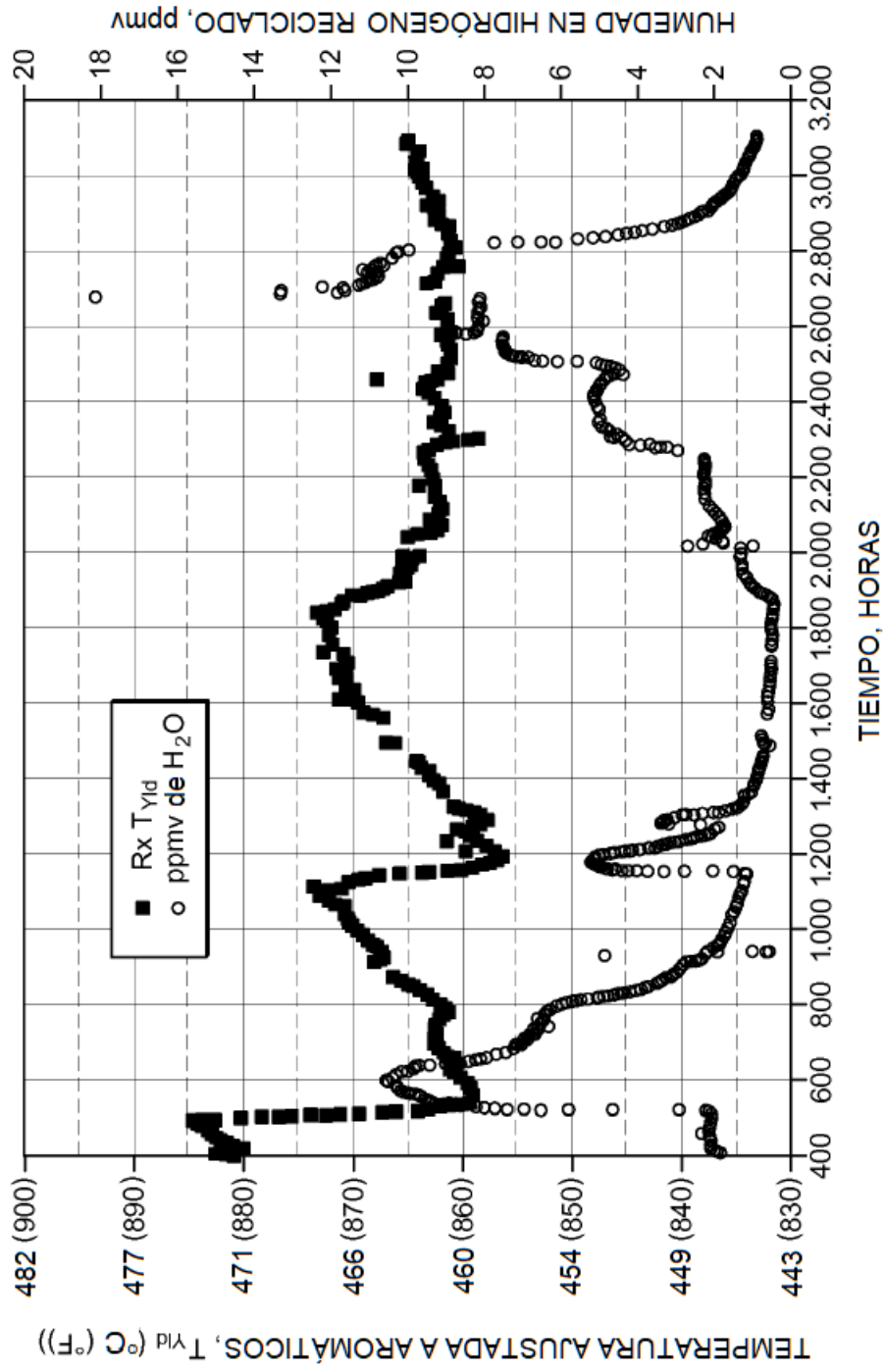


FIG. 7

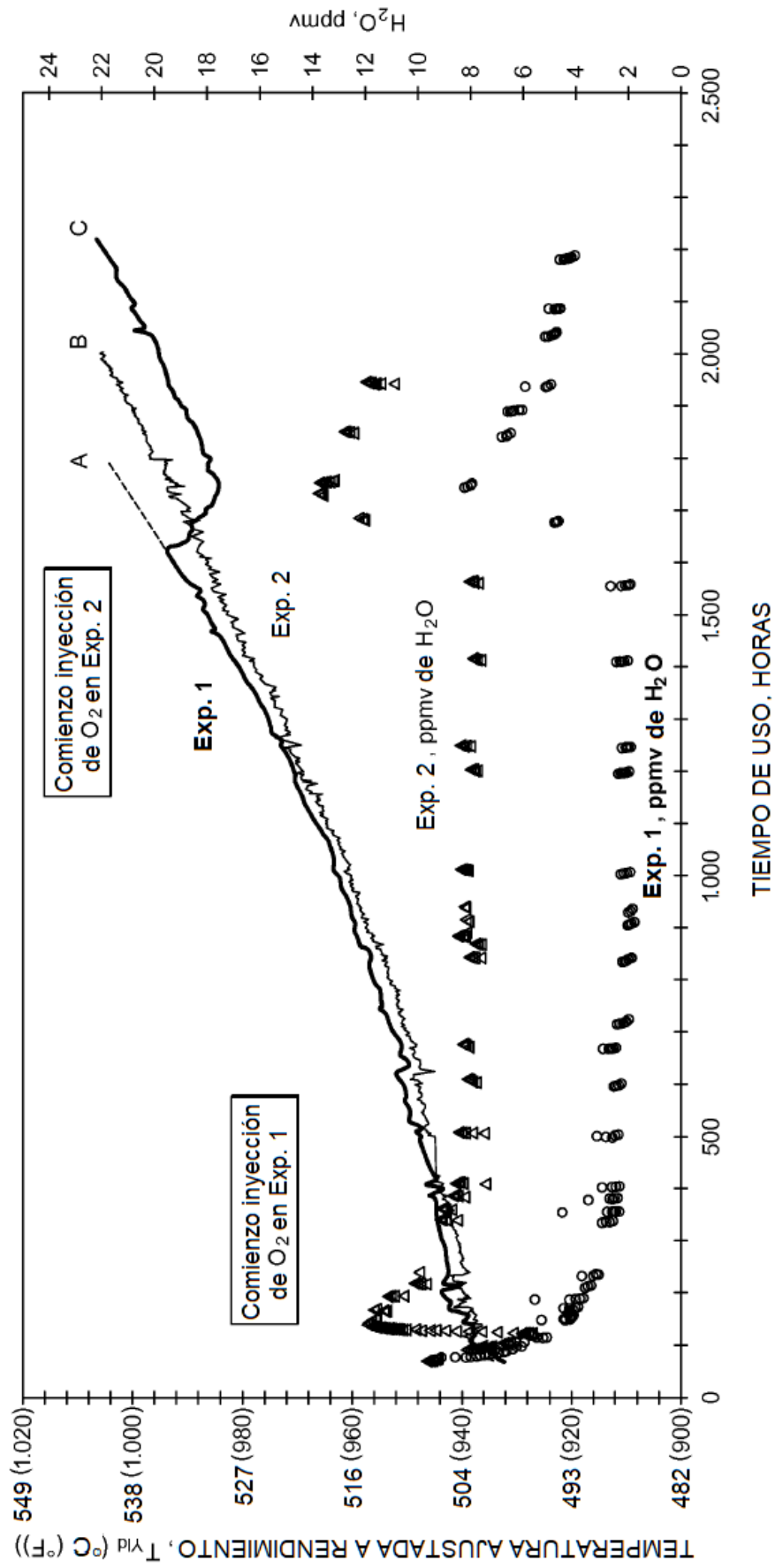


FIG. 8A

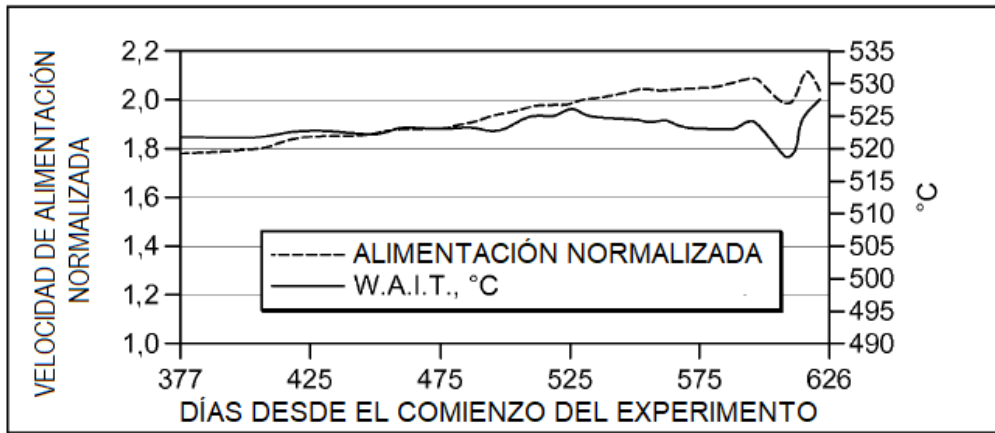


FIG. 8B

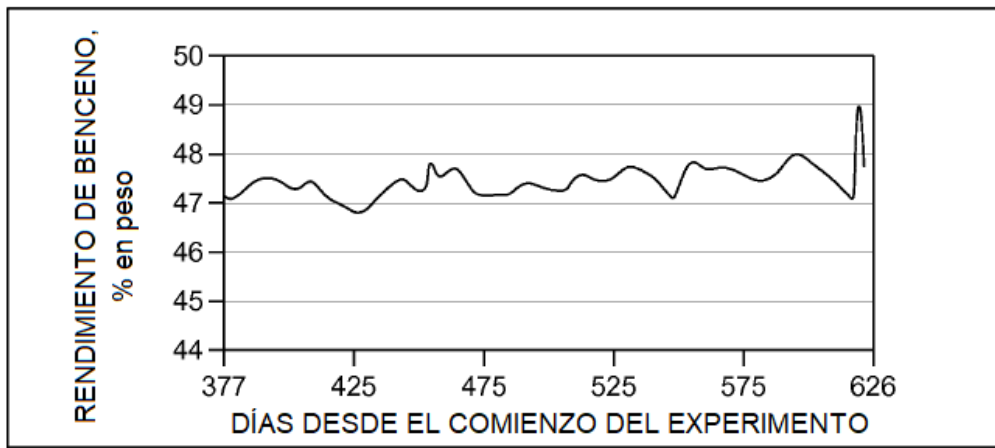
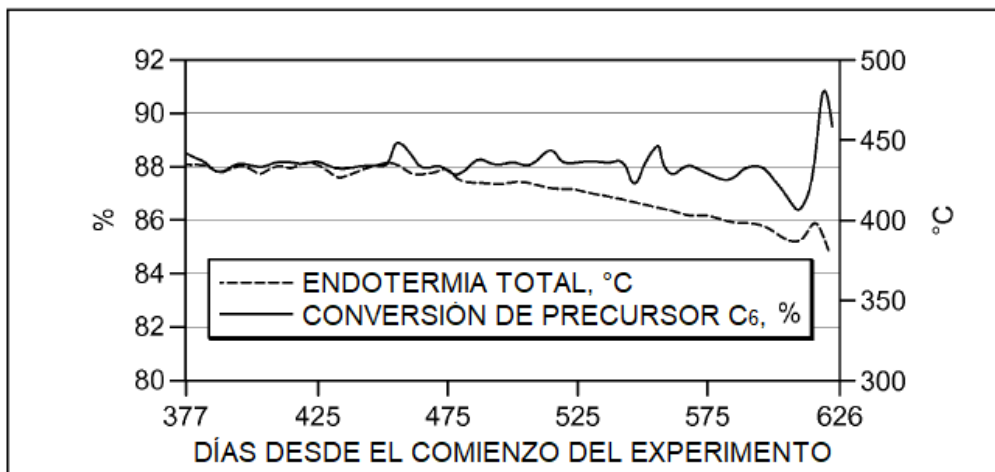


FIG. 8C



*FIG. 8D*

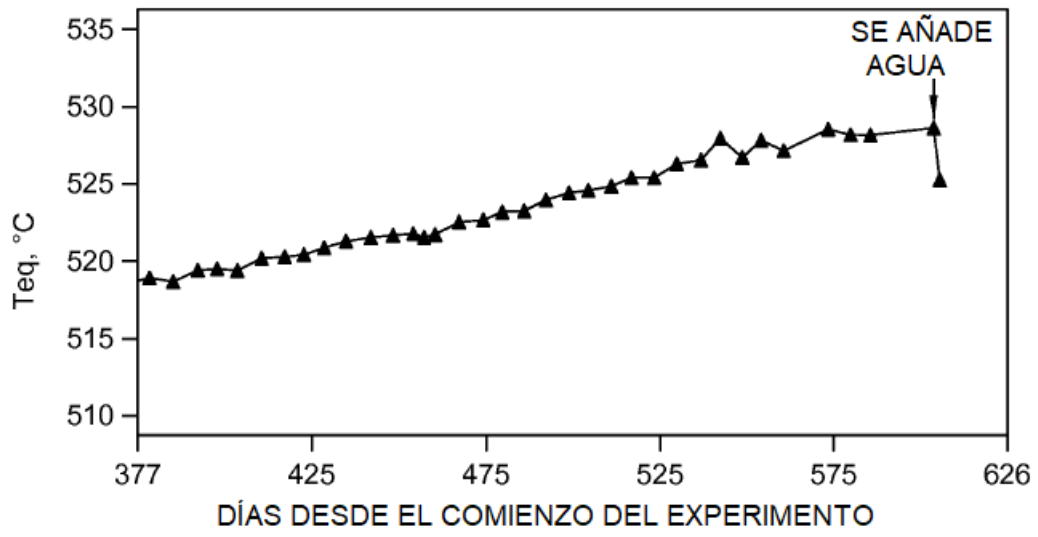


FIG. 9

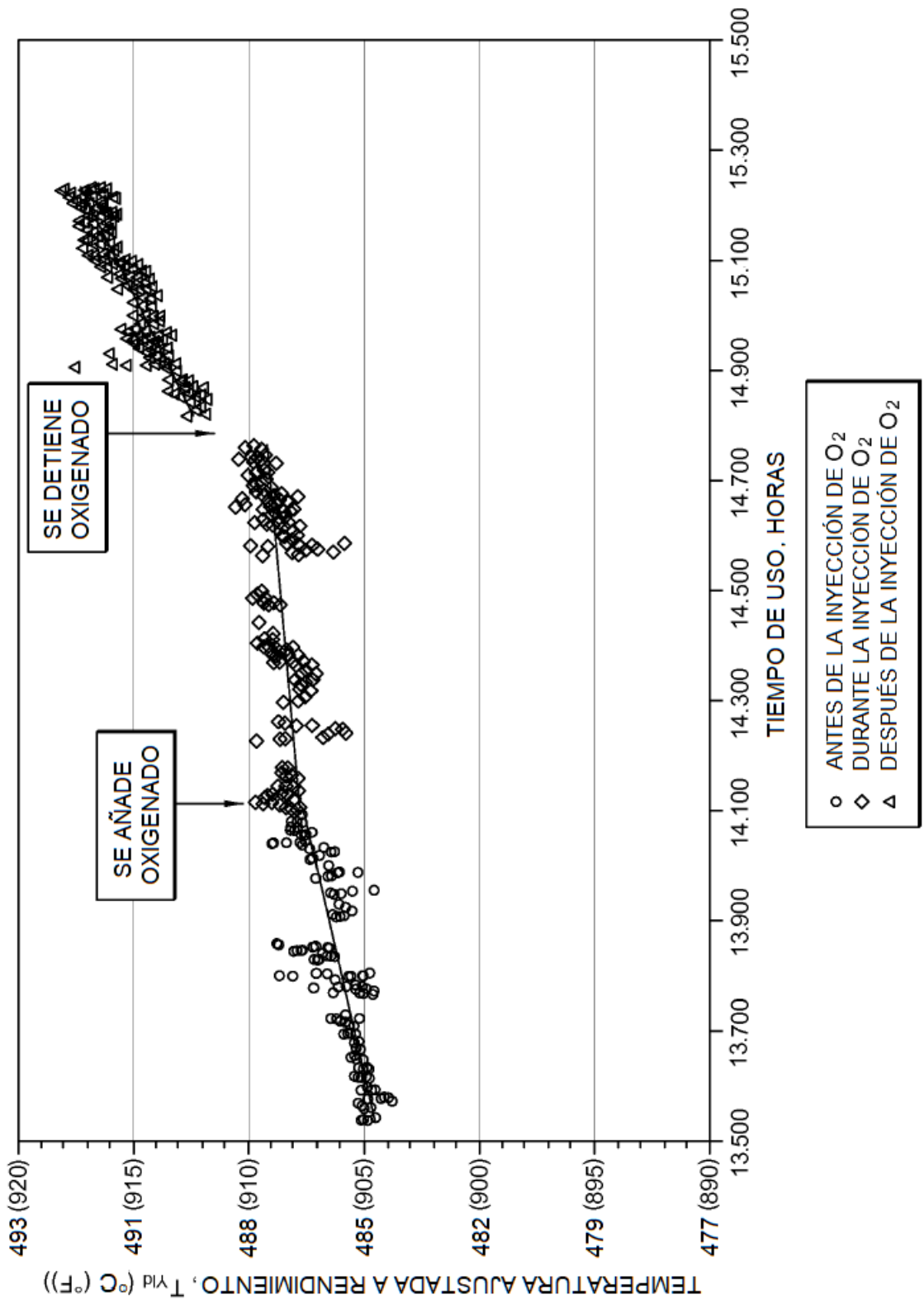


FIG. 10

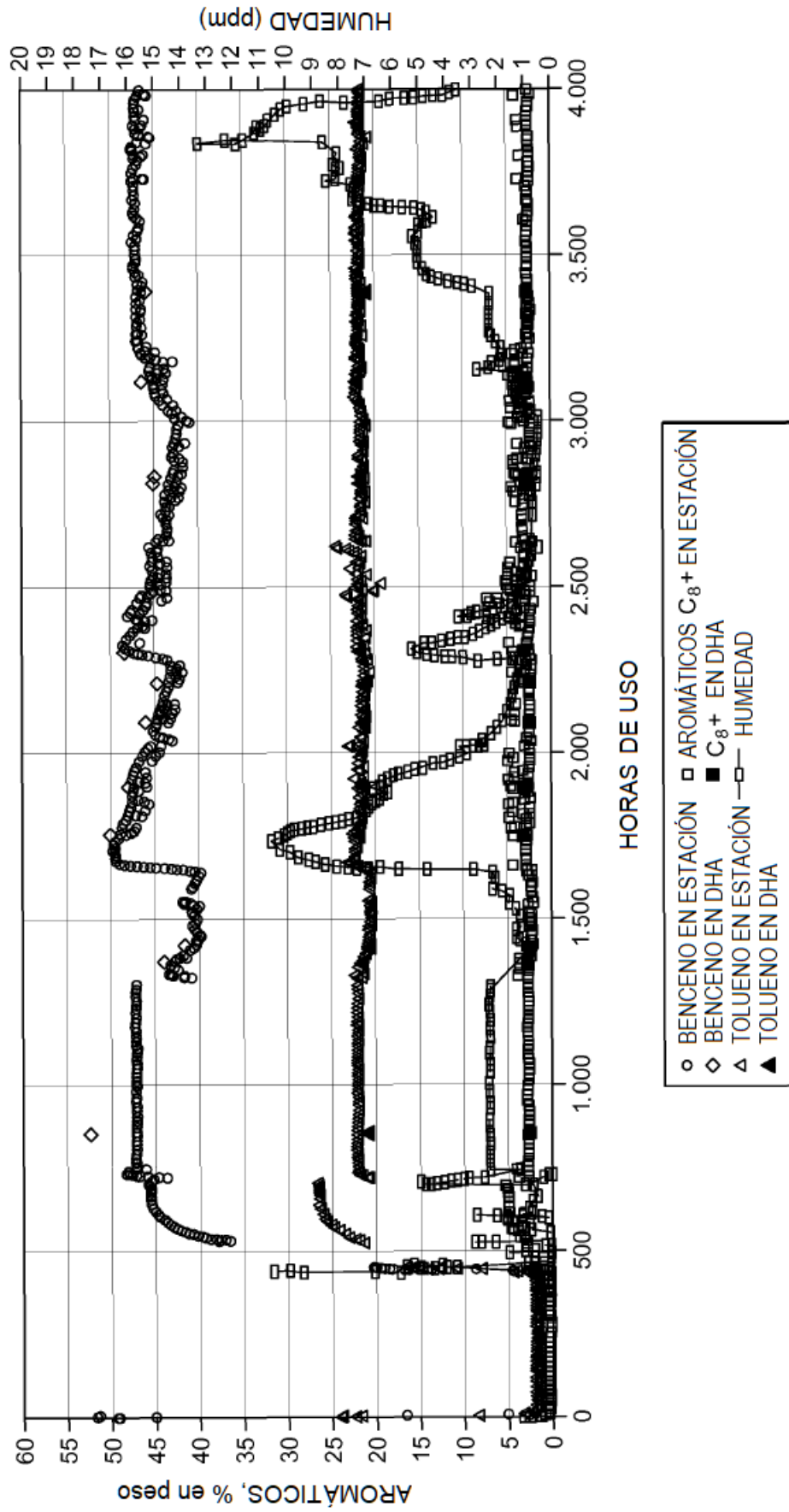


FIG. 11

