

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 478**

51 Int. Cl.:

B01J 23/44 (2006.01)

C07C 15/08 (2006.01)

C07C 15/04 (2006.01)

C07C 6/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2012 PCT/US2012/051784**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2013 WO13039656**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2012 E 12832426 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 2755934**

54 Título: **Proceso para la transalquilación de hidrocarburos aromáticos**

30 Prioridad:

14.09.2011 US 201113232019

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

22.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAFYATIS, DAVID S.;
BOLDINGH, EDWIN P.;
BAKER, ERIC J.;
JOHNSON, JAMES A. y
LARSON, ROBERT B.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 732 478 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

Proceso para la transalquilación de hidrocarburos aromáticos

5 **Declaración de prioridad**

Esta solicitud reivindica prioridad a la Solicitud de Estados Unidos n.º 13/232.019 que se presentó el 14 de septiembre de 2011.

10 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a procesos mejorados para transalquilar compuestos de hidrocarburos aromáticos. Más en particular, la invención se refiere a procesos de transalquilación aromática que producen xilenos y benceno.

15

Descripción de la técnica relacionada

Los isómeros de xileno ("xilenos") y benceno se producen en grandes volúmenes a partir del petróleo mediante el reformado de la nafta. Sin embargo, ni los xilenos ni el benceno se producen en volumen suficiente para satisfacer la demanda. En consecuencia, necesariamente se convierten otros hidrocarburos para aumentar el rendimiento de los xilenos y el benceno a través de procesos como la transalquilación, dismutación, isomerización y desalquilación. Por ejemplo, el tolueno habitualmente se desalquila para producir benceno. Alternativa, o adicionalmente, el tolueno se puede dismutar para producir benceno y compuestos aromáticos C₈ a partir de los cuales se recuperan los isómeros de xileno individuales.

25

Más recientemente, el desarrollo se ha dirigido a transalquilar selectivamente compuestos aromáticos más pesados, como los compuestos aromáticos C₉+, con tolueno y/o benceno para aumentar el rendimiento de xilenos y benceno a partir de complejos aromáticos. En este sentido, se han desarrollado una variedad de catalizadores para estos procesos. Por ejemplo, se han descrito una amplia gama de zeolitas, incluida la mordenita, como catalizadores efectivos de transalquilación. Se ha descrito que los catalizadores conformados, las zeolitas múltiples, los modificadores de metales y los tratamientos como la calcinación con vapor aumentan la efectividad de los catalizadores.

30

Los catalizadores conocidos son efectivos para producir xilenos y benceno. Específicamente, los catalizadores que tienen una función metálica suficiente son adecuados para convertir compuestos aromáticos más pesados, como compuestos aromáticos C₉+ en xilenos y benceno, y proporcionar una mejor estabilidad del catalizador en un proceso de transalquilación. Sin embargo, en los procesos de transalquilación que emplean dichos catalizadores, los anillos aromáticos pueden saturarse o incluso escindirse, lo que da lugar a la coproducción de nafteno y parafina acíclica (compuestos no aromáticos), lo que puede resultar en una pérdida de compuestos aromáticos valiosos. Además, debido a que algunos de los compuestos no aromáticos tienen puntos de ebullición similares al benceno (compuestos co-distilados con el benceno), no se eliminan fácilmente para lograr un producto de benceno que tenga una pureza deseada para aplicaciones comerciales. Si bien los compuestos co-distilados con el benceno se pueden extraer con un solvente, dichos procesos son costosos y generalmente requieren equipo adicional.

35

40

45 El documento EE. UU. 2008/0262280 describe un proceso integrado para producir xilenos y benceno de alta pureza.

Por consiguiente, es deseable proporcionar un proceso de transalquilación que produzca un producto de benceno de alta pureza. Simultáneamente, es deseable tener un catalizador que muestre una alta actividad y una fuerte resistencia a la coquización para prolongar el tiempo en que se puede usar el catalizador antes de ser reemplazado o regenerado. Además, sería altamente deseable poder procesar alimentaciones muy pesadas, como las que contienen los componentes residuales, ya que provendrían de fondos de columnas de xileno no fraccionados, lo que aumentaría aún más el rendimiento de xileno mientras se mantiene una alta actividad y una fuerte resistencia a la coquización, a fin de lograr una larga vida útil del catalizador y, al mismo tiempo, un producto de benceno de alta pureza durante toda la vida útil del catalizador. Los catalizadores que tienen la alta estabilidad y actividad para lograr una larga vida útil del catalizador mientras procesan alimentos pesados como los que contienen los componentes residuales, dado que provendrían de fondos de columnas de xileno no fraccionados en condiciones estándar de transalquilación, intrínsecamente tendrán dificultades para lograr una alta pureza de benceno en esas mismas condiciones al principio de su vida útil. Por lo tanto, una característica altamente deseable de esta invención es proporcionar una metodología de operación que permita los tres objetivos del procesamiento de componentes de alimentación muy pesados, al mismo tiempo que se logre una larga vida útil del catalizador y una alta pureza de benceno durante todo el proceso. Por lo tanto, esta invención proporciona una metodología de operación única para permitir que estos objetivos se cumplan simultáneamente.

50

55

60

65 Otras características y rasgos deseables de la presente invención se harán evidentes a partir de la descripción detallada de la invención y las reivindicaciones adjuntas a continuación.

Sumario de la invención

En el primer aspecto, se proporciona un proceso como se define en la reivindicación 1.

5 Los catalizadores de transalquilación de alta actividad y estabilidad, como los propuestos en el presente documento para la transalquilación, tienden a producir compuestos co-distilados con el benceno, particularmente durante las condiciones operativas normal menos exigentes durante las primeras partes del ciclo del proceso, lo que resulta en una pureza inaceptable del producto de benceno. Sin embargo, se ha descubierto que la operación inicial durante el período inicial de un ciclo de proceso en condiciones centradas en la pureza del benceno, aunque da lugar a una
10 desactivación del catalizador algo más rápida, también reduce la producción de compuestos co-distilados con el benceno y permite mejor su destrucción permitiendo al mismo tiempo una pureza aceptable de la fracción de benceno de la corriente de producto de la reacción de transalquilación. La invención permite así controlar la cantidad de compuestos co-distilados con el benceno y la pureza resultante de una corriente de producto de benceno recuperada después de la destilación para separar los productos durante las primeras partes del ciclo del proceso, de modo que incluso los catalizadores de transalquilación de alta actividad y estabilidad pueden cumplir los
15 requisitos de pureza del benceno.

Las condiciones operativas centradas en la pureza del benceno se aplican para producir una corriente de producto que logra una pureza del benceno de al menos el 99,9 % de benceno por destilación durante una parte inicial del ciclo del proceso. A continuación, durante la última parte del ciclo operativo después de que el catalizador se haya desactivado a un nivel en donde puede producir una corriente de producto que logra esta pureza del benceno por simple fraccionamiento en condiciones de transalquilación estándar, las condiciones de reacción se ajustan a condiciones más suaves para que la vida útil del catalizador se pueda maximizar. Por lo tanto, se mantiene una vida útil satisfactoria del catalizador mientras se produce una corriente de producto de reacción comprendiendo xilenos y benceno de alta pureza durante todo el ciclo del proceso.
20
25

Descripción detallada

Los hidrocarburos aromáticos a transalquilar mediante los procesos de la invención incluyen hidrocarburos alquilaromáticos de fórmula general $C_6H_{(6-n)}R_n$, donde n es un número entero de 0 a 5 y R es CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , o C_4H_9 , en cualquier combinación. Los ejemplos no limitantes incluyen: benceno, tolueno, etilbenceno, etiltoluenos, propilbencenos, tetrametilbencenos, etil-dimetilbencenos, dietilbencenos, metiletilbencenos, metilpropilbencenos, etilpropilbencenos, trietilbencenos, trimetilbencenos, diisopropilbencenos, otros compuestos aromáticos C_9 y más pesados y mezclas de los mismos. La corriente de alimentación puede comprender niveles más bajos de orto-xileno, meta-xileno y para-xileno que los productos deseados del proceso, permitiendo así una relación de isómeros del producto que cumple más estrechamente los requisitos del producto.
30
35

Como se usa en el presente documento, el término "transalquilación" abarca la transalquilación entre los compuestos aromáticos de alquilo, entre benceno y compuestos aromáticos de alquilo, e incluye desalquilación y dismutación, por ejemplo, de tolueno a benceno y xileno. Los hidrocarburos aromáticos también pueden comprender naftaleno y otros compuestos aromáticos C_{10} y C_{11} y superiores. En este documento, las moléculas de hidrocarburo pueden abreviarse como C_1 , C_2 , C_3 ,... C_n , donde "n" representa el número de átomos de carbono en la molécula de hidrocarburo. Dichas abreviaturas seguidas de "+" se usan para indicar ese número de átomos de carbono o más por molécula, y un "-" se usa para indicar ese número de átomos de carbono o menos por molécula.
40
45

Están permitidos compuestos aromáticos policíclicos que tienen de 2 a 4 anillos en la corriente de alimentación de la presente invención. Los ejemplos no limitantes incluyen: indanos, naftalenos, tetralinas, decalinas, bifenilos, difenilos y fluorenos.

Los hidrocarburos aromáticos a transalquilar pueden introducirse en la zona de transalquilación en una o más corrientes de alimentación. Como se usa en el presente documento, el término "zona" puede referirse a uno o más elementos de equipo y/o una o más subzonas. Los elementos del equipo pueden incluir, por ejemplo, uno o más recipientes, calentadores, separadores, intercambiadores, conductos, bombas, compresores y controladores. Además, un elemento de equipo puede incluir además una o más zonas o subzonas. En realizaciones que tienen múltiples flujos de alimentación, los flujos de alimentación pueden introducirse por separado en la zona de transalquilación, o dos o más de los flujos de alimentación pueden combinarse de cualquier manera antes de pasarlos a la zona de transalquilación.
50
55

Las corrientes de alimentación pueden derivarse de una o más fuentes que incluyen, sin limitación, reformado catalítico, pirólisis de nafta, destilados u otros hidrocarburos para producir olefinas ligeras y subproductos ricos en compuestos aromáticos más pesados, y craqueo catalítico o térmico de aceites pesados para dar productos en la gama de gasolina. Los productos de pirólisis u otras operaciones de craqueo generalmente se hidrotratarán de acuerdo con procesos bien conocidos en la industria antes de cargarlos en la zona de transalquilación para eliminar el azufre, las olefinas y otros compuestos que afectarían la calidad del producto. El aceite de ciclo ligero también se puede hidrocraquear beneficiosamente para producir componentes más ligeros que pueden reformarse catalíticamente para producir una corriente de alimentación rica en compuestos aromáticos. Si la corriente de
60
65

alimentación es reformado catalítico, el reformador se opera preferiblemente con unas condiciones muy rigurosas para obtener un alto rendimiento de compuestos aromáticos con una baja concentración de compuestos no aromáticos en el producto. El reformado también se puede someter a saturación de olefinas para eliminar los posibles contaminantes y materiales del producto que podrían polimerizar a productos no convertibles pesados en un proceso de transalquilación. Dichas etapas de procesamiento se describen en el documento EE. UU. 6.740.788 B1.

Una corriente de alimentación puede incluir un hidrocarburo alquilaromático sustancialmente puro de 6 a 15 átomos de carbono, una mezcla de dichos hidrocarburos alquilaromáticos, o una fracción de hidrocarburo rica en dichos alquilaromáticos. Una corriente de alimentación también puede contener concentraciones menores de compuestos no aromáticos como pentanos, hexanos, heptanos y parafinas más pesadas junto con parafinas y metilciclopentano, ciclohexano y naftenos más pesados; los pentanos y las parafinas más ligeras generalmente se eliminarán antes del procesamiento. La alimentación de transalquilación combinada contiene preferiblemente no más del 10 % en peso de compuestos no aromáticos; y las olefinas están preferiblemente restringidas a un índice de bromo de no más de 1000, y más preferiblemente a no más de 500.

En una realización opcional, se introducen al menos dos corrientes de alimentación en la zona de transalquilación, una corriente de alimentación ligera y una corriente de alimentación pesada. La corriente de alimentación aromática ligera puede comprender al menos uno de benceno y tolueno. Los componentes preferidos de la alimentación aromática pesada son compuestos aromáticos C_9+ , lo que lleva a cabo la transalquilación de tolueno y compuestos aromáticos C_9+ para producir xilenos adicionales. El benceno también puede transalquilarse para producir tolueno adicional. El indano puede estar presente en la corriente de alimentación de compuestos aromáticos pesados, aunque no es un componente deseable para producir altos rendimientos de xilenos en el efluente de la zona de transalquilación. También pueden estar presentes compuestos aromáticos C_{10+} , preferiblemente en una cantidad del 30 % o menos de la alimentación aromática pesada. La corriente de alimentación aromática pesada comprende preferiblemente al menos el 90 % en masa de compuestos aromáticos, y puede derivarse de procesos de refinado y petroquímicos conocidos iguales o diferentes a la corriente de alimentación de benceno/tolueno y/o puede reciclarse de la separación del efluente de transalquilación.

La alimentación aromática a una zona de reacción de transalquilación generalmente se calienta primero por intercambio indirecto de calor contra la corriente del producto de reacción y a continuación se calienta a la temperatura de reacción por intercambio con una corriente más caliente, vapor o un horno. La alimentación preferiblemente se transalquila en la fase de vapor y en presencia de hidrógeno. En una realización, se introduce una corriente de hidrógeno en la zona de transalquilación. La corriente de hidrógeno puede comprender otros compuestos, por ejemplo, hidrocarburos de C_1 a C_4 , además de hidrógeno. El hidrógeno y los hidrocarburos se pueden reciclar en el proceso como se describe a continuación. Si está presente, el hidrógeno libre está asociado al material de alimentación y los hidrocarburos reciclados, en su caso, en una cantidad de 0,1 moles por mol de compuestos aromáticos hasta 10 moles por mol de compuestos aromáticos. Esta relación de hidrógeno a compuestos aromáticos también se conoce como relación de hidrógeno a hidrocarburo.

La alimentación a continuación se pasa a través de uno o más reactores que contienen el catalizador de transalquilación para producir una corriente de producto de reacción comprendiendo alimentación no convertida e hidrocarburos del producto que incluyen xilenos y benceno. Esta corriente de producto de reacción normalmente se enfría por intercambio indirecto de calor contra la corriente de alimentación aromática que ingresa a la zona de transalquilación y puede enfriarse aún más mediante el uso de aire o agua de enfriamiento. La corriente del producto de reacción se puede separar, por ejemplo, en un separador vapor-líquido para producir una corriente de hidrógeno en fase de vapor y una corriente de producto de reacción en fase líquida. La corriente de hidrógeno en fase de vapor incluye hidrógeno e hidrocarburos ligeros que se pueden reciclar y combinar con la alimentación como se describe anteriormente. La corriente del producto de reacción en fase líquida se puede pasar a una columna de extracción en la que sustancialmente todos los hidrocarburos C_5 y más ligeros presentes se concentran en una corriente superior y se eliminan del proceso. Como se usa en este documento, el término "sustancialmente todos" significa una cantidad generalmente de al menos el 90 %, preferiblemente al menos el 95 %, y óptimamente al menos el 99 %, en peso, de un compuesto o clase de compuestos en una corriente. La columna de extracción también produce una corriente de fondos de extracción neta, que se denomina en el presente documento como el efluente de la zona de transalquilación.

El efluente de la zona de transalquilación puede separarse adicionalmente en una zona de destilación comprendiendo al menos una columna de destilación para producir una corriente de producto de benceno. Son bien conocidos en la técnica diversos esquemas de flujo y combinaciones de columnas de destilación para separar el efluente de la zona de transalquilación mediante destilación fraccionada. Además de la corriente de producto de benceno, la zona de destilación puede producir una corriente de producto de tolueno y una corriente de producto C_8+ . Véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. 7.605.295. También se sabe que la columna de extracción de la zona de transalquilación se puede diseñar y operar para producir una corriente de producto de benceno. Véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. 6.740.788. Por lo tanto, la corriente de producto de reacción contiene una fracción de benceno que puede separarse por destilación fraccionada para producir una corriente de producto de benceno. Un producto de benceno de pureza aceptable de acuerdo con la presente invención es benceno que generalmente

cumpliría las especificaciones para un procesamiento químico adicional simplemente por destilación fraccionada de los productos de reacción, preferiblemente, sin limitación, que tiene una pureza de al menos el 99,9 % en peso.

5 En otra realización, el efluente de transalquilación se separa en una corriente de reciclado ligero, un producto aromático C₈ mixto y una corriente de producto aromático pesado en una zona de destilación. El producto aromático C₈ mixto puede enviarse para la recuperación de para-xileno y/u otros isómeros. La corriente de reciclado ligera se puede desviar a otros usos, como la recuperación de benceno y tolueno, pero se puede reciclar, en parte, a la zona de transalquilación. La corriente de reciclado pesado contiene sustancialmente todos los compuestos aromáticos C₉ y más pesados y se puede reciclar parcial o totalmente a la zona de reacción de transalquilación.

10 La corriente de alimentación aromática introducida en la zona de transalquilación se pone en contacto con el catalizador en condiciones de transalquilación para producir la corriente del producto de reacción comprendiendo alimentación no convertida, xilenos y benceno. Como se usa en el presente documento, el término "compuestos co-destilados con el benceno" significa compuestos hidrocarbonados no aromáticos que tienen 6 o 7 átomos de carbono por molécula. Los compuestos co-destilados con el benceno que son particularmente difíciles de separar del benceno por destilación fraccionada incluyen ciclohexano; metilciclopentano; 2,3-dimetilpentano; 3-metilhexano; y dimetilciclopentano.

15 Un ciclo de proceso se extiende desde la introducción inicial de la alimentación hasta que el proceso se interrumpe para regenerar o reemplazar el catalizador. Un ciclo de proceso puede medirse de varias maneras, entre ellas: el tiempo en la corriente (es decir, el tiempo en que se introduce la alimentación); la cantidad de alimentación que se ha introducido, por ejemplo, masa o volumen de alimentación procesado; y la cantidad de alimentación (masa o volumen) por cantidad de catalizador (masa o volumen), por ejemplo, barriles (alimentación) por libra (catalizador) (BPP), metros cúbicos de alimentación (por ejemplo, en condiciones estándar o normales) por masa o volumen de catalizador. Un ciclo de proceso puede suspenderse o detenerse temporalmente al interrumpir la introducción de la alimentación. Si se suspende por un período prolongado de tiempo, la unidad puede mantenerse en modo de espera. Sin embargo, la duración del ciclo del proceso continuará acumulándose una vez que se reanude la introducción de la alimentación, siempre que el catalizador no haya sido regenerado o reemplazado.

20 Durante una parte inicial del ciclo del proceso, el catalizador usualmente exhibe la mayor actividad; por lo tanto, las temperaturas de operación suelen ser, como mínimo, necesarias para efectuar la reacción de transalquilación. Condiciones de transalquilación "estándar" de temperatura, presión, pureza de hidrógeno y circulación de hidrógeno, elegidas para optimizar la reacción de transalquilación mientras se mantiene la actividad del catalizador y evitar la desactivación, generalmente dan como resultado mayores cantidades de compuestos co-destilados con el benceno y, por lo tanto, la pureza de benceno más baja que se experimenta durante el ciclo del proceso en general ocurre durante este período inicial. El catalizador envejece y su actividad de transalquilación se desactiva a medida que continúa el ciclo del proceso, y para mantener el nivel deseado de conversión de alimentación, la temperatura del reactor generalmente aumenta. Sin desear estar ligado a ninguna teoría particular, se ha encontrado que los compuestos co-destilados con el benceno se craquear más eficientemente por los sitios ácidos sobre el catalizador, especialmente por la zeolita MFI, si se incluyen en la formulación del catalizador, a temperaturas más altas. Por lo tanto, a medida que el ciclo del proceso continúa, se observa que la pureza del producto de benceno mejora a medida que aumenta la temperatura de operación. Es notable que también tienden a formarse en menor medida los compuestos co-destilados con el benceno a presiones y relaciones de hidrógeno a hidrocarburo más bajas.

30 La pureza del benceno puede controlarse durante la parte inicial del ciclo del proceso, cuando la pureza en condiciones de transalquilación estándar puede ser baja, imponiendo condiciones de transalquilación centrada en la pureza de benceno más rigurosas comprendiendo una temperatura más alta y una o más de presión más baja, o menor relación hidrógeno a hidrocarburo. Dichas condiciones tenderán a aumentar la velocidad de desactivación del catalizador, pero se considera que el valor del producto de benceno de pureza aceptable justifica dicha desactivación durante la parte inicial del ciclo del proceso. Sin restringir de este modo la invención, las condiciones de transalquilación centrada en la pureza del benceno durante la parte inicial del ciclo del proceso se imponen habitualmente durante no más del 50 % del ciclo del proceso, generalmente del 1 % al 25 % y más generalmente del 2 % al 10 % del ciclo de proceso. El ciclo del proceso y sus fracciones relativas dedicadas a las condiciones de transalquilación centradas en la pureza del benceno y condiciones de transalquilación estándar se determinan sobre la base de la masa de alimentación por masa de catalizador, por ejemplo, tonelada métrica de alimentación por tonelada métrica de catalizador.

45 En lugar de un cambio de una sola etapa entre las condiciones de transalquilación centradas en la pureza del benceno y las condiciones de transalquilación estándar, las condiciones de procesamiento preferiblemente se evolucionan gradualmente durante la parte inicial del ciclo del proceso para minimizar la desactivación del catalizador mientras se mantiene la pureza del benceno. Por ejemplo, sin limitación, de vez en cuando se pueden realizar uno o más de los siguientes cambios graduales mientras se opera en condiciones centradas en la pureza del benceno:

65 * Temperatura: 0,5 a 10 °C

* Presión: 10 a 500 kPa

* Relación molar de hidrógeno/hidrocarburo: 0,05 a 0,5

- Otro enfoque sería realizar ajustes a las variables temperatura, presión y relación molar de hidrógeno/hidrocarburo mediante un controlador automático, utilizando la pureza medida del benceno, por ejemplo, en una o más de la corriente de producto de reacción, la corriente de efluente de la zona de transalquilación, y la corriente de producto de benceno como una señal de realimentación a un controlador. En este caso, los cambios en estas variables se pueden hacer en intervalos de tiempo frecuentes (por ejemplo, por hora o por día); los cambios en una variable realizados por el controlador automático podrían ser más pequeños que los descritos en los rangos anteriores.
- Las condiciones de transalquilación centradas en la pureza del benceno se terminan cuando el requisito de pureza del producto de benceno se cumple en condiciones de transalquilación estándar, es decir, condiciones de transalquilación optimizadas para mantener la actividad y minimizar la desactivación del catalizador. La pureza del benceno se puede determinar mediante el análisis de la corriente de producto de benceno y/o a partir de una determinación de la cantidad de compuestos co-distilados con el benceno en relación con la cantidad de benceno. Los compuestos co-distilados con el benceno comprenden hidrocarburos que no pueden separarse completa y efectivamente del benceno por destilación, por ejemplo, naftenos y parafinas de 6 y 7 carbonos como se ha descrito anteriormente. La "fracción de benceno de alta pureza" se evalúa en términos de la relación de benceno a estos compuestos co-distilados con el benceno, es decir, la pureza del benceno recuperada por fraccionamiento convencional en un complejo de compuestos aromáticos para separar el tolueno. La cantidad de compuestos co-distilados con el benceno en relación con la cantidad de benceno se puede determinar, por ejemplo, en cualquiera de la corriente de producto de reacción, la corriente de efluente de la zona de transalquilación y la corriente de producto de benceno. La determinación de la pureza del benceno y la cantidad relativa de los compuestos co-distilados con el benceno se puede realizar mediante la obtención manual de las muestras y su análisis fuera de línea o mediante un análisis en línea automático. Los modos manual y automático de estas etapas se pueden combinar de cualquier manera. Por ejemplo, un analizador en línea puede determinar la cantidad de compuestos co-distilados con el benceno en relación con la cantidad de benceno en la corriente del producto de reacción y enviar una señal a un controlador de proceso. El controlador de proceso puede a su vez envía una señal a un controlador que regula el ajuste de las condiciones del proceso. Algoritmos, tales como para convertir la cantidad relativa de compuestos co-distilados con el benceno a una pureza del vapor del producto de benceno pueden incluir términos para explicar la eficiencia de destilación fraccionada y/o los retrasos en el proceso, y pueden aplicarse en o por cualquiera del analizador, controlador y válvula de control para generar o interpretar las señales. Dichas técnicas son bien conocidas en materia del control de procesos.
- La puesta en contacto de la alimentación con el catalizador puede efectuarse de cualquier manera convencional o conveniente y puede ocurrir como un tipo de operación discontinua o continua. En una realización, el catalizador se dispone en uno o más lechos fijos en una zona de reacción de un reactor vertical con la alimentación aromática y el azufre cargados a través del lecho de manera ascendente o descendente. Las condiciones de transalquilación pueden incluir una temperatura en un intervalo de 200 °C a 540 °C, preferiblemente entre 200 °C y 480 °C; una presión en un rango de 100 kPa a 6 MPa absolutos; y una velocidad espacial horaria ponderal (WHSV, es decir, peso de alimentación aromática introducida por peso de catalizador por hora) en un rango de 0,1 a 20 h⁻¹.
- La invención comprende preferiblemente un catalizador de transalquilación comprendiendo: una zeolita de aluminosilicato que tiene un tipo de estructura MOR, opcionalmente uno o más componentes de zeolita de aluminosilicato adicionales, un componente metálico comprendiendo un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, molibdeno, wolframio, estaño, germanio, plomo, indio, renio, platino, paladio y combinaciones de los mismos, y un aglutinante de óxido inorgánico.
- La zeolita de aluminosilicato que tiene una estructura MOR se describe en Atlas of Zeolite Framework Types, 6^a Edición revisada, C. H. Baerlocher, L. B. McCusker y D. H. Olson, editores, Elsevier (2007), páginas 218-219. La estructura MOR comprende anillos de cuatro y cinco miembros de tetraedros de SiO₄ y AlO₄ para formar una red cristalina comprendiendo canales de 12 anillos que van paralelos a lo largo de un eje cristalino para dar una configuración tubular. En una realización, la zeolita de aluminosilicato que tiene una estructura MOR comprende mordenita. Cuando la mordenita es un componente del catalizador, la mordenita tiene preferiblemente una relación molar Si/Al₂ inferior a 40. La relación molar Si/Al₂ de mordenita en una realización es inferior a 25, y en otra realización la relación molar Si/Al₂ de mordenita se encuentra entre 15 y 25. La mordenita se puede sintetizar con una relación molar Si/Al₂ de entre 10 y 20. La mordenita se encuentra preferiblemente al menos parcialmente en forma de hidrógeno y/o se puede desaluminar por una variedad de técnicas, por ejemplo vaporización y extracción ácida de aluminio para aumentar la relación Si/Al₂ de la mordenita.
- En una realización preferida, la zeolita de aluminosilicato que tiene una estructura MOR comprende UZM-14. UZM-14 se describe en el documento EE. UU. 7.687.423. UZM-14 comprende agregados globulares de cristalitos que tienen un tipo de estructura MOR comprendiendo canales de 12 anillos y una o más de las siguientes características distintivas: un volumen de mesoporos de al menos 0,10 cc/gramo, preferiblemente al menos 0,13 cc/gramo, más preferiblemente al menos 0,2 cc/gramo; una longitud de cristalito media paralela a la dirección de los canales de 12 anillos de 60 nm o menos, preferiblemente de 50 nm o menos; una relación molar Si/Al₂ de entre 8 y 50, y preferiblemente no superior a 30; y al menos 1 x 10¹⁹ aberturas de canal de 12 anillos por gramo de material UZM-

14.

En una realización, UZM-14 comprende agregados globulares de cristalitos que tienen un tipo de estructura MOR comprendiendo canales de 12 anillos, una relación molar de sílice-alúmina de 8 a no más de 30, un volumen de mesoporos de al menos 0,10 cc/gramo, y una longitud media de cristalito paralela a la dirección de los canales de 12 anillos de 60 nm o menos.

UZM-14 tiene una composición empírica en la forma sintetizada de forma anhidra expresada por la fórmula empírica:



donde M es al menos un catión intercambiable y se selecciona del grupo que consiste en metales alcalinos y alcalinotérreos que incluyen, entre otros, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, calcio, estroncio, bario y sus mezclas. R es al menos un catión orgánico seleccionado del grupo que consiste en aminas protonadas, diaminas protonadas, iones de amonio cuaternario, iones de amonio di-cuaternario, alcanolaminas protonadas e iones de alcanolammonio cuaternizados. Relacionando los componentes, "m" es la relación molar de M a Al y varía de 0,05 a 0,95; "r" es la relación molar de R a Al y tiene un valor de 0,05 a 0,95; "n" es la valencia promedio ponderada de M y tiene un valor de 1 a 2; "p" es la valencia promedio ponderada de R y tiene un valor de 1 a 2; "y" es la relación molar de Si a Al y varía de 3 a 50; y "z" es la relación molar de O a Al y tiene un valor determinado por la ecuación: $z = (m \cdot n + r \cdot p + 3 + 4y)/2$.

En una realización preferida, el uno o más componentes de zeolita de aluminosilicato adicionales comprenden una zeolita MFI que tiene una relación molar Si/Al₂ de menos 80. Dichas zeolitas que tienen una estructura de tipo MFI se describen en Atlas of Zeolite Framework Types, 6ª edición revisada, C.H. Baerlocher, L.B. McCusker, y D.H. Olson, editores, Elsevier (2007). En una realización, los tamices moleculares MFI utilizados opcionalmente en los catalizadores de esta invención tienen una relación molar Si/Al₂ inferior a 40, preferiblemente inferior a 25, por ejemplo, entre 15 y 25. Un ejemplo de un tamiz molecular MFI adecuado para su inclusión en el catalizador se incluye, pero no se limita a, ZSM-5, que se describe en el documento EE. UU. 3.702.886. Los tamices moleculares MFI adecuados están disponibles, por ejemplo, en Zeolyst International de Conschocken, Pennsylvania y Tosoh Corporation of Tokyo, Japón.

El aglutinante de óxido inorgánico del catalizador comprende materiales tales como alúmina, sílice, óxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de torio, óxido de boro, óxido de magnesio, óxido de cromo, óxido de estaño, y similares, así como combinaciones y compuestos de los mismos, por ejemplo sílice-alúmina, alúmina-óxido de zirconio, alúmina-óxido de titanio, fosfato de aluminio y similares. La alúmina es un aglutinante de óxido inorgánico refractario preferido. Como es bien conocido en la técnica, puede usarse un precursor del óxido inorgánico refractario deseado para formar, unir y/o preparar de otro modo el catalizador. Dichas precursores o fuentes de aglutinante se pueden convertir en un aglutinante de óxido inorgánico refractario, por ejemplo, por calcinación. La alúmina puede ser cualquiera de los diversos óxidos de aluminio, hidróxidos y geles, incluyendo boehmita, pseudo-boehmita, gibsita, bayerita y similares, especialmente las alúminas de transición y gamma alúminas. Las alúminas adecuadas están disponibles en el mercado, por ejemplo, bajo los nombres comerciales CATAPAL B y VERSAL 250.

El componente metálico del catalizador comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, molibdeno, wolframio, estaño, germanio, plomo, indio, renio, platino, paladio y combinaciones de los mismos. En una realización, el componente metálico comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, molibdeno, wolframio, renio, platino, paladio y combinaciones de los mismos. En una realización, el contenido metálico del catalizador varía del 0,01 % en peso al 10,0 % en peso como metal en base al peso total del catalizador.

El componente metálico puede incorporarse al catalizador de cualquier manera adecuada, como mediante la mezcla, coprecipitación o cogelificación con el material portador, el intercambio iónico o la impregnación. El componente metálico puede existir dentro del catalizador final como un compuesto tal como un óxido, sulfuro, haluro u oxihaluro, en combinación química con uno o más de los otros ingredientes del compuesto, o como un metal elemental. Un método para preparar el catalizador implica el uso de un compuesto del metal soluble en agua o soluble en disolventes, que se puede descomponer para impregnar el soporte que contiene el tamiz molecular. Alternativamente, se puede añadir un compuesto metálico en el momento de componer el componente de tamiz molecular y el aglutinante.

La relación ponderal del componente de tamiz molecular MFI opcional, si está presente, a la zeolita de aluminosilicato que tiene la estructura MOR puede variar de 1:10 a 5:1. En una realización, el componente de zeolita de aluminosilicato que tiene la estructura MOR comprende del 20 % en peso al 80 % en peso del catalizador, el componente de tamiz molecular MFI comprende del 10 % en peso al 70 % en peso del catalizador, y el aglutinante de óxido inorgánico comprende entre el 1 % en peso y el 40 % en peso del catalizador.

El catalizador puede incluir opcionalmente uno o más componentes adicionales de zeolita de aluminosilicato,

preferiblemente seleccionados entre uno o más de MFI, MEL, EUO, FER, MFS, MTT, MTW, MWW, MAZ, TON y FAU (Comisión de la IUPAC sobre Nomenclatura de Zeolita) y UZM-8 (véase patente de EE. UU. 6.756.030). El catalizador puede incluir opcionalmente un componente de fluoruro en una cantidad que oscila entre el 0,1 % en peso y el 5,0 % en peso de fluoruro en base al peso total del catalizador. El componente de fluoruro puede incorporarse en el catalizador mediante cualquier técnica conocida, por ejemplo, impregnación.

Las técnicas utilizadas para preparar el catalizador son bien conocidas por los expertos en la técnica. El catalizador puede formarse combinando el componente de zeolita de aluminosilicato que tiene la estructura MOR, uno o más componentes de zeolita de aluminosilicato adicionales opcionales, y el aglutinante de óxido inorgánico y/o un precursor del mismo de cualquier manera convencional o conveniente para formar esferas, píldoras, sedimentos, gránulos, extruidos u otras formas de partículas adecuadas. Por ejemplo, la zeolita de aluminosilicato finamente dividida que tiene la estructura MOR y las partículas de tamiz molecular MFI, y las partículas de sal metálica se pueden dispersar en un sol de alúmina, y la mezcla a su vez se dispersa como gotitas en un baño de aceite caliente, por lo que se produce la gelificación con la formación de partículas de gel esferoides. Un método preferido comprende mezclar una forma finamente dividida de la zeolita de aluminosilicato seleccionada que tiene la estructura MOR, partículas de tamiz molecular MFI, un aglutinante y/o precursor de la misma, con una sal metálica y, opcionalmente, un lubricante; y comprimir la mezcla en píldoras o gránulos. Alternativamente, y aún más preferiblemente, la zeolita de aluminosilicato que tiene la estructura MOR, las partículas de tamiz molecular MFI, el aglutinante y/o su precursor, y la sal metálica se combinan y se mezclan con un agente peptizante en un mezclador-desmenizador; un ácido nítrico diluido es un ejemplo de agente peptizante adecuado. La masa resultante se puede presionar a través de un troquel u orificio de tamaño predeterminado para formar partículas extruidas que se pueden secar y calcinar y utilizar como tales. Son posibles una gran cantidad de formas extruidas diferentes, que incluyen, entre otros, cilindros, de trébol, de mancuerna y polilobuladas simétricas y asimétricas, con una forma trilobulada que se ve favorecida. Los extruidos también pueden formarse en esferas por medio de un disco o tambor giratorio. Las partículas de diversas formas habitualmente se secan y calcinan.

Si el componente metálico no se incluye en las etapas de formación anteriores, o si se va a incluir un componente metálico adicional, las partículas formadas producidas anteriormente se pueden impregnar con un compuesto soluble y que se puede descomponer que contiene el componente metálico para formar un compuesto. Por ejemplo, cuando el componente metálico comprende molibdeno, los compuestos típicos que pueden emplearse incluyen heptamolibdato de amonio, molibdatos de metales alcalinos (también peroxo-, di-, tri-, tetra-, hepta-, octa- o tetradecamolibdato), ácido molibdico, ácido fosfomolibdico, compuestos de heteropolianión Mo-P, acetil acetatos, Mo (0) metálico, óxidos de Mo, complejos de peroxo Mo y mezclas de los mismos. El material compuesto preferiblemente se calcina en una atmósfera de aire a una temperatura de 425 °C a 750 °C, preferiblemente a una temperatura de 475 °C a 600 °C, durante un período de 0,5 a 10 horas. Habitualmente, las partículas formadas también se calcinan en condiciones similares antes de la etapa de impregnación. La preparación del catalizador puede incluir varias etapas opcionales, tales como secado y vaporización, que son bien conocidas en la técnica.

Ejemplo 1

Se preparó un catalizador de acuerdo con los procesos descritos en la patente de EE. UU. 7.626.064 B1 y se probó la transalquilación de compuestos aromáticos siguiendo un proceso de prueba de transalquilación estándar. Antes del ensayo, el catalizador se sulfuró *in situ*, como es bien sabido en la técnica, para convertir el MoO₃ del catalizador calcinado, al menos parcialmente, en sulfuro de molibdeno. La materia prima para la prueba comprendía compuestos aromáticos esencialmente en las siguientes proporciones en peso:

Tolueno 50 %
 Compuestos aromáticos C₉ 38 %
 Compuestos aromáticos C₁₀ 10 %
 Compuestos aromáticos C₁₁₊ 1,5 %

Ejemplo 2

La prueba se controló para mantener un nivel de conversión constante del 50 % en peso de la alimentación a una velocidad espacial horaria ponderal de 3,0 gramos de alimentación de HCBN/gramo de hora de catalizador. La prueba se llevó a cabo después de una vida del catalizador de 5 barriles de alimentación por libra de catalizador, en donde se aplicaron las condiciones de transalquilación estándar en las etapas inicial (0-0,7) y final (5+) del experimento para la conversión de la materia prima. En la siguiente tabla, "BPP" indica barriles de alimentación procesados por libra de catalizador y, por lo tanto, el período en el ciclo de operación, siendo "0" el inicio del ciclo. "Temp" es la temperatura promedio ponderada del lecho en °C para el período de operación. "Presión" es la presión de trabajo en MPa. "H₂/HC" es la relación molar de hidrógeno a los hidrocarburos de la materia prima. "Pureza" es el % molar de H₂ en el hidrógeno reciclado. "TDA" es la tasa de desactivación en °C por BPP, necesaria para mantener el nivel de conversión al 50 %. La pureza del producto de benceno se indica como "% de benceno". La velocidad espacial horaria ponderal se mantuvo a 3 durante todo el ciclo.

BPP	Temperatura	Presión	H2/HC	Pureza	TDA	% de benceno
0,0-0,7	347	2,9	3,0	92 %	*	99,77 %
1,1-2,0	366	2,2	2,0	83 %	5,5	99,94 %
2,4-3,1	370	2,9	1,0	86 %	5,1	99,93 %
3,7-4,4	379	1,7	3,0	90 %	1,3	99,93 %
5+	362	2,9	3,0	92 %	<0,4	99,91 %

* Operación inicial: ningún número significativo

5 Los resultados muestran que el benceno no cumple con la pureza de benceno deseada durante una primera parte del ciclo del proceso en condiciones estándar de transalquilación. Las condiciones de temperatura, presión y relación de hidrógeno/hidrocarburo a 0-0,7 BPP y a 5+ BPP son consistentemente menos rigurosas, dirigidas hacia una transalquilación efectiva, lo que resulta en la pureza del benceno al inicio del ciclo (0-0,7 BPP) al 99,77 %, que está muy por debajo de una especificación del 99,9 %. Durante el período intermedio entre 0,7 BPP y 4,4 BPP, la pureza del benceno mejora para cumplir con la especificación deseada a través de una o más condiciones de transalquilación centrada en la pureza del benceno en uno o más de mayor temperatura, presión reducida y relación de hidrógeno/hidrocarburo. El rendimiento de los productos principales, xileno y benceno, también se mantiene a un nivel aceptable durante estas condiciones centradas en la pureza del benceno. A más de 5 BPP, cuando las condiciones vuelven a las condiciones de transalquilación estándar, la temperatura de operación para mantener una conversión del 50 % ha aumentado en 15 °C en relación con las etapas iniciales del experimento, debido a la desactivación del catalizador. Por lo tanto, la pureza del benceno ahora cumple con el nivel deseado del +99,9 % en 10 estas condiciones estándar de transalquilación. La tasa de desactivación (TDA) también es bastante baja en estas condiciones de transalquilación estándar, lo que garantiza una larga vida útil del catalizador, incluso con la difícil materia prima definida en el Ejemplo 1 que contiene el 1,5 % de componentes A11+.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para transalquilar compuestos de hidrocarburos aromáticos mientras se mantiene la pureza de un producto de benceno durante un ciclo operativo comprendiendo dos o más partes del ciclo en diferentes condiciones de transalquilación, el proceso comprendiendo:
- 5
- a. introducir una corriente de alimentación comprendiendo los compuestos de hidrocarburos aromáticos a una zona de transalquilación que contiene un catalizador comprendiendo un componente de zeolita de aluminosilicato que tiene un tipo de estructura MOR, un aglutinante de óxido inorgánico y un componente metálico;
- 10
- b. poner en contacto la corriente de alimentación con el catalizador en la zona de transalquilación en condiciones de transalquilación centradas en la pureza del benceno durante una o más partes iniciales del ciclo operativo; en donde las condiciones operativas centradas en la pureza del benceno se aplican durante no más del 50 % del ciclo del proceso;
- 15
- en donde las condiciones operativas centradas en la pureza del benceno comprenden una temperatura de operación más alta y una o más de una presión de operación más baja y una relación de hidrógeno a hidrocarburo más baja en relación con las condiciones de transalquilación estándar durante la última parte del ciclo de operación;
- 20
- en donde el ciclo del proceso y sus fracciones relativas dedicadas a las condiciones de transalquilación centradas en la pureza del benceno y condiciones de transalquilación estándar se determinan sobre la base de la masa de alimentación por masa de catalizador; en donde las condiciones de transalquilación centrada en la pureza del benceno se terminan cuando el requisito de pureza del producto del benceno se cumple en las condiciones estándar de transalquilación; en donde la "fracción de benceno de alta pureza" se evalúa en términos de la relación de benceno a los compuestos co-distilados con el benceno; en donde "compuestos co-distilados con el benceno" significa compuestos de hidrocarburos no aromáticos que tienen 6 o 7 átomos de carbono por molécula
- 25
- c. poner en contacto la corriente de alimentación con el catalizador en la zona de transalquilación en condiciones estándar de transalquilación en una última parte del ciclo operativo; y,
- 30
- d. producir una corriente de producto de reacción comprendiendo xilenos y una fracción de benceno de alta pureza.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador comprende además uno o más componentes de zeolita de aluminosilicato adicionales.
- 35
3. El proceso de la reivindicación 2, en donde el uno o más componentes de zeolita de aluminosilicato adicionales comprenden MFI.
4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el componente metálico comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en molibdeno, estaño, germanio, indio, renio, platino, paladio y combinaciones de los mismos.
- 40
5. El proceso de la reivindicación 1, en donde las condiciones operativas se cambian gradualmente durante la parte inicial del ciclo operativo.
6. El proceso de la reivindicación 1, en donde la fracción de benceno de alta pureza comprende al menos el 99,9 % en peso de benceno.
- 45
7. El proceso de la reivindicación 1, comprendiendo además separar la corriente de producto de reacción para producir una corriente de producto de benceno comprendiendo al menos el 99,9 % de benceno en peso.
- 50
8. El proceso de la reivindicación 1, en donde las condiciones operativas centradas en la pureza del benceno se aplican durante no más del 25 % del ciclo del proceso.