



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0716626-5 A2



* B R P I 0 7 1 6 6 2 6 A 2 *

(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0109685 - 23/03/2001

(22) Data de Depósito: 30/08/2007

(43) Data da Publicação: 08/10/2013
(RPI 2231)

(51) Int.Cl.:
B01J 29/06
B01J 29/18

(54) Título: CATALISADOR DE TRANSALQUILAÇÃO, E, PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UM CATALISADOR DE TRANSALQUILAÇÃO E PARA A PRODUÇÃO DE XILENO

(30) Prioridade Unionista: 12/09/2006 US 60/825306,
12/09/2006 US 60/825313

(73) Titular(es): Uop LLC

(72) Inventor(es): Antoine Negiz, Edwin P. Boldingh, Eric J. Baker, James E. Rekoske, Robert B. Larson, Sergey V. Gurevich, Terrence E. Deak

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia.

(86) Pedido Internacional: PCT US2007077197 de
30/08/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/033673de
20/03/2008

(57) Resumo: "SISTEMA E MÉTODO DE FUMO ELÉTRICO". Um sistema de fumo elétrico (21) compreendendo um cigarro (23) e um acendedor elétrico (25), no qual o cigarro (23) compreende uma superfície fosca de tabaco tubular (66) parcialmente cheia com material de tabaco (80) de modo a definir uma porção de barra de tabaco cheia (60) e uma porção de barra de tabaco vaga (90). O cigarro (23) e o acendedor (25) são mutuamente dispostos de modo que quando o cigarro (23) é recebido no acendedor (25), o elemento do aquecedor elétrico (37) do acendedor (25) pelo menos parcialmente sobrepõe pelo menos uma porção da porção da barra de tabaco cheia (60). O cigarro (23) e o acendedor (25) são também mutuamente dispostos de modo que quando o cigarro (23) é recebido no acendedor (25), a extremidade livre (15) do cigarro (23) fica fechada. O cigarro (23) inclui uma zona de perfurações (12,14) em uma localização ao longo da porção da barra de tabaco cheia (60), com o cigarro sendo isento de perfurações ao longo da porção da barra de tabaco vaga (90).

“CATALISADOR DE TRANSALQUILAÇÃO, E, PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UM CATALISADOR DE TRANSALQUILAÇÃO E PARA A PRODUÇÃO DE XILENO”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 Esta invenção refere-se a catalisadores melhorados, a processos para a preparação dos catalisadores, e a processos para a transalquilação de alquil aromáticos utilizando os catalisadores. Os catalisadores contêm um componente de peneira molecular de MFI ácido tendo uma relação molar Si/Al₂ menor do que 80, um componente de mordenita, um componente de rênio, um aglutinante de dispersão de rênio e
10 opcionalmente, um componente de enxofre, para produzir um produto desejável de transalquilação tendo um teor de benzeno com ponto de ebulição equivalente. Os catalisadores são também adequados para a desproporcionalização de tolueno e a desalquilação de grupos etila e alquila
15 maiores de alquil benzenos, como metil etil benzeno.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

 Os isômeros de xileno são produzidos em grandes volumes a partir de petróleo como matéria prima para vários produtos químicos industriais importantes. O mais importante dos isômeros de xileno é o para-xileno, a principal carga de alimentação para o poliéster, que continua a
20 usufruir um alto grau de crescimento a partir de uma demanda básica grande. O orto-xileno é utilizado para produzir anidrido ftálico, que abastece mercados de grandes volumes mas relativamente maduros. O meta-xileno é utilizado em volumes menores mas crescentes para produtos tais como
25 plastificantes, corantes azo e conservantes de madeira. Um fluxograma de complexo de aromáticos da técnica anterior foi apresentado por Meyers na Parte 2 do HANDBOOK OF PETROLEUM REFINING PROCESSES, Second Edition, 1997, publicado pela McGraw-Hill.

 Em geral, uma instalação de produção de xileno pode ter

vários tipos de reações de processamento. Uma delas é uma transalquilação na qual o benzeno e/ou o tolueno são reagidos com aromáticos C_9^+ para formar o xileno. Outra é a isomerização de xileno, que poderá também incluir um desalquilação, onde é isomerizada uma mistura não em equilíbrio de xilenos.

5 E outra é a desproporcionalização de tolueno para formar benzeno e xileno.

No processo de transalquilação, podem ocorrer reações secundárias diversas. Por exemplo, o anel aromático poderá tornar-se saturado ou mesmo clivado resultando na produção conjunta de naftaleno e parafina acíclica (não aromática). A produção conjunta destes não aromáticos, é claro,
10 resulta em uma perda de aromáticos valiosos. Além disso, o benzeno é com freqüência um produto secundário procurado a partir de uma instalação de produção de xileno. Como alguns dos não aromáticos têm pontos de ebulição semelhantes ao benzeno (produtos com mesmo ponto de ebulição do benzeno), eles não são rapidamente removidos para se conseguir um produto
15 de benzeno com a pureza procurada para aplicações comerciais que freqüentemente requerem um produto de benzeno tendo pelo menos uma pureza de 99,85%.

A US 3.562.345 apresenta catalisadores para a transalquilação ou a desproporcionalização de alquil aromáticos compostos de
20 aluminossilicatos, tais como mordenita. Poderão estar presentes metais cataliticamente ativos, tais como os metais dos grupos VIB e VIII.

A US 4.857.666 apresenta um processo de transalquilação sobre mordenita e sugere a modificação da mordenita através das desativação por vapor ou a incorporação de um modificador de metal dentro do
25 catalisador.

A US 5.004.855 apresenta um catalisador para a desalquilação de etilbenzeno contendo um metal de hidrogenação, como platina, níquel ou rênio e um zeólito ácido. Ela afirma que o catalisador é submetido a um tratamento de sulfetação antes da utilização. Embora elas declarem que

qualquer método capaz de converter o rênio em sulfeto possa ser adotado para o tratamento de sulfetação, elas preferem a sulfetação com gás sulfídrico em uma temperatura entre a temperatura ambiente e 500 °C. O tratamento de sulfetação pode ser executado em um vaso de reação imediatamente antes do uso ou antes da calcinação para a ativação no ar. Através da sulfetação, a atividade do catalisador é levada a ser aumentada e a perda de xileno devida a reação secundária é considerada como sendo reduzida.

A US 5.763.720 apresenta um processo de transalquilação para a conversão de aromáticos C_9^+ sobre o catalisador contendo zeólito ilustrada em uma lista extensa que inclui sílica-alumina amorfa, MCM-22, ZSM-12, e beta zeólito, onde o catalisador contém ainda um metal do grupo VIII como a platina.

A US 5.942.651 apresenta um processo de transalquilação na presença de dois catalisadores contendo zeólito. O primeiro catalisador de zeólito é escolhido do grupo consistindo de MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ZSM-12, e beta zeólito. O segundo catalisador de zeólito contém ZSM-5, e é usado para reduzir o nível de substâncias saturadas com mesmo ponto de ebulição na produção de um produto de benzeno com pureza mais elevada.

A US 5.952.536 apresenta um processo de transalquilação utilizando um catalisador que é composto de um zeólito escolhido do grupo consistindo de SSZ-26, AI-SSZ-33, CIT-1, SSZ-35, e SSZ-44. O catalisador também é composto de um metal de hidrogenação suave como níquel ou paládio, e pode ser usado para converter aromáticos com pelo menos um grupo alquila, incluindo benzeno.

A US 5.847.256 apresenta um processo para a produção de xileno a partir de uma carga de alimentação contendo alquil aromáticos C_9 com grupos metila sobre um catalisador contendo um componente de zeólito que, de preferência, é mordenita, e com um componente metálico que, de preferência, é rênio.

A US 6.060.417 apresenta catalisadores e processos para a transalquilação de alquil aromáticos, onde os catalisadores são compostos de mordenita, óxido inorgânico e/ou argila e pelo menos um componente metálico de rênio, platina e níquel. Ver também, a US 6.359.184.

5 A US 6.867.340 apresenta catalisadores de desproporcionalização/transalquilação, tendo um veículo e um componente metálico sobre o veículo. O componente metálico é platina e estanho ou chumbo, e os veículos são compostos de mordenita e/ou zeólito beta com certas proporções de Al/Si₂, opcionalmente, o zeólito ZSM-5 com certas
10 proporções Al/Si₂, e um aglutinante. Os benefícios do catalisador são considerados como sendo rendimentos elevados de xileno e que evitam a desativação do catalisador.

A US 6.872.866 apresenta um processo de isomerização de xileno em fase líquida que utiliza um zeólito beta e um zeólito do tipo
15 pentasil. O catalisador pode conter um componente metálico de hidrogenação, como um metal do grupo da platina e modificadores, tais como rênio, estanho, germânio, chumbo, cobalto, níquel, índio, gálio, zinco, urânio, disprósio, tálio, e misturas dos mesmos.

A US 2005/0026771, agora, US 7.202.189, apresenta
20 catalisadores para a transalquilação de aromáticos C₇, C₉, e C₁₀ em aromáticos C₈ tendo um formato trilobal com um diâmetro máximo efetivo de 0,16 cm. O catalisador é composto de um suporte, que pode ser escolhido do grupo consistindo de mordenita, beta, MFI, sílica-alumina e misturas dos mesmos. O catalisador é também composto de um elemento opcional depositado sobre o
25 suporte escolhido do grupo consistindo de platina, estanho, chumbo, índio, germânio, rênio, ou qualquer combinação destes elementos. O catalisador também pode conter um aglutinante, que de preferência, é alumina. O suporte preferido é a mordenita.

A US 2005/0266979, agora, US 7.220.885, apresenta

catalisadores tendo um componente de enxofre, um componente de rênio, e um componente ácido sólido para processos de transalquilação para converter aromáticos em xilenos com a produção reduzida de metano. Os catalisadores têm um componente ácido sólido, como mordenita, mazita, zeólito beta, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, zeólito da topologia MFI, zeólito da topologia NES, EU-1, MAPO-36, MAPSO-31, SAPO-5, SAPO-11, SAPO-41, e sílica - alumina. O componente de enxofre poderá ser incorporado no catalisador por qualquer técnica conhecida. Qualquer uma ou uma combinação de métodos de tratamento de enxofre in situ e/ou ex situ é preferido. A relação molar resultante entre enxofre e rênio do catalisador, de preferência, é de 0,1 a menos de 1,5. Na sulfetação ex situ, o catalisador é contatado com uma fonte de enxofre em uma temperatura que varia de 0 ° a 500 °C. A fonte de enxofre, tipicamente gás sulfídrico, pode ser contatada com o catalisador diretamente, ou através de um gás veículo, tipicamente, um gás inerte, como hidrogênio ou nitrogênio. A composição do catalisador também pode ser tratada in situ, onde uma fonte de enxofre é contatada com a composição catalítica, adicionando-se a mesma na corrente de alimentação de hidrocarbonetos em uma concentração que varia de 1 ppm em moles de enxofre a 10.000 ppm em moles de enxofre. Exemplos típicos de fontes apropriadas de enxofre incluem disulfeto de carbono e alquil sulfetos, tais como metilsulfeto, dimetil-sulfeto, dimetil-disulfeto, dietilsulfeto e dibutilsulfeto.

A mordenita, devido a sua atividade elevada de transalquilação, encontrou aplicação como o componente catalítico para processos de transalquilação. A adição de rênio como um componente de hidrogenação aumentou bastante o desempenho do catalisador em processos de transalquilação. Nas condições de transalquilação, os substituintes de etila, por exemplo, metiletilbenzeno, tipicamente são clivados a partir do anel aromático e devem ser hidrogenados a etano. Um dos problemas é que a

reação deve ser seletiva. Assim sendo, a hidrogenação deve ser suficiente para converter um etileno em etano e no entanto não resultar na hidrogenação do anel aromático. Até o presente os catalisadores de transalquilação têm utilizado quantidades relativamente pequenas de rênio, geralmente até 0,2% em massa, para obter um equilíbrio entre a atividade de hidrogenação e evitar a perda do anel. A carga metálica baixa, no entanto, resulta em um catalisador que tem taxas de desativação mais elevadas do que o desejado, especialmente com alimentações contendo aromáticos com 10 ou mais carbonos. As alimentações contendo um destes alquil aromáticos maiores, são vantajosas, para se recuperar mais xilenos valiosos de uma unidade de produção de xileno. Outras peneiras moleculares, incluindo MFI, têm sido sugeridas para a transalquilação. Assim sendo, existe uma necessidade por catalisadores e processos para a transalquilação de alquil aromáticos, cujos processos apresentam as atividades e seletividades desejadas de conversão nos alquil aromáticos desejados, tais como xilenos, e no entanto, resultam em uma baixa perda de anel, possuem uma estabilidade melhorada, e produzem um produto semelhante a benzeno tendo um baixo teor de substâncias com mesmo ponto de ebulição do benzeno, i.e., um baixo teor de não aromáticos, tendo 6 e 7 átomos de carbono.

20

DEFINIÇÕES

As condições de avaliação são:

Carga de alimentação ($\pm 0,5\%$ em massa):

Tolueno: 75% em massa

Trimetilbenzeno: 10% em massa

25

Metiletilbenzeno: 10% em massa

Propilbenzeno: 2% em massa

Dimetiletilbenzeno: 1% em massa

Dietilbenzeno: 0,5% em massa

Tetrametilbenzeno: 0,5% em massa

Outros alquil aromáticos e

benzeno: o restante

Pressão: 1725 kPa (absoluto)

WHSV, h⁻¹: 4

5 H₂/HC: 6

Conversão total: 30% em massa

Conforme utilizado aqui, quando os valores são mencionados como "faixas", "variando de", "entre" e semelhantes, os valores incluem os pontos finais apresentados. H₂/HC é a relação molar entre hidrogênio e os
10 hidrocarbonetos. A conversão em geral é a conversão média pesada dos compostos na alimentação. A perda de anel, expressa como percentagem em moles, é determinada como a diferença entre os moles de anéis aromáticos monocíclicos na alimentação para o reator de transalquilação e os moles de anéis aromáticos monocíclicos no efluente do reator de transalquilação em
15 relação aos moles de anéis aromáticos monocíclicos na alimentação. O índice MCP é a relação entre o metilciclopentano no produto e o metilciclopentano na alimentação, expresso como uma percentagem, com base na conversão de metilciclopentano em uma alimentação contendo 0,1% em massa de metilciclopentano em benzeno a 380 °C, na presença do catalisador a 1725
20 kPa (absoluto), uma velocidade espacial horária ponderal (WHSV) de 4h⁻¹, e uma relação molar entre hidrogênio e metilciclopentano de 6.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com a invenção, são apresentados catalisadores contendo rênio que apresentam as atividades e seletividades desejadas para a
25 transalquilação de alquil aromáticos com uma produção simultânea relativamente baixa de substâncias não aromáticas com ponto de ebulição semelhante ao benzeno. Conforme utilizado aqui, o termo transalquilação se destina a incluir a transalquilação entre os alquil aromáticos assim como entre benzeno e alquil aromáticos, e inclui a desproporcionalização, por exemplo,

de tolueno em benzeno e xileno. Em uma realização, o catalisador de transalquilação é constituído de um componente de mordenita; um componente de peneira molecular de MFI ácido tendo uma relação molar Si/Al₂ menor do que 80; um componente de rênio; e um aglutinante de dispersão de rênio. Em outra realização, o catalisador de transalquilação é ainda composto de um componente de enxofre, onde a relação atômica de enxofre para rênio está entre 0,2:1 e 0,7:1. Tais catalisadores produzem não somente uma conversão geral desejável, mas também produzem produtos com ponto de ebulição semelhante ao benzeno. Além disso, os catalisadores desta invenção podem produzir uma estabilidade e rendimento de xileno aumentados durante as transalquilações em xilenos, especialmente onde a alimentação para a transalquilação contém trimetilbenzeno e metiletilbenzeno.

A invenção, em uma realização, é um processo para a produção de um catalisador de transalquilação constituído da formação do catalisador que é composto de um componente de mordenita, um componente de peneira molecular de MFI ácido tendo uma relação molar Si/Al₂ menor do que 80, um componente de rênio, e um aglutinante de dispersão de rênio; a oxidação do catalisador formado em condições que incluem uma atmosfera de oxigênio, uma temperatura entre 370 °C e 650 °C, e um tempo entre 0,5 e 10h; e a redução do catalisador oxidado em um gás constituído de hidrogênio em condições que incluem uma temperatura entre 100 °C e 650 °C. Quando o catalisador contém enxofre, o enxofre poderá ser adicionado por qualquer técnica bem conhecida, de preferência, em uma temperatura entre 0 °C e 500 °C, para produzir uma relação atômica de enxofre para rênio entre 0,2:1 e 0,7:1. Em uma realização, é adicionado enxofre ,que varia de 1 a 10.000 ppm em moles no gás de redução durante a redução do catalisador oxidado. Em outra realização, esta etapa de redução/sulfetação é conduzida entre 200 °C e 400 °C com um hidrocarboneto no gás de redução.

Em uma realização, a invenção é um processo para a produção

de xileno, que é constituído do contato de uma corrente de alimentação composta de um hidrocarboneto aromático tendo pelo menos sete átomos de carbono e um catalisador em condições de conversão aromática, incluindo a presença de hidrogênio, onde o catalisador é composto de um componente de mordenita; um componente de peneira molecular de MFI ácido tendo uma relação molar Si/Al₂ menor do que 80; um componente de rênio, é um aglutinante de dispersão de rênio; e a produção de uma corrente de produto tendo uma concentração aumentada de xileno.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10 **Processos para uso**

Transalquilação

Os processos desta invenção constituem a transalquilação entre aromáticos mais leves (não ou que são menos substituídos) e pesados, alquil aromáticos mais substituídos com o produto sendo alquil aromático tendo o número de substituições entre aquele da fração mais leve e aquele da fração mais pesada e a desproporcionalização de um aromático substituído para produzir um aromático mais substituído e um aromático menos substituído, por exemplo, a desproporcionalização de tolueno para formar xileno e benzeno. Os aromáticos mais leves tendo 0 a 2 substituintes e os aromáticos mais pesados tendo 2 a 5 substituintes com o produto sendo enquadrado no meio. Por exemplo, o benzeno poderá ser transalquilado com metiletilbenzeno para produzir tolueno e etilbenzeno. Da mesma forma, o benzeno ou o tolueno poderão ser transalquilados com trimetilbenzeno para produzir xileno. Em alguns casos para instalações de produção de xileno, poderá ser desejável consumir-se benzeno na transalquilação ao invés de produzir-se simultaneamente um produto, em cujo caso o benzeno poderá constituir 5 a 80, de preferência, 10 a 60% em massa dos aromáticos mais leves.

Assim sendo, a corrente de alimentação para o processo atual geralmente é composta de hidrocarbonetos alquil aromáticos da fórmula geral

$C_6H_{(6-n)}R_n$, onde n é um número inteiro de 0 a 5, e cada R poderá ser CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , ou C_4H_9 , em qualquer combinação. Os hidrocarbonetos alquil aromáticos adequados incluem, por exemplo, mas sem limitar a invenção, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, etilbenzeno, etiltoluenos, propil-benzenos, tetrametilbenzenos, etildimetilbenzenos, dietilbenzenos, metilpropilbenzenos, etilpropilbenzenos, trietilbenzenos, di- e isopropil benzenos, e misturas dos mesmos. O benzeno também poderá estar presente, especialmente onde os compostos aromáticos C_{10} estão presentes e os xilenos são um produto procurado.

10 Onde o produto procurado é o xileno, a corrente de alimentação, de preferência, é constituída como fração mais leve, incluindo tolueno e opcionalmente benzeno, e como a fração mais pesada, pelo menos um composto aromático C_9^+ . Em uma realização, a relação molar entre benzeno e tolueno e os aromáticos C_9^+ era de 0,1:1 a 10:1, de preferência, de 15 0,3:1 a 10:1, e ainda mais de preferência, de 0,4:1 a 6:1. Um componente preferido da carga de alimentação quando o produto visado é xileno é uma corrente pesada de aromáticos composta de aromáticos C_9^+ . Os aromáticos C_{10}^+ poderão estar também presentes, tipicamente, em uma quantidade de 50% em massa ou menos, da alimentação. A corrente pesada de aromáticos, 20 geralmente é constituída pelo menos de 90% em massa de aromáticos.

A carga de alimentação, de preferência, é transalquilada na fase gasosa e na presença de hidrogênio. Se a carga de alimentação é transalquilada na fase gasosa, então é adicionado hidrogênio, comumente em uma quantidade de 0,1 moles/mol de alquil aromáticos até 10 moles/mol de 25 compostos aromáticos totais na alimentação. Esta relação entre hidrogênio e o composto aromático também é referida como a relação entre hidrogênio e os hidrocarbonetos. Se a transalquilação é conduzida na fase líquida, ela usualmente é feita na ausência substancial de hidrogênio, além do que poderia já estar presente e dissolvido em uma carga de alimentação típica de

aromáticos líquidos. No caso de fase líquida parcial, o hidrogênio poderá ser adicionado em uma quantidade menor do que 1 mol/mol de alquil aromáticos.

As condições de transalquilação, tipicamente, são compostas de temperatura elevada, por exemplo, de 100 °C a 540 °C, de preferência, de 200 °C a 500 °C. Com freqüência, em instalações comerciais, a temperatura de transalquilação é aumentada para compensar qualquer atividade reduzida do catalisador. A alimentação para uma zona de reação de transalquilação, usualmente é primeiramente aquecida através de troca indireta de calor contra o efluente da zona de reação e então é aquecida até a temperatura de reação por troca de calor com uma corrente mais quente, vapor ou em uma fornalha. A alimentação é então passada através de uma zona de reação, que poderá ser composta de um ou mais reatores individuais contendo o catalisador desta invenção. Os reatores poderão ser de qualquer tipo de configuração adequada. O uso de um só vaso de reação tendo um leito fixo cilíndrico do catalisador é o preferido, mas poderão ser utilizadas outras configurações que utilizam leitos móveis de catalisador e reatores de fluxo radial, se desejado.

As condições de transalquilação incluem pressões que variam de 100 kPa a 6 MPa absoluto, de preferência, de 0,5 a 5 MPa absoluto. A reação de transalquilação pode ser efetuada ao longo de uma larga faixa de velocidades espaciais. A velocidade espacial horária ponderal (WHSV) geralmente está na faixa de 0,1 a 20h⁻¹, de preferência, de 0,5 a 15h⁻¹, e com mais freqüência, entre 1 e 5h⁻¹. Vantajosamente, a transalquilação é conduzida durante um tempo e sob outras condições suficientes de forma que pelo menos 10, de preferência pelo menos 20, e com freqüência, entre 20 e 60% em moles de alquil aromáticos mais pesados, por exemplo aromáticos C₉⁺, são consumidos. De preferência, dos alquil aromáticos mais pesados consumidos, pelo menos 70, mais de preferência, pelo menos 75% em moles são convertidos em aromáticos com peso molecular menor. Para uma instalação de produção de xileno os produtos de transalquilação preferidos são

xilenos.

O efluente da transalquilação tipicamente contém, além do produto de transalquilação, aromáticos mais leves e mais pesados não reagidos. Produtos produzidos simultaneamente, tais como naftenos e parafinas também poderão estar presentes. Tipicamente este efluente é resfriado através de troca indireta de calor contra a alimentação para a zona de reação e então são adicionalmente resfriados através do uso de ar ou de água de resfriamento. O efluente poderá ser submetido a uma destilação na qual substancialmente todos os hidrocarbonetos C_5 e mais leves presentes no efluente são produzidos em uma corrente de topo e são removidos do processo. Na mesma ou em uma destilação diferente, pelo menos uma porção dos leves não reagidos é recuperada para reciclo. Uma fração do produto da transalquilação pode ser retirada, e ser produzida uma corrente de pesados. Toda ou uma porção da corrente de pesados poderá ser reciclada para a zona de transalquilação. Toda ou uma porção dos aromáticos mais leves pode ser reciclada para a zona de transalquilação.

Os catalisadores desta invenção nos quais está presente rênio em uma quantidade pelo menos de 0,4, de preferência, pelo menos 0,7% em massa, com base na massa do catalisador, podem encontrar uso nas cargas de alimentação de transalquilação contendo alquil aromáticos com dez ou mais átomos de carbono, devido à estabilidade aumentada do catalisador. Assim sendo, a carga de alimentação para a transalquilação pode conter a corrente de fundo de uma coluna de xileno que contém predominantemente aromáticos C_9 , mas também C_{10} e pequenas quantidades de C_{11} e alquil aromáticos maiores. Em tais casos, a quantidade de C_{10}^+ presente na alimentação poderá ser pelo menos de 5, por exemplo, 5 a 30% em massa da alimentação total de aromáticos.

Em uma realização, a corrente de alimentação de aromáticos contém aromáticos policíclicos. Com freqüência, as cargas de alimentação

têm um ponto final de ebulição pelo menos de 210 °C, de preferência, pelo menos 220 °C., e algumas vezes, entre 240 °C a 280 °C e 340 ° a 360 °C. Durante a transalquilação e além da transalquilação, são convertidos os aromáticos policíclicos, com uma porção significativa, com frequência, de pelo menos de 50% em moles, sendo convertida para aromáticos monocíclicos. Assim sendo, é possível, de acordo com um aspecto desta invenção, converter indanos e naftalenos, sejam ou não alquil substituídos, em aromáticos monocíclicos alquil substituídos. Os produtos de degradação do indano e naftaleno durante a conversão em aromáticos monocíclicos podem produzir a fonte de radicais alquila. Significativamente, os processos desta invenção viabilizam a conversão de aromáticos policíclicos em aromáticos monocíclicos, sem a perda indevida de radicais monocíclicos, dessa forma produzindo seletividades elevadas para os alquil aromáticos monocíclicos visados.

Em uma realização, as condições de transalquilação são suficientes para produzirem um ponto de ebulição final do produto de transalquilação pelo menos de 5 °C, mais de preferência, pelo menos 10 °C, menor do que aquela da alimentação para a transalquilação. O ponto de ebulição final é a temperatura na qual 99,5% em massa da amostra entraria em ebulição, conforme determinado pelo método de GC de destilação simulada ASTM D2887.

Em uma realização, os aromáticos policíclicos na alimentação constituem pelo menos 0,5, e algumas vezes pelo menos 2, por exemplo, entre 5 e 30% em massa dos aromáticos totais C₉ da corrente de alimentação. Quando os xilenos são o produto preferido, a corrente de alimentação, de preferência, contém pelo menos benzeno ou tolueno. Em outra realização dos processos desta invenção, a corrente de alimentação é composta pelo menos de uma porção de uma fração com ponto de ebulição mais elevado contendo aromáticos C₉ como aqueles de uma coluna de xileno em uma instalação de

produção de xileno, e a transalquilação é conduzida com pelo menos benzeno ou tolueno para produzir um produto de transalquilação contendo xileno.

Em uma realização, os processos desta invenção constituem o contato de uma corrente de alimentação contendo aromáticos C₉, composta de aromáticos policíclicos, com frequência pelo menos indano e indano metil substituído e naftaleno e naftaleno metil substituído, com um catalisador composto de um componente de mordenita; um componente de peneira molecular de MFI tendo uma relação molar Si;Al₂ menor do que 80; um componente de rênio variando de 0,05 a 5,0% em massa do catalisador; e um aglutinante de dispersão de rênio sob condições de transalquilação e incluindo a presença de hidrogênio para produzir um produto de transalquilação, o referido contato sendo durante um tempo suficiente para converter pelo menos uma porção, de preferência, pelo menos 25, e mais de preferência, pelo menos 50% em moles de aromáticos policíclicos.

15 **Desproporcionalização**

A carga de alimentação para a desproporcionalização é composta de hidrocarbonetos alquil aromáticos da fórmula geral C₆H_(6-n)R_n, onde n varia de 0 a 5 e R é CH₃, C₂H₅, C₃H₇, ou C₄H₉, em qualquer combinação, para a obtenção de alquil aromáticos mais valiosos. Os hidrocarbonetos alquil aromáticos adequados incluem, por exemplo, mas sem limitar a invenção, tolueno, xilenos, etilbenzeno, trimetilbenzenos, etiltolueno, propilbenzenos, tetrametilbenzenos, etil-dimetilbenzenos, dietilbenzenos, metilpropilbenzenos, etilpropilbenzenos, trietilbenzenos, diisopropilbenzenos, e misturas dos mesmos.

25 A carga de alimentação, de preferência, é constituída de tolueno, opcionalmente, em combinação com aromáticos C₉, e adequadamente, é derivada de uma ou uma variedade de fontes. A carga de alimentação poderá ser produzida sinteticamente, por exemplo, a partir de nafta, através da reforma catalítica ou através de pirólise, seguido por

hidrotratamento para produzir um produto rico em aromáticos. A carga de alimentação poderá ser derivada de tal produto com pureza adequada por extração de hidrocarbonetos aromáticos de uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos e não aromáticos e o fracionamento do extrato. A carga de alimentação, de preferência, deve conter não mais do que 10% em massa de não aromáticos; o teor de benzeno e de aromáticos C_8 , é principalmente uma decisão econômica relativa à diluição de tolueno destes aromáticos.

Assim sendo, a invenção inclui processos para a produção de xileno, como a desproporcionalização e a transalquilação. Em uma realização, a invenção constitui o contato de uma corrente de alimentação composta de um hidrocarboneto aromático tendo pelo menos sete átomos de carbono com um catalisador em condições de conversão aromática, incluindo a presença de hidrogênio e produzindo uma corrente de produto tendo uma concentração aumentada de xileno em relação à corrente de alimentação, onde o catalisador é constituído de um componente de mordenita; um componente de peneira molecular de MFI ácido tendo uma relação molar Si/Al₂ menor do que 80; um componente de rênio que varia de 0,05 a 5,0% em massa do catalisador; e um aglutinante de dispersão de rênio.

Um componente preferido da carga de alimentação é uma corrente pesada de aromáticos, constituída de aromáticos C_9 , dessa forma efetuando a transalquilação de tolueno e dos aromáticos C_9 para produzir mais xilenos. O benzeno também poderá ser transalquilado para produzir mais tolueno. O indano também poderá estar presente na corrente pesada de aromáticos, apesar de não ser um componente desejável para efetuar conversões elevadas do produto de aromáticos C_8 . Os aromáticos C_{10}^+ também poderão estar presentes, de preferência, em uma quantidade de 30% ou menos da alimentação.

Dentro do processo de desproporcionalização, a alimentação usualmente é primeiramente aquecida através de troca indireta de calor contra

o efluente da zona de reação e então é adicionalmente aquecida em um aquecedor com chama. A corrente de vapor resultante é então passada através de uma zona de reação que poderá ser constituída de um ou mais reatores individuais. O uso de um só vaso de reação tendo um leito cilíndrico fixo de catalisador é o preferido. Mas, se desejado, outras configurações de reação que utilizam leitos móveis de catalisador ou reatores de fluxo radial poderão ser utilizadas. A passagem da alimentação combinada através da zona de reação efetua a produção de uma corrente efluente de vapor constituída de hidrogênio e ambos os hidrocarbonetos da alimentação não convertidos do produto. Este efluente normalmente é resfriado através de troca indireta de calor contra a corrente que entra na zona de reação e então é adicionalmente resfriado através do uso de ar ou de água de resfriamento. A temperatura da corrente efluente, geralmente é reduzida por troca de calor o suficiente para efetuar a condensação substancialmente de todos os hidrocarbonetos da alimentação e do produto tendo 6 ou mais átomos de carbono por molécula. A corrente resultante de fase misturada é passada para dentro de um separador líquido-vapor onde as duas fases são separadas e das quais o vapor rico em hidrogênio é reciclado para a zona de reação. O condensado do separador é passado para uma coluna de extração na qual substancialmente todos os hidrocarbonetos C_5 e mais leves presentes no efluente são concentrados em uma corrente de topo e removidos do processo. Uma corrente rica em aromáticos, referida aqui como a corrente de efluente da desproporcionalização, é recuperada como uma corrente de fundo da coluna de extração.

As condições utilizadas na zona do processo de desproporcionalização normalmente incluem uma temperatura de 200 °C a 600 °C, e de preferência, de 350 °C a 575 °C. A temperatura requerida para manter o grau desejado de conversão aumentará quando o catalisador perde gradualmente atividade durante o processamento. As temperaturas normais no

final da corrida poderão portanto exceder as temperatura no início da corrida em 65 ° C ou mais.

A zona de desproporcionalização geralmente é operada em faixas de proporção entre hidrogênio e hidrocarbonetos de 0,2 a 0,5. A proporção entre hidrogênio e hidrocarbonetos é calculada com base na relação molar de hidrogênio livre comparada contra os hidrocarbonetos da carga de alimentação. Aumentos periódicos na relação entre hidrogênio e hidrocarbonetos acima de 0,5, e de preferência, na faixa de 1 a 5, permitem o rejuvenescimento do catalisador por intermédio de hidrogenação de coque macio. Em outra realização, a relação entre hidrogênio e hidrocarbonetos varia de 1 a 2 na zona de desproporcionalização.

A zona de desproporcionalização é operada em pressões moderadamente elevadas, variando amplamente de 100 kPa a 6 MPa absoluto. Uma faixa preferida de pressão é de 2 a 3,5 MPa. A reação de desproporcionalização pode ser efetuada ao longo de uma larga faixa de velocidades espaciais, com velocidades espaciais mais elevadas efetuando uma relação mais elevada de para-xileno por conta da conversão. A velocidade espacial horária líquida, geralmente está na faixa de 0,2 a 20h⁻¹.

Isomerização de xileno

As cargas de alimentação para o processo de isomerização de aromáticos são constituídas de xileno e etilbenzeno não em equilíbrio. Estes compostos aromáticos estão em uma mistura não em equilíbrio, i.e., com pelo menos um isômero aromático C₈ presente em uma concentração que é substancialmente diferente da concentração de equilíbrio nas condições de isomerização. Assim sendo, existe uma composição de xileno não em equilíbrio, onde um ou dois dos isômeros de xileno estão em uma proporção menor do que o equilíbrio com relação ao outro ou outros isômeros de xileno. O xileno em uma proporção menor do que a de equilíbrio poderá ser qualquer dos isômeros para-, meta-, e orto-. Quando a demanda para para- e orto-xileno

é maior do que aquela para meta-xileno, usualmente, as cargas de alimentação conterão meta-xileno. Geralmente, a mistura terá um teor de etilbenzeno de 1 a 60% em massa, e um teor de orto-xileno de 0 a 35% em massa, um teor de meta-xileno de 20 a 95% em massa e um teor de para-xileno de 0 a 30% em massa. Usualmente, a mistura não em equilíbrio é preparada através da remoção de para-, orto-, e/ou meta-xileno de uma mistura aromática fresca de C_8 obtida de um processo de produção de aromáticos. As cargas de alimentação poderão conter outros componentes, incluindo, mas não limitados a naftenos e parafinas acíclicas, assim como aromáticos de peso molecular maior e menor.

Os hidrocarbonetos alquil aromáticos poderão ser utilizados na invenção atual conforme são encontrados em frações apropriadas de várias correntes de petróleo de refinaria, por exemplo, como componentes individuais ou como certas frações com faixa de ponto de ebulição obtidas pelo fracionamento e destilação seletiva de hidrocarbonetos cataliticamente craqueados ou reformados. A concentração de hidrocarbonetos aromáticos isomerizáveis é opcional; o processo da invenção atual permite a isomerização de correntes contendo alquil aromáticos, como o reformado catalítico com ou sem a extração subsequente de aromáticos para produzir isômeros de xileno especificados especialmente para produzir para-xileno.

De acordo com o processo da invenção atual, a carga de alimentação, na presença de hidrogênio, é contatada com o catalisador descrito aqui. O contato poderá ser efetuado utilizando-se o sistema catalítico em um sistema de leito fixo, um sistema de leito móvel, um sistema de leito fluidizado e um sistema de leito ebulizado ou em uma operação do tipo de batelada. Em vista do risco de perda por atrito de catalisadores valiosos e da operação mais simples, é preferível utilizar-se um sistema de leito fixo. Neste sistema, a mistura de alimentação é aquecida previamente através de meios apropriados de aquecimento até a temperatura desejada de reação, como

através de troca de calor com outra corrente, se necessário, e então a passagem para uma zona de isomerização contendo o catalisador. A zona de isomerização poderá ser um ou mais reatores separados com meios adequados entre os mesmos para se assegurar que a temperatura desejada de isomerização seja mantida na entrada de cada zona. Os reagentes poderão ser contatados com o leito catalítico no modo ascendente, descendente, ou de fluxo radial.

A isomerização é conduzida sob condições de isomerização que incluem temperaturas de isomerização geralmente dentro da faixa de 100 a 550 °C ou mais, e de preferência, na faixa de 150 ° a 500 °C. A pressão, geralmente é de 10 kPa a 5 MPa absoluto, de preferência, de 100 kPa a 100 MPa absoluto. As condições de isomerização constituem a presença de hidrogênio em uma relação molar entre hidrogênio e hidrocarbonetos entre 0,5:1 e 6:1, de preferência, 1:1 ou 2:1 a 5:1. Uma das vantagens dos processos desta invenção é que pressões parciais relativamente baixas de hidrogênio são ainda capazes de produzirem a seletividade e a atividade visadas da isomerização e conversão de etilbenzeno. Uma massa suficiente de catalisador (calculada com base no teor de peneira molecular no composto do catalisador) é contida na zona de isomerização para produzir uma velocidade espacial horária ponderal com relação à corrente de alimentação líquida (aqueles componentes que normalmente são líquidos nas STP) de 0,1 a 50h⁻¹, e de preferência, 0,5 a 25h⁻¹.

As condições de isomerização poderão ser tais que a isomerização é conduzida na fase líquida de vapor ou pelo menos parcialmente de vapor. Por conveniência na distribuição de hidrogênio, a isomerização, de preferência, é conduzida pelo menos parcialmente na fase vapor. Quando conduzida pelo menos parcialmente na fase vapor, a pressão parcial dos aromáticos C₈ na zona de reação, de preferência é tal que se esperaria que pelo menos 50% em massa dos aromáticos C₈ estivessem na

fase vapor. Com freqüência, a isomerização é conduzida com essencialmente todos os aromáticos C₈ estando na fase vapor.

Usualmente, as condições de isomerização são suficientes para que pelo menos 10, de preferência, entre 20 e 80 ou 90% do etilbenzeno na corrente de alimentação sejam convertidos. Geralmente, as condições de isomerização não resultam na obtenção de um equilíbrio de xileno. Com freqüência, a relação molar entre os xilenos na corrente de produto é pelo menos 80, por exemplo, entre 85 e 99% de equilíbrio nas condições de isomerização. Quando o processo de isomerização é para gerar para-xileno, por exemplo, a partir de meta-xileno, a corrente de alimentação contém menos de 5% em massa de para-xileno e o produto de isomerização é constituído de uma relação molar entre para-xilenos e xilenos entre 0,20:1 e 0,25:1, de preferência, pelo menos 0,23:1 e mais de preferência, pelo menos 0,236:1.

15 **O catalisador e a preparação**

Os catalisadores desta invenção são compostos de um componente de rênio, um componente de peneira molecular, e uma aglutinante. O componente de peneira molecular é composto de MOR e MFI ácido. A mordenita está pelo menos parcialmente na forma de hidrogênio no catalisador acabado. O MFI é ácido, isto é, tem uma acidez total pelo menos de 0,15, de preferência, pelo menos 0,25, e mais de preferência, pelo menos 0,4, por exemplo, 0,4 a 0,8, conforme determinado por Desorção Programada da Temperatura de Amônia (TPD da amônia). A acidez total da peneira molecular de MFI poderá ser aquela da MFI a ser usada na produção do catalisador da invenção ou poderá ser obtida durante a preparação do catalisador. Tipicamente, a peneira molecular de MFI está pelo menos parcialmente na forma de hidrogênio no catalisador acabado.

O processo TPD de amônia envolve primeiramente o aquecimento de uma amostra (250 mg) de peneira molecular com uma

velocidade de 5 °C por minuto até uma temperatura de 550 °C na presença de uma atmosfera de hélio com 20% em volume de oxigênio (vazão de 100 ml/min). Depois de 1h, o hélio é utilizado para varrer o sistema (15 minutos) e a amostra é resfriada até 150 °C. A amostra é então saturada com pulsações de amônia em hélio a 40 ml/min. A quantidade total de amônia usada é um grande excesso da quantidade requerida para saturar todos os sítios ácidos na amostra. A amostra é purgada com hélio (40 ml/min) durante 8h para a remoção da amônia fisiosorvida. Com a continuação da purga de hélio, a temperatura é aumentada em uma velocidade de 10 °C por minuto até uma temperatura final de 600 °C. A quantidade de amônia desorvida é monitorada utilizando-se um detector calibrado de condutividade térmica. A quantidade total de amônia é encontrada por integração. Dividindo-se a quantidade total de amônia pelo peso seco da amostra é produzida a acidez total. Conforme utilizado aqui, os valores de acidez total são apresentados em unidades de mili0moles de amônia/g de amostra seca.

A mordenita, de preferência, tem uma relação molar Si/Al₂ menor do que 40:1, de preferência, menor do que 25:1, e mais de preferência, entre 15:1 e 25:1. Com freqüência, tais mordenitas preferidas são sintetizadas com uma relação molar Si/Al₂ entre 10:1 e 20:1. As mordenitas poderão ser usadas como tal ou poderão ser desaluminizadas antes ou após a incorporação do catalisador.

As peneiras moleculares de MFI usadas nos catalisadores desta invenção têm uma relação molar Si/Al₂ de menos de 80, de preferência, menos de 40, mais de preferência, menos de 25, por exemplo, entre 15:1 e 25:1. O MFI poderá ser usado conforme é sintetizado ou poderá ser desaluminizado. Quando é desaluminizado, a atividade do catalisador é aumentada; no entanto, a desaluminização excessiva poderá resultar no produto da transalquilação conter mais substâncias com o mesmo ponto de ebulição do benzeno. Embora não desejando ser limitados por teoria, a

desaluminização poderá provocar meso- porosidade a ser introduzida na estrutura do MFI. Acredita-se que a mesoporosidade na estrutura do MFI possa aumentar a conversão geral.

5 A desaluminização poderá ser efetuada por qualquer técnica adequada, tais como tratamento ácido e tratamento com vapor. Quando é utilizada peneira molecular tratada com vapor, de preferência, ela é tratada suavemente com vapor, por exemplo, utilizando entre 2 e 50, de preferência, entre 5 e 30% em volume de vapor, na pressão de 100 kPa a 2 MPa, e na temperatura de menos de 650 °C, por exemplo, 500 °C a 600 °C, mais de
10 preferência, 550 °C a 600 °C. A calcinação por vapor poderá ocorrer antes ou após a peneira molecular ser formatada na forma visada de catalisador, por exemplo, utilizando um aglutinante. Os catalisadores desejados têm sido obtidos quando o tratamento com vapor ocorre após a formação do catalisador.

15 De preferência, a relação mássica de MFI para mordenita está na faixa de 1:10 a 5:1, mais de preferência, 1:10 a 1:1. Em uma realização, o componente de mordenita é composto de 20 a 80% em massa do catalisador; o componente de peneira molecular de MFI ácido é composto de 10 a 70% em massa do catalisador; e o aglutinante é composto de 1 a 40% em massa do
20 catalisador. Nos catalisadores preferidos desta invenção, o catalisador tem um índice MCP pelo menos de 40% em massa nas condições de avaliação, ao mesmo tempo apresentando uma perda de anel menor do que 2% em moles nas condições da avaliação. Nas condições da avaliação, os catalisadores preferidos desta invenção produzem um produto contendo menos de 10.000, e
25 algumas vezes menos de 5000 partes por milhão em massa do total de não aromáticos C₆ e C₇.

As técnicas de processamento para a produção do catalisador podem afetar o desempenho do catalisador. Por exemplo, pode ocorrer a oclusão dos sítios cataliticamente ativos. Assim sendo, deve-se tomar

cuidado, especialmente quando é fornecido rênio sobre o catalisador através de impregnação, que a atividade do catalisador não seja indevidamente prejudicada e que seja obtido o baixo teor de substâncias com ponto de ebulição semelhante ao benzeno do produto da transalquilação.

5 Um aglutinante ou matriz refratária adequada são utilizados para facilitar a fabricação do catalisador, fornecer a resistência e reduzir os custos de fabricação. O aglutinante também fornece uma superfície para a dispersão do componente rênio e, portanto, é um aglutinante de dispersão de rênio. Especialmente quando o rênio é fornecido sobre o catalisador em uma
10 forma não iônica ou aniônica, um mecanismo de troca de íons não é disponível para colocar o rênio nas peneiras moleculares. Assim sendo, o aglutinante deve viabilizar a dispersão do rênio. Aglutinantes adequados incluem óxidos inorgânicos, tais como um ou mais dentre alumina, magnésia, zircônia, cromia, titânia, bória, tótia, fosfato de alumínio, e óxido de zinco. Os
15 aglutinantes preferidos de óxido inorgânico incluem alumina, especialmente aluminas de transição e gama, devido às suas propriedades de dispersão de rênio. Aluminas especialmente úteis são disponíveis comercialmente com as marcas Catapal® B e/ou Versal® 250. A sílica tipicamente não é um bom aglutinante de dispersão de rênio.

20 A peneira molecular poderá estar presente em uma faixa de 5 a 99% em massa do catalisador e o óxido inorgânico refratário poderá estar presente em uma faixa de 1 a 95% em massa. De preferência, como o rênio provavelmente está presente no aglutinante, o aglutinante é fornecido em uma quantidade pelo menos de 5, de preferência, entre 10 e 40% em massa do
25 catalisador.

O componente de peneira molecular é composto de uma ou mais peneiras moleculares. As peneiras moleculares incluem, mas não são limitadas a, BEA, MTW, FAU (incluindo o zeólito Y (ambos nas formas cúbica e hexagonal) e os zeólito X), MOR, LTL, ITH, ITW, MEL, FER,

TON, MFS, IWW, MFI, EUO, MTT, HEU, CHA, ERI, MWW, e LTA. O MFI poderá ser substituído por qualquer peneira molecular de alumina-silicato adequada com poros que têm pelo menos um anel com 10 membros ou maior. Da mesma forma, o MOR poderá ser substituído por qualquer peneira molecular de alumina-silicato adequada com poros que têm pelo menos um anel com 12 membros ou maior. Além disso, a estrutura de poros da peneira molecular pode ter uma ou mais dimensões. As peneiras moleculares dos tipos de estrutura conhecida foram classificadas de acordo com a sua designação de três letras pela "Structure Commission" da "International Zeolite Association" (disponível na Internet no site www.izastructure.org/databases) e esses códigos são utilizados aqui. As peneiras moleculares, de preferência, estão pelo menos parcialmente, na forma de hidrogênio no catalisador acabado. A acidez da peneira molecular poderá ser aquela da peneira molecular a ser utilizada na produção do catalisador da invenção ou poderá ser obtida durante a preparação do catalisador.

Uma forma do catalisador da invenção atual é um cilindro. Tais cilindros podem ser formados utilizando-se métodos de extrusão conhecidos na técnica. Um outro formato do catalisador é um que tem uma seção em corte do tipo trilobal ou de trevo com três folhas que pode ser formado por extrusão. Outro formato é uma esfera que pode ser formada utilizando-se métodos de gotejamento de óleo ou outros métodos de produção conhecidos na técnica.

O catalisador também contém um componente metálico essencial de rênio. Este componente poderá existir dentro do composto catalítico final como um composto como um óxido ou em combinação química com um ou mais dos outros ingredientes do composto. O catalisador, opcionalmente, poderá conter componentes metálicos modificadores adicionais. Os componentes modificadores metálicos preferidos do catalisador

incluem, por exemplo, estanho, germânio, chumbo, índio, platina, paládio e misturas dos mesmos. Modificadores preferidos são pelo menos um dos estanho ou germânio. Com freqüência, os catalisadores são compostos de uma quantidade cataliticamente efetiva de peneira molecular ácida, uma
5 quantidade cataliticamente efetiva de rênio e uma combinação de estanho e germânio, onde a relação atômica entre o germânio e o rênio é pelo menos 2:1 e a relação atômica entre o estanho e o rênio é pelo menos 0,1:1. Ver, por exemplo, a solicitação de patente americana copendente 11/460.647, depositada em 28 de julho de 2006, incorporada aqui na sua integridade como
10 referência. Os componentes metálicos poderão ser incorporados no catalisador por qualquer meio conhecido na técnica, como através de precipitação conjunta, troca de íons, trituração conjunta ou impregnação. Uma quantidade preferida é uma faixa de 0,01 a 5,0% em massa em relação à base de elementos. Em uma realização, o catalisador contém entre 0,05 e 5,0% em
15 massa de rênio com base no peso total do catalisador, e entre 0,1 e 3,0% em massa de rênio em outra realização. Embora não desejando ser limitados por teoria, quantidades cataliticamente efetivas são aquelas de mordenita para a transalquilação, do zeólito MFI ácido para o craqueamento de naftenos, e do rênio para o aumento da conversão geral e da estabilidade do catalisador nas
20 condições de processo escolhidas.

Um método de preparação do catalisador envolve a utilização de um composto solúvel, que pode ser decomposto, contendo rênio para impregnar o material de veículo de uma forma relativamente uniforme. Os compostos típicos de rênio que podem ser utilizados incluem perrenato de
25 amônio, perrenato de sódio, perrenato de potássio, um oxi-cloreto de rênio e potássio, hexaclororeonato de potássio (IV), cloreto de rênio, ácido perrênico, e compostos semelhantes. De preferência, o composto é o perrenato de amônio ou o ácido perrênico porque poderão não ser necessárias etapas extras para a remoção de quaisquer espécies contaminantes concomitantes.

Outro método para a preparação do catalisador é composto da trituração simultânea do componente de peneira molecular, rênio e aglutinante para produzir uma mistura extrusável para a formação do formato visado do catalisador. Poderá ser utilizado qualquer método adequado para a técnica de trituração conjunta. Em geral, os componentes da peneira molecular e o aglutinante são misturados na forma seca ou de massa. Um composto solúvel que pode ser decomposto contendo rênio é produzido em solução com o componente da peneira molecular antes ou durante a mistura do componente da peneira molecular e do aglutinante ou após o componente da peneira molecular e o aglutinante terem sido misturados. Compostos de rênio típicos são aqueles apresentados acima. Para fins de conveniência, é utilizada água como a fase líquida da massa, apesar de poderem ser usados outros líquidos. Usualmente, é adicionado líquido suficiente para produzir uma massa extrusável. Com freqüência, é adicionado um ácido para peptizar o aglutinante.

A trituração poderá ser em qualquer temperatura conveniente, com freqüência, na faixa de 5 °C a 90 °C, e durante um tempo suficiente para produzir a uniformidade visada de distribuição dos componentes. O tempo de trituração variará, dependendo da natureza do aparelho de mistura e da severidade da trituração. Com freqüência, a duração da trituração é pelo menos de 0,1, por exemplo, 0,2 a 24h. Para fins de se evitar danos no componente de peneira molecular, são utilizadas condições de trituração fisicamente suaves, apesar de se requerer um tempo mais longo para se conseguir a uniformidade de distribuição visada dos componentes. A massa é extrusada no formato visado de catalisador e é secada, usualmente em uma temperatura entre 50 °C e 300 °C durante 1 a 24h.

De preferência, se o catalisador é feito por impregnação, trituração conjunta ou outra técnica, é utilizada pelo menos uma etapa de oxidação ou calcinação. Acredita-se que a etapa de calcinação auxilia na

dispersão de rênio no catalisador. As condições utilizadas para se efetuar a etapa de oxidação são escolhidas para a conversão substancialmente de todos os componentes metálicos dentro do composto catalítico na sua forma de um óxido correspondente. A etapa de oxidação tipicamente acontece em uma temperatura de 370 °C a 650 °C. É utilizada uma atmosfera de oxigênio, tipicamente constituída de ar. Geralmente, a etapa de oxidação será executada durante um período de 0,5 a 10h ou mais, o período de tempo exato sendo aquele requerido para converter substancialmente todos os componentes metálicos na sua forma de óxido correspondente. Este tempo, é claro, variará com o componente de rênio utilizado para produzir o catalisador, a temperatura de oxidação utilizada e o teor de oxigênio da atmosfera utilizada. Algumas vezes está presente vapor durante as calcinações, para modificar a acidez e/ou a estrutura de poros da peneira molecular, como por exemplo, pensa em uma quantidade entre 5 e 70, por exemplo, 5 e 40% em volume. Em qualquer caso, o rênio, de preferência, está pelo menos na forma parcial de óxido no momento da sulfetação. Usualmente, o estado de oxidação do rênio no momento da sulfetação é pelo menos +4.

Na preparação do catalisador, poderá ser utilizada uma etapa de redução. A etapa de redução poderá ser executada antes do carregamento do composto catalítico na zona de conversão de hidrocarbonetos (redução ex situ) ou ela poderá ser executada in situ como parte dos procedimentos de partida de um processo de conversão de hidrocarbonetos. Pode ser obtido um bom desempenho do catalisador sem a etapa de redução ex situ. Se é utilizada uma etapa de redução ex-situ, não é essencial que substancialmente todos os componentes metálicos sejam reduzidos ao seu estado metálico elementar correspondente. Por exemplo, poderá ocorrer uma redução parcial ex-situ e poderá ocorrer uma redução adicional in- situ. É preferível que a etapa de redução aconteça em um ambiente substancialmente isento de umidade. De preferência, o gás redutor é hidrogênio seco substancialmente puro (i.e.,

menos de 20 ppm em massa de água). Para a reduções ex-situ, poderão estar presentes outros gases, tais como CO, nitrogênio, etc. Tipicamente, o gás redutor é contatado com o catalisador em condições que incluem uma temperatura de redução de 200 °C a 650 °C, com frequência, de 250 °C a 400 °C e, durante um período de tempo de 0,5 a 24h ou mais. A etapa de redução poderá ser executada na pressão atmosférica ou em pressões mais altas. Para as reduções in-situ, devem ser tomadas precauções apropriadas para a secagem prévia da unidade de conversão até um estado substancialmente isento de água, e deve ser utilizado um gás redutor substancialmente isento de água. De preferência, o gás redutor é composto pelo menos de hidrogênio e um hidrocarboneto.

Assim sendo, em uma realização, a invenção é um processo para a produção de um catalisador de transalquilação constituído de: a) formação do catalisador que é composto de um componente de mordenita, um componente de peneira molecular de MFI ácido tendo uma relação molar Si/Al₂ de menos de 80, um componente de rênio variando de 0,05 a 5,0% em massa do catalisador, e um aglutinante de dispersão de rênio; b) oxidação do catalisador formado em condições que incluem uma atmosfera de oxigênio, uma temperatura entre 370 °C e 650 °C, e um tempo entre 0,5 e 10h; e c) a redução do catalisador oxidado em um gás redutor composto pelo menos de hidrogênio e um hidrocarboneto, nas condições que incluem uma temperatura entre 100 °C e 650 °C.

De preferência, o composto catalítico é submetido a um tratamento com enxofre ou etapa de pré-sulfetação. Quando sulfetado, o catalisador desta invenção poderá conter níveis mais elevados de rênio do que os encontrados anteriormente como comercialmente aceitáveis, dessa forma aumentando ainda mais a conversão geral e a estabilidade e o tempo de vida do catalisador. Os catalisadores sulfetados, por exemplo, poderão ter, benéficamente, pelo menos 0,4, por exemplo, 0,4 a 5,0% em massa de rênio.

O composto de enxofre poderá ser incorporado no catalisador por qualquer técnica conhecida. Qualquer um ou uma combinação de métodos de tratamento com enxofre in-situ e/ou ex-situ é preferida. A relação molar entre enxofre e rênio do catalisador resultante, de preferência, é 0,1 a menos de 1,5, e ainda mais de preferência, a relação molar entre enxofre e rênio do catalisador é 0,3 a 0,8. O tratamento efetivo é feito através do contato do catalisador com uma fonte de enxofre em uma temperatura variando de 0 °C a 500 °C. A fonte de enxofre pode ser contatada com o catalisador diretamente ou através de um gás de veículo, tipicamente, hidrogênio ou um gás inerte, como nitrogênio. Nesta realização, a fonte de enxofre tipicamente é sulfeto de hidrogênio, apesar de poderem ser utilizados outros compostos de enxofre, tais como aqueles listados aqui posteriormente.

A composição do catalisador também pode ser sulfetada in-situ, onde uma fonte de enxofre é contatada com a composição do catalisador através da adição do mesmo na corrente de alimentação de hidrocarbonetos em uma concentração que varia de 1 ppm em moles de enxofre a 5000 ou 10.000, de preferência, de 5 a 500 ppm em moles de enxofre. A necessidade de se adicionar uma fonte de enxofre na corrente de alimentação de hidrocarbonetos poderá ser reduzida ou eliminada inteiramente, dependendo do teor real de enxofre que poderá já estar presente em algumas correntes de hidrocarbonetos. Exemplos típicos de fontes apropriadas de enxofre incluem gás sulfídrico, disulfeto de carbono, e alquil sulfetos, como metil sulfeto, dimetil sulfeto, dimetil disulfeto, dietil sulfeto e dibutil sulfeto. Tais fontes são exemplos para todas as sulfetações descritas aqui, a não ser que seja mencionado de outra forma. Tipicamente, o tratamento com enxofre é iniciado pela incorporação de uma fonte de enxofre na alimentação e a continuação do tratamento com o enxofre durante um tempo suficiente para produzir a quantidade visada de sulfetação. Dependendo da concentração do enxofre na alimentação, a sulfetação poderá ser feita em menos de 1h ou

poderá ser feita ao longo de um período maior de tempo, por exemplo, durante um dia ou mais. O tratamento com enxofre poderá ser monitorado medindo-se a concentração de enxofre no descarte de gás do produto. O tempo calculada para o tratamento com enxofre dependerá da concentração real de enxofre na alimentação e da carga desejada de enxofre a ser obtida sobre o catalisador. Especialmente, onde a sulfetação é feita in-situ, podem ser obtidos bons resultados sem a necessidade de redução prévia do catalisador. Em alguns casos, verificou-se que mesmo quando é fornecido mais enxofre do que o visado para a relação atômica visada entre enxofre e rênio, a relação entre enxofre e rênio parece alcançar um nível e o rênio não se torna super sulfetado.

De acordo com esta invenção, verificou-se que certos procedimentos de preparação do catalisador podem permitir que um catalisador contendo rênio seja sulfetado de uma forma que não afete adversamente o desempenho dos outros componentes do catalisador, tais como peneiras moleculares, ao mesmo tempo permitindo o uso de concentrações mais elevadas de rênio para o aumento da estabilidade do catalisador. Os catalisadores desta invenção são especialmente úteis para a desproporcionalização e a transalquilação de compostos alquil aromáticos e para a isomerização de alquil aromáticos. As estabilidades aumentadas apresentadas pelos catalisadores desta invenção permitem que o catalisador seja utilizado para a transalquilação de alimentações contendo aromáticos com 10 ou mais átomos de carbono.

Os procedimentos exemplificados para a sulfetação de catalisadores de rênio nas patentes mencionadas anteriormente e nas solicitações de patente publicadas, embora apresentando catalisadores aceitáveis com baixas concentrações de rênio, i.e., 0,4, e especialmente abaixo de 0,25% em massa de rênio, é falha em fornecer catalisadores comercialmente viáveis com concentrações de rênio mais elevadas. Através

desta invenção, verificou-se que o catalisador de rênio sulfetado preparado a partir do catalisador no qual o rênio é parcialmente reduzido, tem uma estabilidade aumentada e uma atividade de hidrogenação moderada, mesmo apesar da concentração de rênio ser maior do que 0,4% em massa. De preferência, a sulfetação é feita com uma atmosfera de sulfetação relativamente diluída, por exemplo, de menos de 10.000, e mais de preferência, menos de 1000 partes por milhão por mol de enxofre. De preferência, a sulfetação é feita sob condições de redução, incluindo uma temperatura maior do que 100 °C, mais de preferência, maior do que 200 °C, por exemplo, entre 200 °C e 400 °C, na presença pelo menos de hidrogênio e hidrocarbonetos, e nas realizações mais preferidas, na presença de íons de carbênio.

Em uma realização, os catalisadores desta invenção são compostos de um componente de rênio dispersado, sulfetado seletivamente sobre um suporte que é composto de um aglutinante de dispersão de rênio, onde o rênio (calculado como o metal elementar) está presente em uma quantidade entre 0,05 e 5, de preferência, 0,4 a 4% em massa e do catalisador e a relação atômica de enxofre para rênio está entre 0,2:1 e 0,7:1, de preferência, 0,25:1 a 0,5:1. O catalisador é ainda composto de uma quantidade cataliticamente efetiva de uma peneira molecular acidulada.

Os catalisadores preferidos desta invenção foram submetidos à calcinação na presença de ar para o aumento da dispersão de rênio sobre o aglutinante de dispersão de rênio, e são sulfetados enquanto o rênio está pelo menos em um estado parcialmente oxidado, e mais de preferência, antes de qualquer aglomeração significativa do rênio dispersado. O estado de oxidação do rênio em grande escala quando sulfetado poderá ser pelo menos de +4.

A primeira sulfetação dos catalisadores preferidos desta invenção é preparada utilizando-se um gás de sulfetação altamente diluído sobre condições de sulfetação. Acredita-se que o gás altamente diluído

aumenta a uniformidade da sulfetação do rênio no catalisador. Com frequência, a sulfetação é feita passando-se um gás que contém enxofre sobre o catalisador, por exemplo, em uma velocidade espacial horária ponderal pelo menos de 0,5 horas⁻¹. O gás de sulfetação, com frequência, contém menos de 5000, mais de preferência, menos de 500 partes por milhão por mol de enxofre (ppm-mol).

Os catalisadores preferidos desta invenção são primeiramente sulfetados sob condições de redução compostas de uma temperatura pelo menos de 100 °C, por exemplo, 200 ° a 400 °C. As condições de redução poderão ser produzidas pela presença pelo menos de um hidrocarboneto e hidrogênio na ausência substancial de um componente oxidante, como oxigênio molecular, dióxido de nitrogênio ou semelhante. Em alguns casos, é desejada a sulfetação sob pressão, como por exemplo, entre 0,1 e 10 MPa manométrica. Com frequência, a pressão parcial do hidrogênio durante a sulfetação é pelo menos 0,02 e digamos, 0,4 a 10 MPa.

Outros catalisadores preferidos desta invenção são primeiramente sulfetados na presença de íons de carbênio. Como os íons de carbênio são produtos intermediários de reação química, o modo mais conveniente de introdução de íons de carbênio é efetuar o craqueamento dos hidrocarbonetos durante a sulfetação. Os hidrocarbonetos poderão ser qualquer composto adequado capaz de ser craqueado nas condições de sulfetação, e especialmente os hidrocarbonetos adequados são compostos de etilbenzeno, metiletilbenzeno e propilbenzeno. Especialmente quando o catalisador é composto de uma peneira molecular acidulada, os íons de carbênio poderão ser gerados imediatamente. O craqueamento poderá ocorrer na faixa de 250 °C a 500 °C, sendo preferido para a sulfetação, 250 °C a 400 °C. Quando o catalisador contendo rênio tem atividade insuficiente de craqueamento, poderão ser requeridas temperaturas mais elevadas. De preferência, a sulfetação é feita passando-se um gás composto do componente

de sulfetação e o hidrocarboneto para a geração de íons de carbênio sobre o catalisador. O hidrogênio também está presente. O gás de sulfetação, com frequência, contém menos de 5000, mais de preferência, menos de 500, partes por milhão por mol de enxofre (ppm-mol). O gás também contém pelo menos 5 2, de preferência, de 5 a 99% em moles de hidrocarbonetos capazes de gerarem os íons de carbênio. O restante do gás poderá ser hidrogênio e outros hidrocarbonetos. Geralmente, o hidrogênio está presente em uma relação molar com os hidrocarbonetos de 1:1 a 10:1.

A sulfetação tipicamente é feita de tal forma que 0,2 a 0,7, de preferência, 0,25 a 0,5 átomos de enxofre são fornecidos por átomo de rênio. Quando o catalisador é composto de outros componentes que podem sorver ou reagir com o enxofre, a quantidade total de enxofre fornecida deve ser suficiente para se assegurar que é fornecida a quantidade visada de enxofre para o rênio. Os catalisadores sulfetados desta invenção apresentam uma 15 atividade atenuada de hidrogenação. Assim sendo, podem ser utilizadas quantidades maiores de rênio do que era possível anteriormente para a obtenção da estabilidade aumentada sem a atividade indevida de hidrogenação. Na maioria dos casos, os catalisadores, tão logo preparados, não necessitam ser adicionalmente sulfetados durante a operação normal. 20 Distúrbios do processo ou regenerações oxidativas poderão necessitar da resulfetação.

A invenção também pertence a processos para a produção de catalisadores contendo rênio sulfetado. Em um aspecto, estes processos constituem o fornecimento de um catalisador tendo uma dispersão de rênio 25 sobre um suporte composto de um aglutinante de dispersão de rênio e na ausência essencial de enxofre; e o contato do catalisador com um gás contendo enxofre enquanto o rênio está pelo menos em um estado parcialmente oxidado.

Os catalisadores desta invenção são especialmente úteis para a

isomerização de xileno, a desproporcionalização de tolueno em xilenos e benzeno, e a transalquilação de aromáticos com 9 ou mais átomos de carbono com pelo menos tolueno e benzeno para produzir xileno. Os catalisadores são atraentes para a conversão de etil- benzeno em benzeno e a desalquilação de grupos etila e alquila maiores de alquil benzenos, como metiletilbenzeno. Os catalisadores são também atraentes para a conversão de não aromáticos, por exemplo, para saturar e/ou craquear não aromáticos. As cargas de alimentação para a isomerização de xileno podem conter etilbenzeno, por exemplo, entre 5 e 60% em massa, e o etilbenzeno pode ser convertido. Vantajosamente, a atividade atenuada de hidrogenação dos catalisadores desta invenção resulta em uma perda reduzida do anel, enquanto se obtém as conversões desejadas de carga de alimentação.

Em alguns casos, o catalisador calcinado é parcialmente reduzidos antes ou durante a sulfetação. A quantidade de redução é uma função da atmosfera redutora, a temperatura da redução e a duração da redução. Sob condições excessivas de redução, especialmente aquelas envolvendo temperatura mais elevada, a dispersão de rênio no catalisador pode ser afetada adversamente. Quando uma redução precede a sulfetação, a temperatura de sulfetação é menor do que 400 °C, de preferência, na faixa de 100 °C a 350 °C. A duração da redução, de preferência, é tal que não ocorre a aglomeração indevida do rênio sobre o catalisador e, de preferência, é tal que o rênio tem um estado de oxidação pelo menos de +4. Assim sendo, a redução tipicamente é conduzida durante um período de menos de 24h, com períodos mais curtos sendo utilizados em temperaturas mais elevadas. Por exemplo, a 280 °C, a duração da redução, de preferência, é de menos de 12h.

A sulfetação poderá ocorrer simultaneamente com pelo menos uma porção da redução ou subsequente a redução. De preferência, a sulfetação ocorre nas condições de redução. As condições de redução, de preferência, não devem ser tão severas que substancialmente todos os

componentes metálicos sejam convertidos ao estado metálico elementar correspondente. É preferível que a redução aconteça em um ambiente substancialmente isento de água. De preferência, o gás redutor é hidrogênio seco substancialmente puro (i.e., menos de 20 ppm-massa de água). No entanto, outros gases poderão estar presentes, como hidrocarbonetos, CO, nitrogênio, etc. A etapa de redução poderá ser executada sob pressão atmosférica ou em pressões mais elevadas. As pressões preferidas são de 50 kPa (absoluto) a 10 MKa (absoluto) e com frequência, na faixa de 200 a 5000 kPa (absoluto).

10 Quando a sulfetação é conduzida sob condições de redução, o gás redutor conterà um componente de sulfetação. O componente de enxofre poderá ser incorporado no catalisador por qualquer técnica conhecida. Qualquer um ou uma combinação de métodos de tratamento com enxofre in-situ e/ou ex-situ são preferidos. O tratamento efetivo é feito pelo contato do catalisador com uma fonte de enxofre em uma temperatura variando de 0 °C a 15 500 °C. A fonte de enxofre pode ser contatada com o catalisador diretamente ou através de um gás veículo, tipicamente, um gás como hidrogênio ou nitrogênio. Nesta realização, a fonte de enxofre tipicamente é gás sulfídrico, apesar de poderem ser utilizadas outras fontes.

20 No caso dos catalisadores desta invenção serem regenerados por calcinação, com frequência, a resulfetação é benéfica. As condições de regeneração geralmente são compostas da queima controlada de carbono de depósitos carboníferos sobre o catalisador em uma atmosfera contendo oxigênio, por exemplo, ar ou ar com nitrogênio e/ou vapor adicional, em 25 temperaturas variando entre 370 °C e 650 °C durante um período entre 0,5 e 24h. Em uma realização, o período de queima de carbono poderá ser de 7 a 14 dias. Os depósitos carboníferos são queimados e o rênio poderá ser redispersado. O estado de oxidação do rênio poderá também ser aumentado, assim como ser convertido em um óxido. A resulfetação pode ser conduzida

convenientemente nos modos apresentados acima.

EXEMPLOS

Nos exemplos que se seguem, todas as partes e percentagens de líquidos e sólidos são por massa e aquelas de gases são molares, a não ser que seja mencionado de outra forma ou fique aparente a partir do contexto. Os exemplos seguintes são somente ilustrativos e não são uma limitação dos amplos aspectos da invenção.

Preparação do catalisador

A seguinte preparação geral é utilizada para produzir os catalisadores desta invenção: uma mistura de pó de alumina (disponível comercialmente com a marca Catapal® B), mordenita (na forma de amônio sintetizada para uma relação molar Si/Al₂ de 18:1) em relações mássicas correspondendo àquelas visadas no catalisador final é adicionada a um triturador e é misturada. A duração da trituração a seco não é crítica, desde que seja produzida uma mistura essencialmente uniforme. Com freqüência, pode ser formada uma mistura uniforme em 30 minutos. Uma mistura líquida composta de ácido nítrico (69,5% em massa de HNO₃), água deionizada e perrenato de amônio é adicionada na mistura seca enquanto se continuava a trituração. A massa de líquido adicionada (excluindo a massa de perrenato de amônio) é de 0,113 g/g de mistura seca. A massa de perrenato de amônio contida na mistura líquida é aquela suficiente para produzir a concentração visada de rênio no catalisador. A trituração é continuada durante 15 a 30 minutos e é adicionada mais água destilada para produzir uma massa tendo uma LOI de 40% em massa. A trituração é continuada até que o triturado esteja semi-quebrado com pequenos aglomerados e que tenha a habilidade de formar uma massa quando espremido manualmente. A massa é extrusada através de uma placa de matriz para formar partículas de extrusado na forma cilíndrica (diâmetro de 0,16 cm).

O catalisador A é preparado substancialmente pelo

procedimento anterior, utilizando-se proporções de componentes tais que o catalisador nominalmente contenha 70% em massa de MOR, 15% em massa de MFI (relação molar $\text{Si}/\text{Al}_2 = 23:1$), o restante de alumina e 0,15% em massa de zêrônio (calculado como o metal). As partículas de extrusado são então secadas ao ar a 100 °C durante 1h e são calcinadas em ar a 580 °C durante 6h. Quatro destas 6h são utilizadas aquecendo-se e resfriando-se a partir da temperatura pico.

O catalisador B é preparado substancialmente pelo procedimento anterior, utilizando-se relações entre os componentes tais que o catalisador contenha nominalmente 70% em massa de MOR, 15% em massa de MFI (relação molar $\text{Si}/\text{Al}_2 = 38:1$), o restante de alumina e 0,15% em massa de zêrônio (calculado como o metal). As partículas de extrusado são então secas em ar a 100 °C durante 1h e são concentradas em ar a 580 °C durante 6horas. Quatro destas 6h são usadas no aquecimento e resfriamento desta temperatura de pico.

O catalisador C é substancialmente preparado pelo procedimento anterior, utilizando-se relações de componentes tais que o catalisador contenha nominalmente 50% em massa de MOR, 25% em massa de MFI (relação molar $\text{Si}/\text{Al}_2 = 23:1$), o restante de alumina e 0,15% em massa de zêrônio (calculado como o metal). As partículas de extrusado são então secas em ar a 100 °C durante 1h e são calcinadas antes em ar a 580 °C durante 6h. Quatro destas 6h são usadas para o aquecimento e o resfriamento a partir desta temperatura de pico.

O catalisador D é preparado substancialmente pelo procedimento anterior, utilizando-se relações de componentes tais que o catalisador contenha nominalmente 50% em massa de MOR, 25% em massa de MFI (relação molar $\text{Si}/\text{Al}_2 = 38: 1$), o restante de alumina e 0,15% em massa de zêrônio (calculado como o metal). As partículas de extrusado são então secadas em ar a 100 °C durante 1h e são calcinadas em ar contendo

25% em volume de vapor a 580 °C durante 6h. Quatro destas 6h são utilizadas para o aquecimento e o resfriamento a partir desta temperatura de pico.

5 O catalisador E é preparado substancialmente pelo procedimento anterior utilizando-se relações de componentes tais que o catalisador contenha nominalmente 50% em massa de MOR, 25% em massa de MFI (relação molar $\text{Si}/\text{Al}_2 = 23:1$), o restante de alumina e 1,0% em massa de rênio (calculado como o metal). As partículas de extrusado são então secadas em ar a 100 °C durante 1h e são calcinadas em ar a 580 °C durante 10 6h. Quatro destas 6h são utilizadas no aquecimento e resfriamento a partir desta temperatura de pico.

O catalisador F é uma porção do catalisador E que é reduzida em hidrogênio a 500 °C durante 12h, resfriada até a temperatura ambiente enquanto é retida em uma atmosfera de nitrogênio, e é sulfetada na temperatura ambiente 15 através da injeção de gás sulfídrico na atmosfera de nitrogênio que circunda o catalisador. A quantidade de gás sulfídrico injetada é aquela calculada para produzir 0,5 átomos de enxofre por átomo de rênio. Acredita-se que a quantidade real de enxofre sobre o catalisador seja menor do que a esperada.

20 O catalisador G é uma porção do catalisador E que é reduzida em hidrogênio a 500 °C durante 12h e é resfriada até a temperatura ambiente enquanto é retida em uma atmosfera de nitrogênio.

O catalisador H é uma porção do catalisador E que é reduzida em hidrogênio a 280 °C durante 12h e é resfriada até a temperatura ambiente enquanto é retida em uma atmosfera de nitrogênio.

25 O catalisador I é uma porção do catalisador E que é reduzida em hidrogênio a 280 °C durante 12h, é resfriada até a temperatura ambiente enquanto é retida em uma atmosfera de nitrogênio, que é sulfetada na temperatura ambiente através da injeção de gás sulfídrico na atmosfera de nitrogênio ao redor do catalisador. A quantidade de gás sulfídrico injetado é aquela calculada para

produzir 0,5 átomos de enxofre por átomo de rênio. Acredita-se que a quantidade real de enxofre sobre o catalisador é menor do que a esperada.

EXEMPLO 1

Os catalisadores A até D são avaliados em uma planta piloto em relação a atividade catalítica de transalquilação. Os catalisadores são previamente condicionados na planta piloto mantendo-se o catalisador a 280 °C durante 5 a 6h na presença de hidrogênio seco. A alimentação para a análise da atividade é composta de 49,9% em volume de tolueno e 40,0% em volume de alquil aromáticos tendo 9 carbonos, com o restante sendo predominantemente alquil aromáticos com 10 átomos de carbono, e hidrogênio suficiente para produzir uma relação molar entre hidrogênio e hidrocarbonetos de 4. A vazão de alimentação é suficiente para produzir uma velocidade espacial horária ponderal de $4h^{-1}$. A planta piloto está a 2760 kPa manométrica e em uma temperatura suficiente para produzir 50% de conversão em massa de aromáticos. Os parâmetros de desempenho relatados são 50% de conversão da alimentação; no entanto, quando a conversão varia em relação aquela visada, os valores dos parâmetros relatados são aqueles derivados pela interpolação para a conversão a 50%. A tabela I resume os resultados. Na tabela, WABT é a temperatura do leito média pesada, o rendimento de xileno é a percentagem mássica de xileno no produto de transalquilação, e o teor de produtos com ponto de ebulição semelhante ao benzeno é em ppm-massa do total de não aromáticos com 6 e 7 átomos de carbono por unidade de massa de benzeno no produto de transalquilação. Todos os valores são obtidos no ponto em que o catalisador foi contatado com 72 litros da alimentação/kg de catalisador.

TABELA I

Catalisador	WABT ° C	Rendimento Xileno % massa	Perda de anel % mol	Componentes com mesmo P.E do benzeno ppm-massa
A	395	27,5	2,4	3000
B	385	27,6	2,4	5000
C	395	26,7	3,1	1000

D	380	29,1	2,4	2300
---	-----	------	-----	------

EXEMPLO 2

Os catalisadores E a I são avaliadas em uma planta piloto diferente tendo a capacidade de alimentar conjuntamente um composto de enxofre. A carga elevada de rênio sobre o catalisador faria com que, na ausência da sulfetação, o catalisador se tornasse inadequado para a transalquilação devido a perda elevada de um anel e a perda de xileno. Os catalisadores são condicionados previamente na planta piloto mantendo-se o catalisador a 280 °C durante 5 a 6h na presença de hidrogênio seco. A alimentação para a determinação da atividade é composta de 49,9% em volume de tolueno e 40,0% em volume de alquil aromáticos tendo 9 carbonos, com o restante sendo predominantemente alquil aromáticos com 10 átomos de carbono, e hidrogênio suficiente para produzir uma relação molar entre hidrogênio e hidrocarbonetos de 4:1.

A vazão de alimentação é suficiente para produzir uma velocidade espacial horária ponderal de $4h^{-1}$. A planta piloto está a 2760 kPa manométrico e em uma temperatura visada para produzir uma conversão de 50% em massa dos aromáticos na alimentação. Em algumas das corridas, o enxofre é alimentado simultaneamente como dimetil disulfeto em uma quantidade de 150 ppm-moles da alimentação. A duração desta alimentação é suficiente para produzir 0,5 átomos de enxofre/átomo de rênio no catalisador. O desempenho do catalisador durante a corrida é registrado na Tabela II. Os parâmetros de desempenho registrados são em uma conversão de 50% da alimentação; no entanto, quando a conversão é diferente daquela visada, os valores dos parâmetros relatados são aqueles derivados pela interpolação para 50% de conversão. Na tabela, WABT é a temperatura média pesada do leito, o rendimento de xileno é a percentagem mássica de xileno no produto da transalquilação, e os produtos com ponto de ebulição semelhante a benzeno são em ppm-massa do total de não aromáticos tendo 6 e 7 átomos de carbono por unidade de massa de benzeno no produto da transalquilação. SOR é o

início da corrida.

TABELA II

Catalisador	DMDS	WABT °C	Rendimento Xileno, % massa	Perda de anel % mol	Componentes com mesmo P.E. do benzeno ppm-massa
Corrida I E	SOR	369	28,7	1,8	9000
Corrida II F	Nenhum	358	27,6	3,3	60000
Corrida III F	SOR@ 50 l/kg	354	27,6	3,3	55000
		362	27,4	3,3	45000
Corrida IV G	SOR@ 58 l/kg @ 94 l/kg	353	27,2	4,6	110000
		362	27,5	3,3	40000
		364	27,5	3,2	35000
Corrida V G	SOR 2X @ 94 l/kg	360	27,7	3,0	40000
		364	27,8	2,9	35000
Corrida VI H	SOR	365	28,3	2,5	25000
Corrida VII I	Nenhum @ 86 l/kg	362	28,2	2,8	35000
		364	27,9	2,9	35000

Os catalisadores F e G que são reduzidos a 500 °C, não apresentam o rendimento elevado de xileno e a perda baixa de anel obtível pelo catalisador E que é submetido somente a condições de redução pelo pré-tratamento a 280 °C durante 5 a 6h. O catalisador E também apresenta uma baixa produção de produtos com ponto de ebulição semelhante ao benzeno. Independentemente destes catalisadores F e G serem sulfetados ex-situ ou in-situ, o seu desempenho não alcança aquele do catalisador E.

Na corrida IV, o catalisador G, que é também reduzido a 500 °C, mas não é sulfetado ex-situ como o catalisador F, é sulfetado in-situ no início. A sulfetação, no entanto, é falha em obter uma baixa perda de anel e a pureza elevada de benzeno do catalisador E. A sulfetação adicional resulta em uma melhoria na pureza do benzeno, mas outra vez, o desempenho do catalisador E não é obtido. Ver a corrida V na qual o catalisador G é sulfetado duas vezes no início da corrida. A dupla sulfetação produz um desempenho com menos perda de anel e menos produção de substâncias com ponto de ebulição semelhante ao benzeno do que na corrida IV. No entanto, assim

como com o catalisador G na corrida IV, o efeito da sulfetação não produz um desempenho catalítico comparável ao do catalisador E.

Os catalisadores H e I são submetidos a uma redução prévia, mas em uma temperatura menor do que aquela usada para a produção dos catalisadores F e G. A duração total da redução antes da sulfetação, no entanto, é maior do que aquela para o catalisador E. Embora ainda dentro dos amplos aspectos da invenção, estes catalisadores evidenciam benefícios com condições menos severas e com a sulfetação inicial sendo feita sob condições reductoras. Os dados são indicativos de que existem mecanismos de sulfetação diferentes que produzem desempenhos catalíticos muito diferentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador de transalquilação, caracterizado pelo fato de ser composto de um componente de mordenita; um componente de peneira molecular de MFI ácido tendo uma relação molar Si/Al₂ menor do que 80; um
5 componente de rênio variando de 0,05 a 5% em massa do catalisador; e um aglutinante de dispersão de rênio.
2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da relação molar Si/Al₂ do componente de peneira molecular de MFI ácido ser menor do que 40; e a relação molar Si/Al₂ do componente de
10 mordenita ser menor do que 40; e o aglutinante ser composto de alumina.
3. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do componente de peneira molecular de MFI ácido ter uma acidez total pelo menos de 0,25, e a relação mássica entre o componente de peneira molecular de MFI ácido e o componente de mordenita ser entre 1:10 e 5:1.
- 15 4. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do componente de mordenita ser composto de 20 a 80% em massa do catalisador; o componente de peneira molecular de MFI ácido ser composto de 10 a 70% em massa do catalisador; e o aglutinante ser composto de 1 a 40% em massa do catalisador.
- 20 5. Catalisador de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, ou 4, caracterizado pelo fato de ser ainda composto de um componente de enxofre, onde a relação atômica de enxofre para rênio está entre 0,2:1 e 0,7:1 e o componente de rênio constitui entre 0,4 e 5% em massa do catalisador.
- 25 6. Processo para a produção de um catalisador de transalquilação, caracterizado pelo fato de ser composto da:
- a) formação do catalisador que é composto de um componente de mordenita, um componente de peneira molecular de MFI ácido tendo uma relação molar Si/Al₂ menor do que 80, um componente de rênio que constitui de 0,05 a 5% em massa do catalisador, e um aglutinante de dispersão de rênio;

b) a oxidação do catalisador formado em condições que incluem uma atmosfera de oxigênio, uma temperatura entre 370 °C e 650 °C, e um tempo entre 0,5 e 10h; e

5 c) a redução do catalisador oxidado em um gás redutor que é composto pelo menos de hidrogênio e um hidrocarboneto, em condições que incluem uma temperatura entre 100 °C e 650 °C.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de ser ainda composto de:

10 d) tratamento com vapor do componente de peneira molecular de MFI ácido, de preferência, a aplicação de vapor é feita durante a etapa de oxidação, onde o vapor está presente na atmosfera oxidante em uma quantidade entre 5 e 70% em volume;

15 e) a sulfetação do catalisador, de preferência, a sulfetação sendo feita durante a etapa de redução, onde o gás redutor é ainda composto de enxofre variando de 1 a 10.000 ppm-moles e um hidrocarboneto, em uma concentração pelo menos de 2% em moles; a temperatura da etapa de redução variando de 200 °C a 400 °C durante um tempo suficiente para a obtenção de um componente de enxofre do catalisador, onde a relação atômica entre o enxofre é o rênio varia de 0,2:1 a 0,7:1.

20 8. Processo para a produção de xileno, caracterizado pelo fato de ser constituído por: contato de uma corrente de alimentação constituída de um hidrocarboneto aromático tendo pelo menos 7 átomos de carbono com um catalisador nas condições de conversão aromática, incluindo a presença de hidrogênio, e a produção de uma corrente de produto tendo uma concentração
25 aumentada de xileno, onde o catalisador é composto de um componente de mordenita; um componente de peneira molecular de MFI ácido tendo uma relação molar Si/Al₂ menor do que 80; um componente de rênio variando de 0,05 a 5% em massa do catalisador; e um aglutinante de dispersão de rênio.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado

pelo fato de ser adicionalmente composto de enxofre, onde a relação atômica de enxofre para rênio está entre 0,2:1 e 0,7:1 e o componente de rênio está entre 0,4 e 5% em massa do catalisador.

5 10. Processo de acordo com as reivindicações 8 ou 9, caracterizado pelo fato da relação molar Si/Al₂ do componente de peneira molecular de MFI ácido ser menor do que 40; a relação molar Si/Al₂ do componente de mordenita ser menor do que 40; e o aglutinante ser composto de alumina.

10 11. Processo de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado pelo fato do componente de peneira molecular de MFI ácido ter uma acidez total pelo menos de 0,25, e a relação mássica entre o componente de peneira molecular de MFI ácido e o componente de mordenita estar entre 1:10 e 5:1.

15 12. Processo de acordo com as reivindicações 8 ou 9, caracterizado pelo fato do componente de mordenita constituir entre 20 e 80% em massa do catalisador; o componente de peneira molecular de MFI ácido constituir entre 10 e 70% em massa do catalisador; e o aglutinante constituir entre 1 e 40% em massa do catalisador.

20 13. Processo de acordo com as reivindicações 8 ou 9, caracterizado pelo fato da alimentação constituir tolueno e onde as condições de conversão aromática são as condições da desproporcionalização de tolueno; o processo é ainda composto de uma temperatura que varia de 200°C a 600 °C, uma relação molar entre hidrogênio e hidrocarboneto variando de 0,2 a 0,5, uma pressão entre 100 kPa e 6 MPa absoluto, e uma velocidade espacial horária ponderal (WHSV) variando de 0,2 horas⁻¹ a 20h⁻¹.

25 14. Processo de acordo com as reivindicações 8 ou 9, caracterizado pelo fato das condições de conversão aromática serem condições de transalquilação, o processo ser ainda composto de uma temperatura que varia de 100 °C a 540 °C, uma pressão que varia de 100 kPa

a 6 MPa absoluto, e uma velocidade espacial horária ponderal (WHSV) que varia de $0,1 \text{ h}^{-1}$ a 20 h^{-1} .

5 15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato da corrente de alimentação ter um ponto de ebulição final pelo menos de $210 \text{ }^\circ\text{C}$ e a corrente de produto ter um ponto de ebulição final pelo menos $10 \text{ }^\circ\text{C}$ inferior àquela da corrente de alimentação.

10 16. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato da corrente de alimentação ser constituída de aromáticos C_9+ ; aromáticos C_{10+} variando de 5 a 30% em massa da corrente total de alimentação; e pelo menos benzeno e tolueno; onde pelo menos 0,5% em massa do total de aromáticos C_9+ na corrente de alimentação são aromáticos policíclicos.

15 17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de pelo menos 20% em moles do total de aromáticos C_9+ na corrente de alimentação serem consumidos e pelo menos 70% em moles dos aromáticos C_9+ consumidos serem convertidos em aromáticos tendo um peso molecular menor.

RESUMO

“CATALISADOR DE TRANSALQUILAÇÃO, E, PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UM CATALISADOR DE TRANSALQUILAÇÃO E PARA A PRODUÇÃO DE XILENO”

5 Os catalisadores de transalquilação contendo rênio e um componente de peneira molecular composto de uma peneira molecular de MFI ácido tendo uma relação molar Si/Al₂ de menos de 80 e mordenita, produzem um produto de transalquilação com um baixo teor de compostos com ponto de ebulição equivalente ao benzeno. A invenção inclui realizações
10 de catalisador sulfetado e processos para a produção e utilização dos catalisadores.