



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

(11) PI 0512679-7 B1



(22) Data de Depósito: 08/06/2005

(45) Data da Concessão: 15/09/2015
(RPI 2332)

(54) Título: Sistema catalisador para isomerização de xilenos e processo para a preparação dos mesmos

(51) Int.Cl.: C07C5/27; C10G45/64

(30) Prioridade Unionista: 29/07/2004 US 10/902,322

(73) Titular(es): Exxonmobil Chemical Patents INC.

(72) Inventor(es): Brenda Anne Raich, Christine Nicole Elia, David Lawrence Stern, Gary David Mohr, Robert Andrew Crane, Teresa Ann Jurgens-Kowal

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"SISTEMA CATALISADOR PARA ISOMERIZAÇÃO DE XILENOS E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DOS MESMOS"**.

Campo da Invenção

[001] A presente invenção refere-se a um sistema catalisador que exibe alta atividade de saturação de etileno em associação com baixa saturação no anel aromático. A invenção também se refere a um processo para a isomerização de xilenos e conversão de etilbenzeno que usa o sistema catalisador.

Antecedentes da Invenção

[002] O para-xileno é um estoque de alimentação químico valioso, que pode ser derivado de misturas de C_8 aromáticos separados de tais matérias-primas como naftas de petróleo, particularmente reformatos, habitualmente por extração seletiva com solvente. As frações de C_8 aromáticos provenientes destas fontes variam muito amplamente em composição porém habitualmente compreenderão 10 a 32% em peso de etilbenzeno com o restante xilenos, sendo dividido entre aproximadamente 50% em peso do isômero meta e 25% em peso de cada um dos isômeros para e orto.

[003] Os produtos isômeros individuais podem ser separados das misturas que ocorrem naturalmente por métodos físicos apropriados. O etilbenzeno pode ser separado por destilação fracionada, embora esta seja uma operação onerosa. O orto-xileno pode ser separado por destilação fracionada e assim é produzido comercialmente. O para-xileno pode ser separado dos isômeros mistos por cristalização fracionada, adsorção seletiva (por exemplo, processo de Parex[®]) ou separação por membrana.

[004] Como o uso comercial de para-xileno tem aumentado, a combinação da separação física com a isomerização química dos outros isômeros de xileno para aumentar o rendimento do para-isômero

desejado tornou-se cada vez mais importante. No entanto, como o ponto de ebulição do etilbenzeno está muito próximo daqueles do para-xileno e do meta-xileno, a remoção completa de etilbenzeno da alimentação de C₈ aromáticos por destilação é impraticável. Portanto uma característica importante de qualquer processo comercial de isomerização de xilenos é a capacidade de converter etilbenzeno na alimentação a subprodutos úteis enquanto simultaneamente minimiza qualquer conversão de xilenos a outros compostos.

[005] Um processo de isomerização de xilenos bem-sucedido comercialmente está descrito na Patente U.S. N^o 4.899.011 em que uma alimentação de C₈ aromáticos, que teve esgotado o seu teor de para-xileno, é posta em contato com um sistema catalisador de dois componentes. O primeiro componente catalisador converte seletivamente o etilbenzeno por destilação para formar benzeno e etileno que é convertido a etano, ao passo que o segundo componente se isomeriza seletivamente a xilenos para aumentar o teor de para-xileno até um valor a ou em torno do valor de equilíbrio térmico. O primeiro componente catalisador compreende uma zeólita que tem um Índice de Restrição de desde 1 até 12, que tem um tempo de sorção de orto-xileno maior do que 50 minutos baseado em sua capacidade de sorber 30% da capacidade de equilíbrio de orto-xileno a 120°C e uma pressão parcial de orto-xileno de $0,64 \pm 0,11$ kPa ($4,5 \pm 0,8$ mm de mercúrio), ao passo que o segundo componente compreende uma zeólita com um Índice de Restrição de 1-12 que tem um tempo de sorção de orto-xileno menor do que 10 minutos sob as mesmas condições. Em uma modalidade preferida, o primeiro componente catalisador é ZSM-5 que tem um tamanho do cristal de pelo menos 1 micron e o segundo componente catalisador é ZSM-5 que tem um tamanho do cristal de 0,02 – 0,05 micron. Cada componente catalisador também contém um metal de hidrogenação.

[006] Um aperfeiçoamento em relação ao processo da Patente U.S. N^o 4.899.011 está descrito na Patente U.S. N^o 5.689.027 em que o primeiro componente catalisador no sistema de dois componentes é pré-seletivado por coqueificação ou mais preferivelmente por deposição de um revestimento na superfície de sílica, para aumentar o seu tempo de sorção de orto-xileno até mais do que 1200 minutos sob as mesmas condições de teste como citado na patente '011. Usando-se um tal sistema verifica-se que podem ser alcançadas altas taxas de conversão de etilbenzeno com perdas de xileno significativamente menores do que obtidas com o processo da patente '011. Novamente os componentes catalisadores empregados no processo da patente '027 incluem um metal de hidrogenação.

[007] Um método de produção de catalisadores zeólitas contendo metal nobre empregados nos processos da patente '011 e da patente '027 está descrito na Patente U.S. N^o Reexpedida N^o 31.919 e envolve a incorporação do metal nobre em forma catiônica com a zeólita depois da cristalização da zeólita, porém antes da formação final de partículas de catalisador e antes de qualquer calcinação ou tratamento com vapor d'água da zeólita. Quando o metal nobre for a platina, os Exemplos na patente '919 demonstram melhor conversão de etilbenzeno com perda de xileno relativamente baixa.

[008] Apesar de recentes avanços relatados acima, permanece uma necessidade contínua de se fornecer um catalisador para conversão de etilbenzeno / isomerização de xilenos que consiga perdas de xileno até mesmo menores. Desse modo, por exemplo, embora os catalisadores que contêm platina sejam eficazes para saturação de etileno, eles também catalisam a saturação do anel aromático. Além disso, a saturação do anel aromático é termodinamicamente melhorada a baixas temperaturas e isto tipicamente requer uma pré-sulfetação do catalisador ou uma operação a temperaturas elevadas, até mesmo se

esta última produza efeitos adversos sobre granulados finos do produto e/ou durações do ciclo.

Sumário da Invenção

[009] De acordo com a presente invenção, é fornecido um sistema catalisador que exhibe uma razão de saturação de etileno para saturação de anel aromático maior do que 3.500. O sistema catalisador compreende dois componentes. Cada componente compreende uma peneira molecular cristalina que tem um Índice de Restrição de desde aproximadamente 1 até aproximadamente 12 e uma quantidade eficaz de metal do Grupo VIII.

[0010] Preferencialmente, o sistema catalisador exhibe uma razão de saturação de etileno para saturação de anel aromático maior do que 10.000, mais preferivelmente maior do que 20.000 e até mesmo mais preferivelmente maior do que 25.000 e mais preferivelmente ainda maior do que 30.000.

[0011] Em uma outra modalidade, é fornecido um processo para a produção do sistema catalisador de dois componentes por incorporação de cátions de metal do Grupo VIII às peneiras moleculares por troca iônica competitiva. O processo é realizado por contato das peneiras moleculares com uma solução aquosa que contém cátions de metal sem ser para hidrogenação, por exemplo, cátions de amônio e cátions de metal do Grupo VIII, por exemplo, cátions de platina, sob condições eficazes para troca iônica dos cátions de metal do Grupo VIII para as peneiras moleculares. A razão molar de cátions de metal sem ser para hidrogenação para cátions de metal do Grupo VIII na solução aquosa está na faixa de desde aproximadamente 500 até aproximadamente 6000.

[0012] Em uma outra modalidade, a presente invenção fornece um processo para a isomerização de uma alimentação que contém etilbenzeno e xilenos. O processo é realizado por contato da alimentação

sob condições eficazes com um sistema catalisador que exibe uma razão de saturação de etileno para saturação de anel aromático maior do que 10.000, o dito processo compreendendo:

[0013] o contato da alimentação na presença de hidrogênio e sob condições de conversão de etilbenzeno com um primeiro componente que contém uma peneira molecular cristalina que tem um Índice de Restrição de desde aproximadamente 1 até aproximadamente 12 e uma quantidade eficaz de metal do Grupo VIII e

[0014] o contato do efluente esgotado de etilbenzeno da etapa (a) sob condições de conversão de xileno com uma peneira molecular cristalina que tem um Índice de Restrição de desde aproximadamente 1 até aproximadamente 12 e uma quantidade eficaz de metal do Grupo VIII.

Breve Descrição do Desenho

[0015] A Figura é um gráfico de conversão de etilbenzeno em por cento molar comparado graficamente a perda de anel aromático em por cento molar para os sistemas catalisadores do Exemplo 4.

Descrição Detalhada da Invenção

[0016] Como usado neste caso, a razão de saturação de etileno para saturação de anel aromático para o sistema catalisador é determinada pela fórmula a seguir:

[0017] Razão em peso de etano para etileno

[0018] Por cento em mol de perda de anel de xilenos

[0019] Os valores apresentados na fórmula acima são determinados à temperatura de 343°C (650°F), uma velocidade espacial horária em peso de 10 h⁻¹, uma razão molar de hidrogênio/hidrocarboneto de 1 e uma pressão de 1653 kPa-a (225 psig) de pressão total. A alimentação usada é uma alimentação de C₈ aromáticos que consiste em 13,0% em peso de etilbenzeno, 1,0% em peso de para-xileno, 67,0% em peso de meta-xileno e 19,0% em peso de orto-xileno.

Estoque de alimentação

[0020] Em geral, a mistura de C_8 aromáticos que contém etilbenzeno e xileno pode ser usada como alimentação para o processo desta invenção. Geralmente, uma tal mistura terá tipicamente um teor de etilbenzeno na faixa apropriada de 5 até 60% em peso, um teor de orto-xileno na faixa apropriada de 0 a 35% em peso, um teor de meta-xileno na faixa apropriada de 20 até 95% em peso e uma faixa de para-xileno de desde aproximadamente 0 até 15% em peso. A alimentação além da mistura de C_8 aromáticos acima pode conter hidrocarbonetos não-aromáticos, isto é, naftenos e parafinas, em uma quantidade de até aproximadamente 30% em peso. Em uma modalidade preferida, a invenção fornece meios para o processamento de uma mistura de C_8 aromáticos tal como aquela derivada da reforma catalítica de uma nafta de petróleo a uma mistura de reduzido teor de etilbenzeno e maior teor de para-xileno. A invenção é particularmente eficaz no tratamento de uma mistura com insuficiente para-xileno de C_8 aromáticos para aumentar a concentração de para-xileno de até aproximadamente o nível de equilíbrio térmico.

[0021] O processo da presente invenção é especialmente adequado para a isomerização de correntes de C_8 aromáticos que contêm aproximadamente 2 até 60% em peso de etilbenzeno, por exemplo, aproximadamente 4 até 20% em peso de etilbenzeno. Esta faixa abrange a faixa de concentrações de etilbenzeno de correntes que são derivadas de um reformador e de uma unidade de pirólise de gasolina. O presente catalisador pode ter alta atividade para craqueamento de parafinas normais e ramificadas do tipo presente em correntes de C_8 aromáticos não extraídas.

[0022] Sistema Catalisador

[0023] O sistema catalisador compreende um primeiro componente que tem uma função principal de converter o etilbenzeno, tal como

por desetilação seletiva do etilbenzeno na corrente de alimentação e converter o etileno produzido pela desetilação a etano e um segundo componente para a isomerização seletiva de xilenos na alimentação. O primeiro componente catalisador compreende uma peneira molecular cristalina que tem um Índice de Restrição de desde aproximadamente 1 até aproximadamente 12 e uma quantidade eficaz de metal do Grupo VIII. O primeiro componente irá habitualmente também efetuar alguma isomerização dos xilenos na alimentação. O segundo componente compreende uma peneira molecular cristalina que tem um Índice de Restrição de desde aproximadamente 1 até aproximadamente 12 e uma quantidade eficaz de metal do Grupo VIII.

[0024] O primeiro componente do sistema catalisador está habitualmente a montante em relação ao segundo componente que é eficaz para isomerizar os componentes de xileno da alimentação de C_8 aromáticos. Nesta modalidade, o primeiro componente é empregado em um volume suficiente para se conseguir o nível desejado de conversão de etilbenzeno, geralmente maior do que 5 por cento, por exemplo, maior do que 10 por cento, por exemplo, maior do que 25 por cento, por exemplo, maior do que 50 por cento, por exemplo, maior do que 55 por cento, por exemplo, maior do que 60 por cento, por exemplo, maior do que 75 por cento, por exemplo, maior do que 80 por cento do volume do sistema catalisador total.

[0025] Exemplos de peneiras moleculares que podem ser usadas nos primeiros e nos segundos componentes incluem peneiras moleculares de poro grande e peneiras moleculares de tamanho de poro intermediário. Estas peneiras moleculares estão descritas em "Atlas of Zeolite Framework Types", eds. Ch. Baerlocher, W. H. Meier e D. H. Olson, Elsevier, Quinta Edição, 2001. As peneiras moleculares de poro grande geralmente têm um poro maior do que aproximadamente 7 Å. Exemplos de peneiras moleculares de poro grande adequadas incluem

os tipos de estrutura AEL, MOR e *BEA. Exemplos de peneiras moleculares de poro grande específicas incluem Beta e mordenita. As peneiras moleculares de tamanho de poro intermediário geralmente têm um tamanho de poro de desde aproximadamente 5 Å até aproximadamente 7 Å. Exemplos de peneiras moleculares de tamanho de poro intermediário adequadas incluem aquelas que têm tipos de estrutura AEL, MFI, MEL, MTW, MWW, TON, MTT, FER e MFS (IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature). As peneiras moleculares preferidas são formas de aluminossilicato que têm uma razão molar de sílica para alumina de pelo menos 12. Exemplos de peneiras moleculares de tamanho de poro intermediário específicas incluem a família de peneiras moleculares SAPO-11, MCM-22 por exemplo, MCM-22, MCM-49 e MCM-56, ZSM-5, ZSM-11 ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-34, ZSM-35, ZSM-48 e ZSM-57.

[0026] A peneira molecular de cada um dos primeiro e segundo componentes está associada com um metal do Grupo VIII. Os metais do Grupo VIII incluem platina, paládio, irídio, rutênio, ródio, ósmio, níquel, cobalto e ferro. O metal do Grupo VIII associado com as peneiras moleculares será habitualmente um metal nobre. Os metais nobres são platina, paládio, irídio, rutênio, ródio, ósmio. Preferencialmente, a platina está associada com as peneiras moleculares. A referência ao metal ou aos metais do Grupo VIII pretende abranger tal metal ou metais do estado elementar (isto é, de valência zero) ou em alguma outra forma cataliticamente ativa tal como um óxido, um sulfeto, um halogeneto, um carboxilato e similares. Deve ser considerado que o metal do Grupo VIII não está necessariamente presente no componente na forma de metal livre (isto é, de valência zero), mas também pode estar presente como um composto, tais como um óxido, um hidróxido ou um sulfeto, do metal. O metal do Grupo VIII está de preferência em um estado de valência reduzido, por exemplo, quando este componente

estiver na forma de um óxido ou de um hidróxido. O estado de valência reduzido do metal do Grupo VIII pode ser atingido, in situ, durante o período de tempo de uma reação, quando um agente redutor, tal como hidrogênio, for incluído na alimentação para a reação.

[0027] O metal do Grupo VIII será habitualmente incorporado ao primeiro e ao segundo componentes por troca iônica competitiva. A troca iônica competitiva atinge boa distribuição axial do metal do Grupo VIII na peneira molecular.

[0028] Embora a invenção não pretenda estar limitada a qualquer teoria de operação, acredita-se que as vantagens de alta atividade de saturação de etileno em associação com baixa saturação de aromáticos no anel do sistema catalisador sejam obtidas porque a maior parte das partículas de metal do Grupo VIII estão finamente dispersas dentro dos poros da peneira molecular. Quando as partículas de metal do Grupo VIII estiverem dentro dos poros da peneira molecular, não pode ocorrer saturação de aromáticos porque a seletividade do estado de transição, isto é, o estado de transição da reação de aromáticos saturados é demasiadamente grande para se formar dentro dos poros da peneira molecular. Ainda mais, acredita-se que a alta dispersão das partículas de metal do Grupo VIII evita que os aromáticos estejam em contato com mais do que um átomo de metal do Grupo VIII. Sem levar em conta a teoria proposta o processo tem as propriedades aperfeiçoadas ali descritas.

[0029] A troca iônica competitiva envolve a utilização de cátions de metal não-hidrogenante para competir com os cátions de metal do Grupo VIII para cátions intercambiáveis na peneira molecular. A troca iônica competitiva pode ser realizada por contato das peneiras moleculares do primeiro e do segundo componente com uma solução aquosa de carga que contém quantidades predeterminadas de cátions de metal do Grupo VIII, por exemplo, cátions de platina e quantidades prede-

terminadas de cátions de metal não-hidrogenante, cátions de amônio.

[0030] A razão de cátions de metal não-hidrogenante para cátions de metal do Grupo VIII na solução de carga variará em alguns fatores inclusive o pH da solução de carga, a atividade inerente do componente e a quantidade de metal do Grupo VIII a ser associada com a peneira molecular. A solução de carga é habitualmente formulada tal que ela tenha uma razão molar de cátions de metal não-hidrogenante para cátions de metal do Grupo VIII na faixa de desde aproximadamente 500 até 6000. Preferencialmente, a razão molar de cátions de metal não-hidrogenante para cátions de metal do Grupo VIII está na faixa de desde aproximadamente 700 até 2000. Mais preferivelmente, a razão molar de cátions de metal não-hidrogenante para cátions de metal do Grupo VIII está na faixa de desde aproximadamente 900 até 1100. A quantidade de cátions de metal não-hidrogenante e de cátions do Grupo VIII presentes depende da quantidade desejada do metal do Grupo VIII a estar contida no catalisador acabado.

[0031] Habitualmente o pH da solução de carga é mantido entre 4 e 10. Quando a peneira molecular do componente de leito de topo (componente eficaz para a conversão de etilbenzeno) for tornada seletiva com sílica, o pH da solução aquosa de carga é habitualmente mantido a um pH não maior do que 7, de preferência na faixa de desde aproximadamente 6,5 até não maior do que 7. O ajuste do pH da solução de carga durante o processo de carregamento é habitualmente realizado usando-se uma solução aquosa que contém hidróxido de amônio.

[0032] Exemplos de cátions de metal do Grupo VIII para a solução de carga incluem ácido cloroplátinico, cloreto de platina e complexos de tetraaminaplatina e de tetraaminapaládio, tais como nitrato de tetraaminaplatina (II) e cloreto de tetraaminapaládio (III). Exemplos de cátions de metal não-hidrogenante adequados para a solução de car-

ga incluem halogenetos ou nitrato de amônio. Depois da incorporação do metal, o catalisador é habitualmente enxaguado com água, seco e calcinado.

[0033] Exemplos de cátions de metal não-hidrogenante para a solução de carga incluem cátions de amônio.

[0034] A quantidade de metal do Grupo VIII presente no primeiro e no segundo componente catalisadores pode variar, por exemplo, de desde 0,001 até aproximadamente 10% em peso baseado no peso do componente catalisador.

[0035] Em relação ao primeiro componente catalisador, o metal do Grupo VIII estará de preferência presente em uma quantidade na faixa de desde aproximadamente 0,001 até aproximadamente 0,05% em peso e, mais preferivelmente, desde aproximadamente 0,01 até aproximadamente 0,04 % em peso, embora isto, evidentemente, variará com a natureza do metal. Quando o metal do Grupo VIII for platina, a quantidade de metal do Grupo VII presente no primeiro componente catalisador está, de preferência, em torno de 0,03 % em peso do componente catalisador global.

[0036] Em relação ao segundo componente catalisador, o metal do Grupo VIII estará de preferência presente em uma quantidade na faixa de desde aproximadamente 0,001 até aproximadamente 0,03 % em peso, por exemplo, de desde aproximadamente 0,0075 até aproximadamente 0,02 % em peso, embora isto variará, evidentemente com a natureza do componente. Quando o metal do Grupo VIII for a platina, a quantidade presente no segundo componente catalisador é de preferência aproximadamente 0,01 % em peso do componente catalisador global.

[0037] Na prática do processo da invenção, pode ser desejável formar um ou ambos dos primeiro e segundo componentes catalisadores com um outro material resistente à temperatura e a outras condi-

ções do processo. Tais materiais de matriz incluem materiais de óxido inorgânico tais como argilas, sílica e/ou óxidos de metal. Os óxidos de metal podem ser aqueles que ocorrem naturalmente ou na forma de precipitados gelatinosos que incluem misturas de sílica e de óxidos de metal. As argilas que ocorrem naturalmente que podem formar compósitos com a peneira molecular incluem aquelas das famílias da montmorilonita e do caulim, cujas famílias incluem as subbentonitas e os caulins comumente conhecidos como argilas de Dixie, McNamee, Geórgia e Flórida ou outras em que o constituinte mineral principal é a haloisita, a caulinita, a diquita, a nacrita ou a anauxita. Tais argilas podem ser usadas no estado bruto como minerado originalmente ou inicialmente sujeitas à calcinação, tratamento ácido ou modificação química.

[0038] Além dos materiais anteriores, as peneiras moleculares empregadas neste caso podem formar compósitos com um material poroso da matriz, tais como alumina, sílica-alumina, sílica-magnésia, sílica-zircônia, sílica-tória, sílica-berília, sílica-titânia, assim como compostos ternários tais como sílica-alumina-tória, sílica-alumina-zircônia, sílica-alumina-magnésia e sílica-magnésia-zircônia. Também pode ser usada também uma mistura destes componentes. Além disso, a peneira molecular pode formar compósito com um material de matriz zeolítica usando-se o método descrito na Patente U.S. Nº 6.198.013, cujo teor completo está aqui incorporado como referência. Preferencialmente, o aglutinante é a sílica.

[0039] As proporções relativas de componente peneira molecular e de matriz de óxido inorgânico na base anidra podem variar amplamente com o teor da peneira molecular na faixa de entre aproximadamente 1 até aproximadamente 99 % em peso e mais habitualmente na faixa de aproximadamente 10 até aproximadamente 80% em peso de compósito seco.

[0040] O primeiro e o segundo componentes do sistema catalisador da invenção irão habitualmente diferir um do outro sob alguns aspectos significativos que garantem que o primeiro componente seletivamente desetila o etilbenzeno na corrente de alimentação a benzeno enquanto que o segundo componente seletivamente isomeriza os xilenos na alimentação. Estas características diferentes são discutidas a seguir.

[0041] Por exemplo, cada um dos componentes do sistema catalisador da invenção irá normalmente exibir propriedades de difusão do xileno mutuamente exclusivas. Estas propriedades podem ser identificadas anotando-se o período de tempo (em minutos) necessárias para sorver 30% da capacidade de equilíbrio de orto-xileno a 120°C e uma pressão parcial de orto-xileno de $0,64 \pm 0,11$ kPa ($4,5 \pm 0,8$ mm de mercúrio), um teste descrito nas Patentes U.S. N^{os} 4.117.026; 4.159.282 e Re. 31.782. A capacidade de equilíbrio de orto-xileno é definida como maior do que 1 grama de xileno (s) por 100 gramas de peneira molecular. No sistema catalisador da invenção, o primeiro componente catalisador eficaz para a conversão de etilbenzeno de preferência tem um tempo de sorção de orto-xileno (em minutos) em excesso de aproximadamente 50 e de preferência maior do que aproximadamente 1200, porém menos do que 10.000 minutos, ao passo que por outro lado, o segundo componente de isomerização de preferência tem um tempo de sorção de orto-xileno menor do que aproximadamente 50 minutos e de preferência menor do que aproximadamente 10 minutos.

Componente para Conversão de Etilbenzeno

[0042] O componente para conversão de etilbenzeno de preferência tem um período de tempo de sorção de orto-xileno em excesso de aproximadamente 50 minutos e de preferência mais do que aproximadamente 1200, porém menos do que 10.000, minutos. As proprieda-

des desejadas de difusão de xileno podem ser conseguidas de algumas maneiras. Para os períodos de tempo de difusão de orto-xileno a ou próximo ao valor mínimo de 50 minutos, a seleção de uma grande forma de cristal da peneira molecular usada no catalisador, isto é, que tem um tamanho médio de cristal em excesso de 1 micron, pode ser suficiente. No entanto, para se conseguir maiores valores de difusividade, pode ser desejável tornar seletivo o primeiro componente por deposição sobre a superfície de partículas de catalisador de uma camada de coque e/ou de um óxido, tal como sílica, que é inerte sob as condições do processo experimentadas em uso. Quando as partículas de componente forem tornadas seletivas, podem ser usadas no primeiro componente peneiras moleculares tanto de grande tamanho do cristal como de médio tamanho do cristal.

[0043] A peneira molecular do primeiro componente de preferência tem uma atividade ácida mais alta do que a peneira molecular do segundo catalisador. Preferivelmente, a peneira molecular do primeiro componente catalisador de preferência tem um valor alfa que é pelo menos o dobro do valor alfa como o segundo componente. O segundo componente habitualmente tem um valor alfa de pelo menos 30. Um procedimento para a medida do valor alfa descrito na Patente U.S. N^o 3.354.078; no Journal of Catalysis, Vol. 4, p. 527 (1965); Vol. 6, p. 278 (1966) e Vol. 61, p. 395 (1980), cada um aqui incorporado como referência como aquele relatório descritivo. As condições experimentais do teste usado neste caso incluem uma temperatura constante de 538 °C e uma vazão variável como descrito em detalhe no Journal of Catalysis, Vol. 61, p. 395. Os valores de alfa mais altos correspondem a um catalisador de craqueamento mais ativo.

[0044] Preferencialmente o primeiro componente não é tratado com vapor d'água. Quando for usado tratamento com vapor d'água para diminuir o valor alfa do primeiro componente até os valores des-

critos acima, o tratamento com vapor d'água é tipicamente conseguido por aquecimento do primeiro componente até uma temperatura de desde aproximadamente 100 °C até aproximadamente 600 °C, por exemplo, desde aproximadamente 175 °C até aproximadamente 325 °C, em uma atmosfera que contém desde aproximadamente 1 % até aproximadamente 100% de vapor d'água, por exemplo, desde aproximadamente 50% até aproximadamente 100% de vapor d'água, a uma pressão de desde aproximadamente 69 Pa-a até aproximadamente 345 kPa-a (0,01 psia até aproximadamente 50 psia), durante um período de tempo de desde aproximadamente 0,1 até aproximadamente vinte e quatro horas, por exemplo, desde aproximadamente três até aproximadamente seis horas.

[0045] Quando o primeiro componente precisar ser tornado seletivo com sílica, isto é convenientemente conseguido sujeitando-se o catalisador a um ou mais tratamentos com um composto de organossilício em um veículo líquido, cada tratamento sendo seguido por calcinação do material tratado em uma atmosfera que contém oxigênio, por exemplo, ar. Um tal processo de tornar seletivo de forma múltipla é descrito na Patente U.S. N^o 5.476.823, cujo inteiro conteúdo está aqui incorporado como referência. Preferencialmente, o primeiro componente é sujeito a dois a quatro tratamentos com sílica para tornar-se seletivo. Quando o catalisador precisar ser seletivado com sílica incluir um aglutinante, é preferível empregar-se um aglutinante não ácido, tal como sílica.

[0046] O composto de organossilício, que é usado para tornar seletivo o primeiro componente catalisador pode, por exemplo, ser um silicone, um siloxano, um silano ou mistura dos mesmos. Estes compostos de organossilício podem ter pelo menos 2 átomos de silício por molécula. Estes compostos de organossilício podem ser sólidos em forma pura, contanto que eles sejam solúveis ou então conversíveis à

forma líquida pela combinação com o meio veículo líquido. O peso molecular do composto de silicone, de siloxano ou de silano empregado como um agente para tornar seletivo previamente pode estar entre aproximadamente 80 e aproximadamente 20.000 e de preferência dentro da faixa aproximada de 150 até 10.000. Os compostos representativos de pré-seletivação incluem dimetil silicone, dietil silicone, fenilmetil silicone, metil hidrogênio silicone, etil hidrogênio silicone, fenil hidrogênio silicone, metiletil silicone, fenil etil silicone, difenil silicone, metiltrifluoropropil silicone, etiltrifluoropropil silicone, polidimetil silicone, tetraclorofenilmetil silicone, tetraclorofeniletil silicone, tetraclorofenil hidrogênio silicone, tetraclorofenilfenil silicone, metilvinil silicone e etilvinil silicone. O silicone que torna previamente seletivo, o composto de siloxano ou o composto de silano não precisa ser linear, porém pode ser cíclico, por exemplo, hexametil ciclo trissiloxano, octametil ciclo tetrassiloxano, hexafenil ciclo trissiloxano e octafenil ciclo tetrassiloxano. Misturas destes compostos também podem ser usadas como agentes que tornam seletivo previamente, como podem os silicones com outros grupos funcionais.

[0047] Preferencialmente, o diâmetro cinético do composto de organossilício, que é usado para previamente tornar a peneira molecular seletiva, é maior do que o diâmetro do poro da peneira molecular, para evitar a entrada do composto de organossilício nos poros da peneira molecular e qualquer redução concomitante na atividade interna da peneira molecular.

[0048] Os agentes que tornam seletivo previamente com organossilício preferidos, particularmente quando o agente que torna seletivo previamente for dissolvido em um veículo orgânico ou emulsificado em um veículo aquoso, incluem dimetil fenil metil polissiloxano (por exemplo, Dow-550) e fenilmetil polissiloxano (por exemplo, Dow-710). Dow-550 e Dow-710 são disponíveis da Dow Chemical Co., Midland, Michi-

gan.

[0049] Preferivelmente, o veículo líquido para o composto de organos-silício é um composto orgânico, tal como um hidrocarboneto linear, ramificado ou cíclico que tem cinco ou mais, especialmente 7 ou mais, átomos de carbono por molécula, por exemplo, um alcano, tais como heptano, octano, nonano ou undecano. O ponto de ebulição do composto orgânico por exemplo, alcano, pode ser maior do que aproximadamente 70°C. Misturas de compostos orgânicos de baixa volatilidade, tais como óleo de reciclagem de hidrocraqueador, podem ser empregadas como veículos. Os veículos orgânicos particularmente preferidos são decano e dodecano.

[0050] Depois de cada impregnação com o composto de organos-silício, o catalisador é calcinado a uma taxa de desde aproximadamente 0,2°C/minuto até aproximadamente 5°C/minuto a uma temperatura maior do que 200°C, porém abaixo da temperatura à qual a cristalinidade da peneira molecular é afetada adversamente. Esta temperatura de calcinação estará geralmente abaixo de 600°C e de preferência está dentro da faixa aproximada de 350 até 550°C. A duração de calcinação à temperatura de calcinação pode ser de 1 a 24 horas, por exemplo, de 2 a 6 horas. Preferivelmente, o catalisador é exposto a três sequências que o tornam seletivo.

[0051] Além de, ou em lugar de se tornar seletivo com sílica, o primeiro componente catalisador pode se tornar seletivo com coque. Tornar-se seletivo com coque opcional tipicamente envolve o contato do catalisador com um composto orgânico que pode ser decomposto termicamente a uma temperatura elevada em excesso da temperatura de decomposição do dito composto porém abaixo da temperatura à qual a cristalinidade da peneira molecular é afetada adversamente. Esta temperatura de contato pode ser, por exemplo, menor do que aproximadamente 650°C. Os materiais orgânicos que podem ser usa-

dos para este processo de se tornar seletivo com coque, abrangem uma ampla variedade de compostos inclusive para fins de exemplo, hidrocarbonetos, tais como parafinas, cicloparafinas, olefinas, cicloolefinas e aromáticos; compostos orgânicos que contêm oxigênio, tais como álcoois, aldeídos, éteres, cetonas e fenóis e heterocíclicos, tais como furanos, tiofenos, pirróis e piridinas. Uma co-alimentação de hidrogênio pode ser usada para impedir a excessiva formação de coque. Outros detalhes referentes a técnicas de tornar-se seletivo com coque são fornecidas na Patente U.S. N^o 4.117.026. Pela utilização de uma combinação de tornar-se seletivo com sílica seguida por tornar-se seletivo com coque, o número de tratamentos de impregnação de organossilício requerido para atingir uma difusividade de xileno em particular pode ser reduzido.

Componente de Isomerização

[0052] O segundo componente do sistema catalisador é eficaz para isomerizar os xilenos da alimentação que contém C₈ aromáticos. O segundo componente de preferência tem um tempo de sorção de orto-xileno menor do que aproximadamente 50 minutos e de preferência menor do que aproximadamente 10 minutos. Isto é tipicamente conseguido usando-se uma peneira molecular de pequeno tamanho de cristal de 0,02 - 0,05 micron, neste componente. A peneira molecular do segundo componente do sistema catalisador terá tipicamente um valor de alfa de pelo menos aproximadamente 30.

[0053] Preferivelmente, a segunda peneira molecular foi tratada com vapor d'água para conseguir o valor de alfa desejado para incorporação do metal do Grupo VIII com a peneira molecular.

Condições do Processo

[0054] As condições usadas no processo da invenção não são estreitamente definidas, porém geralmente incluirão uma temperatura de desde aproximadamente 204 até aproximadamente 540 °C (400 até

1.000°F), uma pressão de desde aproximadamente 100 até aproximadamente 7000 kPa-a (0 a 1.000 psig), uma velocidade espacial horária em peso (WHSV) entre aproximadamente 0,1 e aproximadamente 200 h⁻¹ e uma razão molar de hidrogênio, H₂, para hidrocarboneto HC, de entre aproximadamente 0,2 e aproximadamente 10. preferivelmente, as condições incluem uma temperatura de desde aproximadamente 343 até aproximadamente 413 °C (650 até 775°F), uma pressão de desde aproximadamente 445 até aproximadamente 2860 kPa-a (50 a 400 psig), uma WHSV de entre aproximadamente 3 e aproximadamente 50 h⁻¹ e uma razão molar de H₂ para HC de entre aproximadamente 0,7 e aproximadamente 3.

[0055] Em geral, o processo da invenção é realizado em um reator de leito fixo que contém o sistema catalisador descrito acima. Em uma modalidade preferida, os primeiro e segundo componentes do sistema catalisador estão em leitos seqüenciais em um único reator. Isto é, o componente do sistema catalisador usado no processo da invenção, que é eficaz para conversão de etilbenzeno, forma um primeiro leito, enquanto que o outro componente do sistema catalisador, que é eficaz para a isomerização do xileno, forma um segundo leito a jusante do primeiro leito. A alimentação é de preferência em cascata do primeiro para o segundo leito sem atrapalhar a separação dos gases leves. Como uma alternativa, os primeiro e segundo leitos podiam estar dispostos em reatores separados, que, se desejado, podiam ser operados em diferentes condições do processo. Leitos de catalisador adicionais podem ser providenciados antes ou depois do primeiro e do segundo componente de catalisador da invenção.

[0056] Depois do processo de conversão, o produto de isomerização pode ser tratado para isolar o para-xileno e/ou outro (s) xileno (s) desejável (veis). Desse modo, por exemplo, o produto bruto isomerizado pode ser alimentado para uma variedade de unidades de recupe-

ração de para-xileno, tais como um cristalizador, uma unidade de separação de membrana ou uma unidade de adsorção seletiva e assim o para-xileno pode ser isolado e recuperado. O isomerizado residual pode ser extraído de produtos mais leves do que C_8 . Os produtos mais pesados do que C_8 no isomerizado residual podem ser ainda processados ou podem ser fracionados. As frações de C_8 das quais o para-xileno foi removido podem ser recicladas para o isomerizador.

[0057] Um resultado do processo desta invenção é converter os componentes de xileno mistos da alimentação que contém para-xileno em uma quantidade menor do que aquela no equilíbrio térmico até uma extensão tal que o produto proveniente do isomerizador contenha para-xileno em uma quantidade que pelo menos se aproxima de um equilíbrio térmico.

[0058] Um outro resultado do processo desta invenção é a conversão de uma alta proporção do etilbenzeno contido na alimentação mista de xileno com perda mínima de xileno. Por exemplo, os níveis de conversão de etilbenzeno maiores do que 50% em peso podem ser realizados a níveis de perda de xileno menores do que 2 % em peso.

[0059] Os Exemplos a seguir ilustram a invenção.

Exemplo 1 (Comparativo)

[0060] Uma avaliação para se estimar a saturação de etileno versus saturação do anel aromático foi realizada usando-se um sistema catalisador com dois componentes. O sistema catalisador continha 40% em peso de componente de topo do leito e 60% em peso de componente de fundo do leito. Platina foi incorporada ao componente de topo do leito por impregnação de umidade incipiente e platina foi incorporada ao componente de fundo do leito durante a moagem.

[0061] O componente de topo do leito para o sistema catalisador de dois componentes foi formado partindo de ZSM-5 que tem um tamanho médio de cristal. A ZSM-5 foi compositada com um aglutinante

de sílica em uma proporção em peso de 65% em peso de ZSM-5 e 35% em peso de aglutinante de sílica. A ZSM-5 ligada à sílica foi extrusada em partículas cilíndricas de 0,16 cm (1/16 de polegada) de diâmetro, usando-se meios convencionais e foi então sujeita a uma múltipla sequência para tornar-se seletivo com sílica que envolve quatro tratamentos de impregnação sucessivos com 7,8 % em peso de dimetilfenilmetil polissiloxano em decano. Depois de cada impregnação, o solvente foi extraído e o catalisador foi calcinado em N₂ e então em ar a 538 °C. A platina foi então incorporada no catalisador seletivado por impregnação de umidade incipiente com nitrato de tetraamina platina (II), seguida por secagem e calcinação ao ar. O catalisador foi então tratado com vapor d'água até um valor de alfa de 158. O catalisador resultante continha 0,1 % em peso de platina.

[0062] O componente de fundo do leito foi formado partindo de ZSM-5 que tem um pequeno tamanho de cristal. A ZSM-5 foi composta com um aglutinante de alumina em uma proporção em peso de 50 por cento de ZSM-5 e 50 por cento de aglutinante de alumina. A ZSM-5 ligada à alumina foi extrusada em partículas cilíndricas de 0,16 cm (1/16 de polegada) de diâmetro, usando-se meios convencionais, com 0,1 % em peso de platina, como cloreto de tetraamina platina sendo adicionado durante a moagem da ZSM-5 e do material aglutinante de alumina. A moagem foi realizada usando-se as técnicas descritas na Patente U.S. N^o Reexpedida N^o 31.919. O extrusado foi então seco e calcinado no ar. O catalisador foi então tratado com vapor d'água até um valor de alfa de 18. O componente de fundo do leito continha 0,1 % em peso de platina.

[0063] O sistema catalisador de dois componentes foi avaliado na conversão de etilbenzeno em uma microunidade a 429°C (805°F), 10h⁻¹ WHSV, 1:1 H₂ : HC e 1653 kPa-a (225 psig) de pressão total.

[0064] A alimentação usada na avaliação era uma alimentação de

C₈ aromáticos composta de 0,7 % em peso de não-aromáticos, 0,6 % em peso de tolueno, 18,7 % em peso de etilbenzeno, 0,6 % em peso de para-xileno, 61,7 % em peso de meta xileno, 16,7 % em peso de orto xileno, 1 % em peso de espécies aromáticas de nove carbonos e mais. O catalisador foi pré-sulfetado a 399 °C (750°F) e 1825 kPa-a (250 psig) usando-se 2 equivalentes de enxofre por mol de platina então regredindo lentamente a 429 °C (805°F), 10^{-h} WHSV, 0,9:1 H₂:HC e 1384 kPa-a (186 psig) de pressão total durante onze dias. Os resultados estão relatados a seguir na Tabela I.

Tabela I

Conversão de etilbenzeno (% em peso)	78,6
Perda de Anel Aromático (% em mol)	0,35
Razão de Etano : Etileno (% em peso / % em peso)	1155
Saturação de Etano : Saturação de Anel Aromático	3300

Exemplo 2 (Comparativo)

[0065] Um sistema catalisador com dois componentes foi avaliado para saturação de etileno versus saturação de anel aromático. O sistema catalisador de dois componentes continha 30% em peso de componente de topo do leito e 70% em peso de componente de fundo do leito. A platina foi incorporada ao componente de topo do leito por troca iônica e a platina foi incorporada ao componente de fundo do leito por troca iônica.

[0066] O componente de topo do leito foi preparado da mesma maneira que o componente de topo do leito do Exemplo 1, exceto que o catalisador foi exposto a três sequências para tornar-se seletivo, tinha um valor de alfa de 500 e a platina foi carregada para o catalisador seletivado por troca iônica. The troca iônica foi realizada por dissolução do nitrato de tetraaminaplatina (II) (0,030 grama de platina) em 500 ml de água e então aquecimento da solução até 80 °C (176°F). A seguir, 100 gramas do catalisador seletivado com silício foram imersos

na solução. A solução foi circulada durante 8 horas. O catalisador foi removido da solução, enxaguado com água destilada, seco a 121 °C (250°F) e calcinado em ar a 354 °C (660°F) durante 1 hora. O componente de topo do leito continha 0,03 % em peso de platina e tinha um valor de alfa de 500.

[0067] O componente de fundo do leito foi preparado por formação de um extrusado que contém 80% em peso de ZSM-5 e 20% em peso de aglutinante de sílica que tinha sido tratado com vapor d'água até um valor de alfa de 108. A seguir, nitrato de tetraaminaplatina (II) (0,02 grama de platina) foi dissolvido em 600 ml de água e o pH da solução foi ajustado até entre 8 e 9 usando-se uma solução que contém 10% em peso de hidróxido de amônio. A solução que contém platina foi circulada sobre o catalisador durante 3 horas. O pH da solução foi mantido durante a carga dentro de 8 a 9 usando-se uma solução que contém 10% em peso de hidróxido de amônio. O catalisador foi removido da solução, enxaguado com água destilada, seco a 121°C (250°F) e calcinado ao ar a 349 °C (660°F) durante 3 horas. O componente de fundo do leito continha 0,01 % em peso de platina e tinha um valor de alfa de 108.

[0068] O sistema catalisador de dois componentes foi avaliado na conversão do etilbenzeno em uma microunidade a 376 °C (709°F), 10^{-1} de WHSV, 1:1 H₂:HC e 1653 kPa-a (225 psig) de pressão total.

[0069] A alimentação usada na avaliação era uma alimentação de C₈ aromáticos composta de 0,6 % em peso de não aromáticos, 1,4 % em peso de tolueno, 14,7 % em peso de etilbenzeno, 1,3 % em peso de para-xileno, 62,8 % em peso de meta-xileno, 18,8 % em peso de orto-xileno, 0,4 % em peso de espécies aromáticas de nove carbonos e mais. O catalisador foi pré-sulfetado a 357 °C (675°F) e 1653 kPa-a (225 psig) usando-se 20 equivalentes de enxofre por mol de platina então regredindo lentamente a 399 °C (750°F), 10^{-h} WHSV, 0,6:1

H₂:HC e 1466 kPa-a (198 psig) de pressão total durante seis dias. Os resultados estão relatados a seguir na Tabela II.

Tabela II

Conversão de etilbenzeno (% em peso)	74,6
Perda de Anel Aromático (% e mol)	0,36
Razão de Etano : Etileno (% em peso / % em peso)	1547
Saturação de Etano : Saturação de Anel Aromático	4300

Exemplo 3

[0070] Um sistema catalisador de dois componentes foi avaliado para saturação de etileno versus saturação de anel aromático. O sistema catalisador de dois componentes continha 30% em peso de componente de topo do leito (primeiro) e 70% em peso de componente de fundo do leito (segundo). A platina foi incorporada tanto ao componente de topo do leito quanto ao componente de fundo do leito por troca iônica competitiva.

[0071] O componente de topo do leito foi preparado da mesma maneira que o componente de topo do leito do Exemplo 2, exceto que a platina foi carregada ao catalisador seletivado por troca iônica competitiva. A quantidade de platina incorporada ao catalisador foi de 0,03 % em peso. A troca iônica competitiva foi realizada primeiro carregando 250 gramas do componente de topo do leito para uma coluna de 300 ml. O catalisador foi umidificado por passagem de ar úmido através da coluna. A seguir, uma solução contendo nitrato de amônio 0,05 N foi circulada através da coluna e o pH da solução foi ajustado até entre 6,5 a 7,0 usando-se uma solução que contém 10% em peso de hidróxido de amônio. Uma solução de nitrato de tetraaminaplatina (II) (0,075 gramas de platina dissolvidos em 250 ml de água destilada) foi adicionada ao reservatório com nitrato de amônio durante um período de tempo de 4 horas. A razão molar de nitrato de amônio para platina na solução de troca com platina era de 976. A solução de troca com

platina foi circulada através do leito de catalisador durante um período de tempo de aproximadamente 48 horas durante cujo período de tempo o pH foi mantido continuamente a um pH entre 6,5 e 7,0 usando-se uma solução que contém 10% em peso de hidróxido de amônio. O catalisador foi enxaguado com água destilada, seco a 121 °C (250°F) e calcinado ao ar a 349 °C (660°F) durante 3 horas. O componente de topo do leito continha 0,03 % em peso de platina.

[0072] O componente de fundo do leito foi preparado da mesma maneira que o componente de fundo do leito do Exemplo 2 exceto que a platina foi incorporada ao catalisador por troca iônica competitiva. A quantidade de platina carregada foi de 0,01 % em peso. A troca iônica competitiva foi realizada primeiro carregando-se 1298 gramas do componente de fundo do leito para uma coluna de um litro, e depois disso o componente foi umidificado por passagem de ar úmido através da coluna. A seguir, 3894 ml de uma solução de nitrato de amônio 0,05N foi circulada através da coluna e o pH da solução foi mantido até entre 8 e 9 usando-se uma solução que contém 10% em peso de hidróxido de amônio. Uma solução de nitrato de tetraaminaplatina (II) (0,13 gramas de platina dissolvido em 250 ml de água destilada) foi adicionado ao reservatório com nitrato de amônio durante um período de tempo de 4 horas. A razão molar de nitrato de amônio para platina era de 2921. A solução de troca iônica foi circulada sobre o componente durante aproximadamente 12 horas durante cujo período de tempo o pH foi ajustado continuamente usando-se uma solução que contém 10% em peso de hidróxido de amônio. O componente foi enxaguado com água destilada, seco a 121 °C (250°F) e calcinado em ar a 349 °C (660°F) durante 3 horas. O componente de fundo do leito continha 0,01 % em peso de platina.

[0073] O sistema catalítico de dois componentes foi avaliado na conversão de etilbenzeno em uma microunidade a 357 °C (675°F), 10

h^{-1} WHSV, 1:1 H_2 :HC e 1653 kPa-a (225 psig) de pressão total.

[0074] A alimentação usada na avaliação foi uma alimentação de C_8 aromáticos composta de 0,7 % em peso de não aromáticos, 1,4 % em peso de tolueno, 14,6 % em peso de etilbenzeno, 1,3 % em peso de para-xileno, 63,1 % em peso de meta-xileno, 18,8 % em peso de orto-xileno, 0,1 % em peso de espécies aromáticas de nove carbonos e mais. O catalisador foi pré-sulfetado a 357 °C (675°F) e 1653 kPa-a (225 psig) usando-se 20 equivalentes de enxofre por mol de platina então regredindo lentamente a 413 °C (770°F), 10^{-h} WHSV, 1:1 H_2 :HC e 1653 kPa-a (225 psig) de pressão total durante três dias. Os resultados estão relatados a seguir na Tabela III.

Tabela III

Conversão de etilbenzeno (% em peso)	74,9
Perda de Anel Aromático (% em mol)	0,27
Razão de Etano : Etileno (% em peso / % em peso)	9793
Saturação de Etano : Saturação de Anel Aromático	36270

[0075] Os resultados na Tabela III demonstram que o catalisador exibiu excelente conversão de etilbenzeno com alta saturação de etileno com baixa perda de aromáticos no anel.

Exemplo 4

[0076] O Sistema Catalisador A e o Sistema Catalisador

[0077] B foram avaliados para conversão de etilbenzeno e perda de aromáticos no anel.

[0078] O Sistema Catalisador A era idêntico ao sistema catalisador do Exemplo 1, exceto que ele continha 50% em peso de leito de topo e 50% em peso de leito de fundo. O Sistema Catalisador A funcionou sob condições de 10^{h-1} WHSV, 1:1 H_2 :HC e 1653 kPa-a (225 psig) de pressão total e uma faixa de temperatura de desde 381 °C (721°F) até 436 °C (817°F). A alimentação usada no teste era uma alimentação de C_8 aromáticos que consistia em 10,3 % em peso de etilbenzeno, 1,2 %

em peso de para-xileno, 61,8 % em peso de meta-xileno e 26,7 % em peso de orto-xileno.

[0079] Os leitos de topo e de fundo do Sistema Catalisador B foram preparados da mesma maneira como no Exemplo 3 exceto que ele continha 25% em peso de leito de topo e 75% em peso de leito de fundo. O Sistema Catalisador B funcionou sob condições de $10^{h^{-1}}$ WHSV, 1:1 H_2 :HC e 1653 kPa-a (225 psig) de pressão total e uma faixa de temperatura de desde 341 °C (646°F) até 371 °C (699°F). Antes de conduzir os testes, o Sistema Catalisador B foi regredindo lentamente a condições de 404 °C (760°F), $10^{h^{-1}}$ WHSV, 1:1 H_2 :HC e 1653 kPa-a (225 psig) de pressão total durante dois dias. A alimentação usada no teste era uma alimentação de C_8 aromáticos que consistia em 0,3 % em peso de não aromáticos, 0,4 % em peso de tolueno, 12,9 % em peso de etilbenzeno, 1,2 % em peso de para-xileno, 66,5% em peso de meta-xileno, 18,4 % em peso de orto-xileno e 0,3 % em peso de espécies de nove carbonos e mais.

[0080] Os resultados dos testes são apresentados na Figura.

[0081] Os resultados na Figura demonstram que o Sistema Catalisador B tinha baixa perda de aromáticos no anel a baixas temperaturas de conversão.

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema catalisador de dois componentes que exibe uma razão de saturação de etileno para saturação de anel aromático maior do que 10.000, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) um primeiro componente presente em uma quantidade de pelo menos 5 por cento em volume do dito sistema catalisador e eficaz para converter o etilbenzeno e que compreende uma primeira peneira molecular que tem um Índice de Restrição de 1 a 12 e uma quantidade eficaz de metal do Grupo VIII, em que o dito metal do Grupo VIII é incorporado ao dito primeiro componente por troca iônica competitiva e em que a quantidade do dito metal do Grupo VIII presente no dito primeiro componente é uma quantidade na faixa de desde 0,01 até 0,04% em peso baseado no peso do dito primeiro componente;

e

(b) um segundo componente eficaz para a isomerização de xilenos e que compreende uma segunda peneira molecular que tem um Índice de Restrição de 1 a 12 e uma quantidade eficaz de metal do Grupo VIII, e em que a quantidade do dito metal do Grupo VIII presente no dito segundo componente é uma quantidade na faixa de desde 0,0075 até 0,02% em peso baseado no peso do dito segundo componente.

2. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita primeira peneira molecular e a dita segunda peneira molecular têm um tamanho do poro intermediário com tamanho de 5 Å a 7 Å.

3. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita primeira peneira molecular tem um poro grande com tamanho maior que 7 Å .

4. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro componente ou tanto o dito primeiro componente como o dito segundo componente compreendem um aglutinante sem ser de alumina.

5. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o dito aglutinante é sílica.

6. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro componente está presente em uma quantidade de pelo menos 10 por cento em volume do dito sistema catalisador.

7. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o dito metal do Grupo VIII presente no dito primeiro componente e nos ditos segundos componentes é platina.

8. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a dita primeira peneira molecular e a dita segunda peneira molecular são selecionadas do grupo que consiste em mordenita, Beta, da família MCM-22 de peneiras moleculares, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-34, ZSM-35, ZSM-48 e ZSM-57.

9. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro componente tem um valor de alfa que é pelo menos o dobro do valor de alfa do segundo componente, sendo que os valores de alfa mais altos correspondem a um catalisador de craqueamento mais ativo.

10. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o dito segundo componente tem um valor de alfa de pelo menos aproximadamente 30, sendo que os valores de alfa mais altos correspondem a um catalisador de craqueamento mais ativo.

11. Processo para a preparação do sistema catalisador de

dois componentes como definido em qualquer reivindicação anterior, caracterizado pelo fato de que compreende:

(i) troca iônica de cátions de metal do Grupo VIII na dita primeira peneira molecular do dito primeiro componente em uma quantidade na faixa de desde 0,01 até 0,04% em peso, por contato da dita primeira peneira molecular com uma primeira solução aquosa que contém cátions de metal não-hidrogenante e cátions de metal do Grupo VIII, os ditos cátions de metal não-hidrogenante e os ditos cátions de metal do Grupo VIII estando presentes na dita solução aquosa em uma razão molar na faixa de desde 500 até 6000 sob condições eficazes para os ditos cátions do Grupo VIII para troca iônica para a dita primeira peneira molecular e,

(ii) troca iônica dos cátions de metal do Grupo VIII na dita peneira molecular contida no dito segundo componente em uma quantidade na faixa de desde 0,0075 até 0,02% em peso, por contato da dita segunda peneira molecular com uma segunda solução aquosa que contém cátions de metal não-hidrogenante e cátions de metal do Grupo VIII, os ditos cátions de metal não-hidrogenante e os ditos cátions de metal do Grupo VIII estando presentes na dita solução aquosa em uma razão molar na faixa de desde 500 até 6000, sob condições eficazes para os ditos cátions do Grupo VIII para troca iônica para a dita segunda peneira molecular.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o dito metal do Grupo VIII é incorporado ao dito primeiro componente por troca iônica competitiva.

13. Processo de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro componente é modificado pelo fato de ser exposto a pelo menos uma sequência para tornar-se seletivo que compreende o contato da dita peneira molecular com um composto de silício para obter uma peneira molecular tornada seletiva

e subsequentemente calcinação da peneira molecular tornada seletiva.

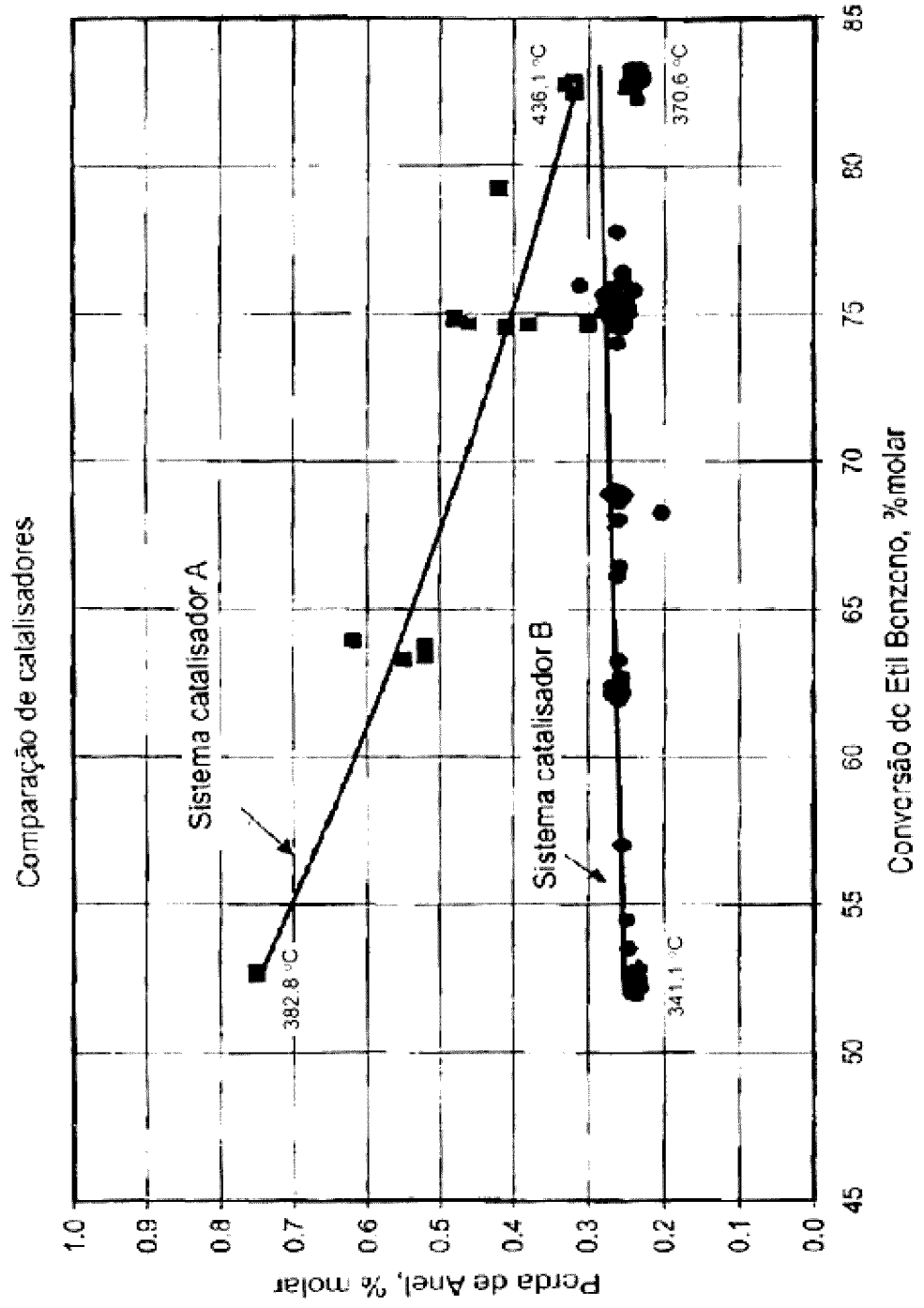
14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro componente é exposto a três sequências para tornar-se seletivo.

15. Processo de acordo com a reivindicação 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que o dito metal do Grupo VIII é incorporado ao dito sistema catalisador depois de completadas as sequências para tornar-se seletivo.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 15, caracterizado pelo fato de que o pH das ditas primeira e segunda soluções de carregamento é mantido abaixo de 10.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 15, caracterizado pelo fato de que a dita primeira peneira molecular foi tornada seletiva usando-se sílica e o pH da solução de carregamento é mantido abaixo de 7.

Figura 1



RESUMO

Patente de Invenção: **"SISTEMA CATALISADOR PARA ISOMERIZAÇÃO DE XILENOS E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DOS MESMOS"**.

A presente invenção refere-se a um sistema catalisador que exibe uma razão de saturação de etileno para saturação de anel aromático maior do que 3.500. O sistema catalisador compreende dois componentes e cada componente compreende uma peneira molecular cristalina que tem um Índice de Restrição de desde aproximadamente 1 até aproximadamente 12 e uma quantidade eficaz de metal do Grupo VIII. O sistema catalisador encontra aplicação em particular em reações de conversão de etilbenzeno/isomerização de xilenos. O sistema catalisador pode ser preparado por incorporação do metal do Grupo VIII às peneiras moleculares por troca iônica competitiva.