



**IPI** INSTITUTO  
NACIONAL  
DA PROPRIEDADE  
INDUSTRIAL  
Assinado  
Digitalmente

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

## CARTA PATENTE Nº BR 112014033014-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 112014033014-0

(22) Data do Depósito: 08/08/2013

(43) Data da Publicação do Pedido: 06/03/2014

(51) Classificação Internacional: C07C 2/66; C07C 15/08; B01J 29/40

(30) Prioridade Unionista: US 61/695,493 de 31/08/2012

(54) Título: PROCESSO PARA ISOMERIZAÇÃO DE CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO AROMÁTICO ESGOTADA DE PARA-XILENO COMPREENDENDO FENOL E CATALISADOR PARA O MESMO

(73) Titular: EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.. Endereço: 5200 Bayway Drive Baytown, TX 77520-5200, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: JOHN DI-YI OU; SHIFANG LUKE LUO; SURBHI JAIN

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 08/08/2013, observadas as condições legais

Expedida em: 29 de Novembro de 2016.

Assinado digitalmente por:  
**Júlio César Castelo Branco Reis Moreira**  
Diretor de Patente

15 de Novembro  
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
de 1889

**"PROCESSO PARA ISOMERIZAÇÃO DE CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO AROMÁTICO ESGOTADA DE PARA-XILENO COMPREENDENDO FENOL E CATALISADOR PARA O MESMO".**

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

[001] Este pedido reivindica a prioridade e o benefício do Pedido Provisional 61/695.493, depositado em 31 de agosto de 2012.

CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A invenção refere-se a um processo de isomerização de xileno e catalisador para o mesmo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[003] Uma mistura de equilíbrio de xilenos contém cerca de 24% em peso de para-xileno (PX), 56% em peso de metaxileno (MX) e 20% em peso de ortoxileno (OX). PX é relativamente de alto valor em comparação com MX e OX, uma vez que ele é um material de partida para fibras de poliéster e resinas. Portanto, é vantajoso isomerizar OX e/ou MX para PX, tal como isomerizando uma corrente pobre em PX (isto é, esgotada de valor de equilíbrio), até equilíbrio para recuperação de PX. Isso é uma área de pesquisa ativa.

[004] Tipicamente, correntes de xileno encontradas em plantas químicas ou petroquímicas também contêm etilbenzeno (EB). Tecnologias de isomerização convencionais operando a altas temperaturas (por exemplo, 400°C) em fase de vapor isomerizam os xilenos e dealquilam EB para benzeno. Outras tecnologias de isomerização de fase de vapor convertem EB para xilenos além de isomerização de xilenos. Há também tecnologias de isomerização de fase líquida. Tecnologias de isomerização convencionais tipicamente produzem quantidades significativas (> 0,5% em mole) de subprodutos, tal como benzeno e A9+ (hidrocarbonetos aromáticos tendo 9 ou mais átomos de carbono), e também são sensíveis (por exemplo, o catalisador de isomerização

desativa) a impurezas na corrente de alimentação. A maioria das tecnologias de isomerização também requer alta pressão parcial de hi-

drogênio para manter a atividade do catalisador, o que torna a disposição do processo complexa e cara.

[005] A Patente US 6.180.550 ensina ZSM-5 útil na isomerização de fase líquida de xileno. O zeólito usado tem uma razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  menor que 20.

[006] A Patente US 6.448.459 ensina isomerização sem hidrogênio em uma fase líquida diluída com tolueno usada como dessorvente numa unidade de separação adsortiva de leito móvel simulada. O catalisador usado na isomerização de fase líquida é dito ser zeolítico, por exemplo, ZSM-5, e no exemplo é especificado que não há hidrogênio.

[007] A Patente US 6.872.866 ensina um processo de isomerização de dois estágios, de fase líquida ou parcialmente líquida usando um sistema de catalisador de base zeolítica preferencialmente baseado em zeólito beta e em zeólito tipo pentasil. Esta patente também estabelece numerosos exemplos de sistemas de catalisador do estado da técnica, incluindo ZSM-5.

[008] A Patente US 7.244.409 ensina ZSM-5 cristalino pequeno o qual pode ser usado para reações de isomerização.

[009] A Patente US 7.371.913 ensina uma peneira molecular de ZSM-5 compreendendo ainda Ga usado como um catalisador de isomerização para proporcionar uma quantidade elevada de PX na fase líquida na ausência substancial de  $\text{H}_2$ . A quantidade de  $\text{H}_2$  presente é declarada ser menor que 0,05, preferivelmente menor que 0,01, mole de  $\text{H}_2$ /mole de alimentação.

[0010] A Patente US 7.495.137 ensina um sistema de isomerização de dois estágios, a primeira zona operando na ausência de hidrogênio (como na patente acima) usando um catalisador livre de platina e a segunda zona usando um catalisador compreendendo uma peneira molecular e um componente de metal do grupo da platina. O catalisador na primeira zona é preferivelmente um zeólito tipo Ga-MFI e é

preferido que o catalisador para a primeira zona tenha uma razão Si:Al maior que cerca de 10.

[0011] A Patente US 7.592.499 ensina um processo de múltiplos estágios para coproduzir PX e estireno de uma alimentação de hidrocarbonetos compreendendo xilenos e EB. No primeiro estágio, PX é separado da alimentação por meio de uma coluna de separação adsorbtiva de leito móvel simulada para produzir um refinado compreendendo EB, OX e MX. A seguir, EB no refinado é desidrogenado para estireno. Eventualmente, uma corrente contendo EB, MX e OX não convertidos é obtida e contatada com um catalisador de isomerização preferivelmente na fase líquida. O catalisador é zeolítico, tal como ZSM-5.

[0012] A Patente US 7.932.426 ensina um processo de isomerização de dois estágios, o primeiro estágio na fase líquida na ausência substancial de H<sub>2</sub> para obter uma corrente intermediária. No segundo estágio, a corrente intermediária é misturada com uma corrente rica em nafteno e contatada com um catalisador de isomerização. Por "ausência substancial de H<sub>2</sub>" queremos dizer nenhum hidrogênio livre é adicionado a uma mistura de alimentação e qualquer hidrogênio dissolvido de processamento anterior é substancialmente menor que cerca de 0,05 mol/mol de alimentação. O primeiro catalisador de isomerização inclui uma peneira molecular, tipicamente um aluminossilicato tendo uma razão Si:Al<sub>2</sub> maior que cerca de 10. No exemplo dado, uma fonte de Ga é usada para fazer os catalisadores para ambas as primeira e segunda etapas de isomerização.

[0013] A Publicação US 2010-0152508 (Pedido US 12/612.007, agora deferido) ensina um processo para isomerização que é pelo menos parcialmente na fase líquida e inclui uma etapa de remoção de hidrocarbonetos aromáticos C<sub>9</sub> de uma corrente de alimentação incluindo hidrocarbonetos aromáticos C<sub>8</sub> e C<sub>9</sub>.

[0014] A Publicação US 2011-0263918 ensina, em modalidades, que o processo pega uma corrente de alimentação pobre em PX para produzir um produto tendo xilenos de equilíbrio ou perto do equilíbrio. Em modalidades, o processo produz níveis muito baixos de subprodutos (tal como <0,3% em peso). Assim, não há necessidade de colunas de destilação adicionais. Mais ainda, a tecnologia pode operar sem a presença de qualquer hidrogênio ou com apenas baixos níveis de ppm de hidrogênio dissolvido, tornando-o um processo simples e eficaz em custo.

[0015] Outros documentos relevantes incluem Patentes US 7.439.412; 7.626.065; Publicação US 2011-0108867; 2012-0108868; e Pedido de Patente US 13/861.473.

[0016] Recentemente foi descoberto que correntes enriquecidas com para-xileno da alquilação de benzeno e/ou tolueno com metanol e/ou dimetiléter (DME) sobre catalisadores ativos ácidos, tal como ZSM-5 contendo fósforo, contêm oxigenados tais como fenol e olefina tais como estireno os quais não são facilmente removidos das correntes de alimentação do reator de alquilação. Acredita-se que a presença dessas impurezas seja prejudicial a inúmeras etapas de processamento a jusante na conversão de para-xileno em fibras e resinas de poliéster. Métodos para tratar essas correntes de produto contendo fenol e estireno de fontes tais como a reação de alquilação acima mencionada na presença de catalisador ativo ácido, correntes de reformado, correntes importadas (por exemplo, contaminação por cargas anteriores) são conhecidas; ver Pedido de Patente US 13/618.211; 13/557.605; 13/483.836; 13/487.651; e Publicações US 2011-0092755; 2011-0092756; e referências citadas nas mesmas.

[0017] Os presentes inventores descobriram um sistema de catalisador para um processo de isomerização de líquido que sobrevive a um nível baixo de estireno e fenóis. Em modalidades, o processo pega

uma corrente de alimentação pobre em PX compreendendo pelo menos um de estireno e fenol para produzir um produto tendo xilenos de equilíbrio ou perto do equilíbrio. Mais ainda, a tecnologia pode operar sem a presença de qualquer hidrogênio ou com apenas baixos níveis de ppm de hidrogênio dissolvido, tornando-o um processo simples e eficaz em custo.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0018] A invenção é dirigida a um processo de isomerização de xilenos, incluindo uma isomerização de fase líquida, para a produção de xilenos de equilíbrio ou perto do equilíbrio, compreendendo passar uma corrente de alimentação de hidrocarboneto aromático esgotada em para-xileno contendo pelo menos um de fenol e estireno na quantidade de cerca de 10 ppm de fenol ou menos e/ou 100 ppm de estireno ou menos para um processo de isomerização de líquido na presença de um catalisador apropriado em condições de processo adequadas, incluindo uma temperatura de menos de 295°C, preferivelmente menos de 260°C (500°F) e uma pressão suficiente para manter os xilenos na fase líquida, para produzir uma corrente de processo de hidrocarboneto aromático de produto tendo uma elevada quantidade de para-xileno em relação à referida corrente de alimentação.

[0019] Em modalidades a quantidade de fenol na referida corrente de alimentação é de 5 ppm ou menos e em outras modalidades a quantidade de fenol é de 2 ppm ou menos. Em modalidades a quantidade de estireno na referida corrente de alimentação é de 50 ppm ou menos e em outras modalidades a quantidade de estireno é de 20 ppm ou menos.

[0020] Em modalidades há também pelo menos uma etapa de purificação da referida corrente a montante e/ou a jusante do referido processo de isomerização de líquido, em que a referida pelo menos uma etapa é selecionada de remoção de pelo menos uma porção de

estireno na referida corrente de alimentação e/ou remoção de pelo menos uma porção de fenol na referida corrente de alimentação.

[0021] Em modalidades, o processo de isomerização em fase líquida utiliza um catalisador que compreende ZSM-5 e/ou MCM-49.

[0022] Em modalidades o catalisador compreende cristais de ZSM-5 na forma protonada (HZSM-5), e é ainda caracterizado por um tamanho de cristal <0,1 microm e uma razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de cerca de 20-100, preferivelmente 20-50.

[0023] Em modalidades, o processo pode ser operado de um modo contínuo com baixos níveis de ppm de  $\text{H}_2$  na alimentação e em outras modalidades em um modo cíclico sem  $\text{H}_2$  na alimentação, mas com regenerações periódicas do catalisador.

[0024] Em modalidades, o processo é operado de um modo contínuo com de 4 a 10 ppm de  $\text{H}_2$  a uma temperatura menor que  $295^\circ\text{C}$  e pressão total suficiente para manter os xilenos na fase líquida.

[0025] Em modalidades, o processo é operado num modo cíclico sem  $\text{H}_2$  na alimentação, mas com regenerações periódicas usando mais de 5 ppm de  $\text{H}_2$  na alimentação, em modalidades pelo menos 10 ppm de  $\text{H}_2$  na alimentação, em outras modalidades pelo menos 20 ppm de  $\text{H}_2$  na alimentação.

[0026] É um objetivo da invenção proporcionar um método de processamento de correntes de alimentação esgotadas em para-xileno contendo pelo menos um de estireno e/ou fenol, incluindo um processo de isomerização em fase líquida que, em comparação com os processos de isomerização de xilenos convencionais, fornece pelo menos uma das vantagens selecionadas de baixo investimento, baixos custos de operação, baixos rendimentos de subprodutos e baixa perda de xileno.

[0027] Estes e outros objetos, características e vantagens se tornarão evidentes quando for feita referência à seguinte descrição deta-



lhada, modalidades preferidas, exemplos e reivindicações anexas.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0028] A Figura 1 ilustra rendimentos de para-xileno para cristais de ZSM-5 de vários tamanhos para modalidades do processo de isomerização de xileno em fase líquida de acordo com a invenção.

[0029] A Figura 2 é uma comparação de isomerização de líquido de diferentes alimentações, ilustrando pelo menos uma vantagem da presente invenção.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

[0030] De acordo com a invenção, é proporcionado um processo para a isomerização de uma corrente de alimentação de hidrocarboneto aromático esgotada de para-xileno compreendendo pelo menos um de fenol, estireno e misturas dos mesmos, em que o fenol está presente na quantidade de 10 ppm ou menos, tal como 5 ppm ou menos, ou 2 ppm ou menos e/ou estireno está presente na quantidade de 100 ppm ou menos, tal como 50 ppm ou menos, ou 20 ppm ou menos, em que a referida isomerização de uma corrente de alimentação esgotada de para-xileno é na presença de um catalisador compreendendo MCM-49 e/ou um catalisador HZSM-5, em que o referido catalisador HZSM-5 é caracterizado em modalidades por um tamanho de cristal  $<0,1$  micron e uma razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de cerca de 20-100, preferivelmente 20-50, num reator a uma temperatura menor que  $295^\circ\text{C}$ , preferivelmente  $260^\circ\text{C}$  ou menos e uma pressão suficiente para manter os xilenos em fase líquida.

[0031] O processo pode usar baixos níveis de ppm de  $\text{H}_2$ . Preferivelmente, a concentração de  $\text{H}_2$  na fase líquida no referido reator é menor que 100 ppm (% em peso, a menos que especificado de outro modo). Em modalidades, o processo é operado de um modo contínuo com de 4 a 10 ppm de  $\text{H}_2$ . Em modalidades, o processo é operado num modo cíclico sem  $\text{H}_2$  na alimentação, mas com regenerações pe-

riódicas usando mais de 5 ppm de H<sub>2</sub> na alimentação, em modalidades pelo menos 10 ppm de H<sub>2</sub> na alimentação, em outras modalidades pelo menos 20 ppm de H<sub>2</sub> na alimentação. Em ainda outras modalidades, pode ser utilizada uma combinação do modo contínuo e dos modos cíclicos acima mencionados.

[0032] Em modalidades, o processo utiliza um catalisador compreendendo cristais de ZSM-5 juntamente com um ligante ou os cristais de ZSM-5 podem ser autoligados.

[0033] Em modalidades preferidas, o catalisador ZSM-5, se presente, pode ser caracterizado em qualquer uma das modalidades da invenção por uma ou mais das seguintes características:

[0034] - ZSM-5 está na forma de próton (HZSM-5);

[0035] - ZSM-5 tem um tamanho de cristal de menos de 0,1 micron;

[0036] - ZSM-5 tem uma área de superfície de mesoporo (MSA) maior que 45 m<sup>2</sup>/g;

[0037] - ZSM-5 tem uma razão de área de superfície de zeólito (ZSA) para área de superfície de mesoporo (MSA) menor que 9; e

[0038] - uma razão em peso sílica para alumina na faixa de 20 a 50.

[0039] Como aqui utilizado, "tamanho de cristal" significa tamanho de cristal médio e é convenientemente determinado por microscopia eletrônica, como é bem conhecido *per se* na arte. As áreas superficiais também podem ser determinadas por métodos bem conhecidos na arte.

[0040] O catalisador ZSM-5 pode ser formulado usando várias técnicas tais como extrusão, peletização, gotejamento de óleo, secagem por pulverização e semelhantes, técnicas que são *per se* bem conhecidas na arte. Opcionalmente, materiais ligantes tais como alumina, sílica, argila, aluminossilicato, podem ser utilizados na formulação. Em

modalidades preferidas, o catalisador é caracterizado por uma ou mais das seguintes propriedades com respeito ao ligante:

[0041] - a razão em peso zeólito:ligante é de 1:9 a 9:1;

[0042] - ligante preferencialmente compreende sílica, alumina e aluminossilicato; e

[0043] - catalisador é de preferência extrusado utilizando ácido acético como auxiliar de extrusão.

[0044] O reator preferido é de leito fixo e o fluxo pode ser para cima ou para baixo.

[0045] Em modalidades, o processo pode ser operado de um modo contínuo com baixos níveis de ppm de H<sub>2</sub> dissolvido na alimentação e em outras modalidades em um modo cíclico sem o H<sub>2</sub> na alimentação, mas com regenerações periódicas.

[0046] Por "baixo ppm" queremos dizer níveis os quais alguém versado na técnica expressaria como "ppm", geralmente abaixo de 100 ppm. A expressão "ppm" é ppm em peso (wppm) a menos que de outro modo especificado.

[0047] Em modalidades, níveis muito baixos de subprodutos são produzidos, tal como menos de 1% em peso ou, de preferência, menos de 0,5% em peso de subprodutos selecionados de compostos não aromáticos, benzeno e A9+ (hidrocarbonetos aromáticos tendo 9 ou mais átomos de carbono) e misturas dos mesmos.

[0048] O processo compreende contatar uma corrente de alimentação compreendendo hidrocarbonetos aromáticos C8 com um catalisador adequado para isomerização, de preferência, um catalisador que compreende MCM-49 e/ou ZSM-5, de preferência, um catalisador que compreende ZSM-5 e, mais preferencialmente, tendo uma ou mais das propriedades mencionadas anteriormente e, mais preferencialmente, todas as propriedades mencionadas anteriormente, a uma temperatura abaixo de 295°C, de preferência abaixo de 280°C, e a uma pressão

suficiente para manter o reagente na fase líquida. Um perito na arte na posse da presente revelação seria capaz de determinar outras características operacionais, tal como uma temperatura mais baixa, dentro da qual a presente invenção pode ser praticada. Os limites inferiores podem ser, por exemplo, acima de 180°C ou 190°C ou 200°C ou 210°C e semelhantes. A taxa de fluxo (medida como velocidade espacial horária ponderal, "WHSV") pode ser selecionada por um perito na arte de posse da presente revelação, mas pode vantajosamente ser selecionada dentro da faixa de 1 a 100 h<sup>-1</sup> (WHSV), preferivelmente de 1 a 20 h<sup>-1</sup> (WHSV) e, mais preferivelmente, de 1 a 10 h<sup>-1</sup> (WHSV).

[0049] Em modalidades, um processo para a isomerização de uma corrente de alimentação de hidrocarboneto aromático que consiste essencialmente em xilenos em que a concentração de para-xileno é menor que cerca de 22% em peso em relação ao total de hidrocarbonetos aromáticos C<sub>8</sub> na referida corrente de alimentação e pelo menos um de fenol e estireno, o referido processo compreendendo:

[0050] (a) tratar a referida corrente de alimentação para reduzir a quantidade de pelo menos um de fenol e estireno em relação à quantidade de para-xileno na referida corrente de alimentação de hidrocarboneto aromático, em que o referido tratamento compreende: (i) contatar a referida corrente de alimentação com um material seletivo para a redução de fenol em relação a estireno e para-xileno; e/ou (ii) contatar a referida corrente de alimentação com um material seletivo para a redução de estireno em relação a fenol e para-xileno, para produzir um primeiro produto tendo uma concentração reduzida de fenol e/ou estireno em relação à referida corrente de alimentação em (a) e em seguida

[0051] (b) isomerizar o referido primeiro produto na fase líquida na presença de um catalisador HZSM-5, caracterizado em modalidades por um tamanho de cristal de <0,1 mícron e uma razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de cerca de 20-100 em um reator a uma temperatura menor

que 295°C, de preferência 260°C ou menos, e uma pressão suficiente para manter os xilenos em fase líquida, para produzir um segundo produto tendo uma quantidade elevada de para-xileno em relação à referida corrente de alimentação em (a). Em modalidades preferidas, a corrente de alimentação em (a) compreende para-xileno de para-xileno reformado e/ou importado. Numa modalidade mais preferida da modalidade mencionada anteriormente ou modalidade preferida, o referido primeiro produto compreende pelo menos um de fenol e estireno, e em que a quantidade de fenol é menor que 10 ppm, de preferência menor que 5 ppm, mais preferivelmente menor que 2 ppm, e a quantidade de estireno é menor que 100 ppm, de preferência menor que 50 ppm, mais preferencialmente menor que 20 ppm. O termo "seletivo para redução de" com respeito a fenol e/ou estireno significa que as espécies especificadas são removidas ou reduzidas, tal como por adsorção, isomerização e semelhantes, numa quantidade maior do que a remoção (novamente, tal como por adsorção, isomerização e semelhantes) dos outros xilenos que a corrente de alimentação. Como aqui usado, quando o termo "consiste essencialmente em" (ou linguagem semelhante) significa espécies que afetam as características básicas e novas da invenção, por exemplo, estireno, fenol e os isômeros de xileno.

[0052] Outros detalhes de isomerização de fase líquida de xilenos estão disponíveis nas Patentes US 7.439.412; 7.626.065, Pedido US 12/612.007, agora deferido; e Publicação US 2011-0263918.

[0053] Os seguintes experimentos se destinam a ilustrar um processo de acordo com a presente invenção e devem ser considerados como representativos da mesma e não limitativos.

### **Exemplo 1**

[0054] Três cristais ZSM-5 listados abaixo na Tabela 1 foram preparados para investigar os efeitos da razão sílica/alumina e do tamanho de cristal em um processo de acordo com a presente invenção.

**Tabela 1**

Cristais ZSM-5	Razões SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tamanhos de Cristal, micron
I	25	0,5
II	60	< 0,1
III	25	< 0,1

[0055] Os cristais foram trocados ionicamente para a forma de próton e extrudados em extrudatos de cerca de 0,127 cm (1/20") , com um ligante de alumina. A razão em peso de cristal para ligante foi de 4. Os extrudatos foram calcinados a 538°C. Os extrudatos foram avaliados usando uma alimentação de 13,28% em peso de para-xileno, 63,72% em peso de metaxileno, 17,94% em peso de ortoxileno, 1,52% em peso de etilbenzeno, 1,28% em peso de tolueno e 2,25% em peso de não aromáticos, e baixos níveis de benzeno e compostos aromáticos de nove carbonos. Os testes foram realizados em um reator de aço inoxidável de ¼" (cerca de 0,635 cm) com a alimentação indo fluxo acima através do leito de catalisador. As condições de teste estão listadas abaixo na Tabela 2.

**Tabela 2**

Cristais	Carregamento de catalisador, g	Temp. do reator, °C	Pressão do reator, psig	Taxa de fluxo, Velocidade Espacial Horária Ponderal (h <sup>-1</sup> )
I	0,4550	246	265 (1928 kPa)	3,69
II	0,4545	246	265	3,69
III	0,4610	246	265	3,74

[0056] Os resultados de teste são mostrados na Figura 1. Vê-se que todos os três catalisadores foram capazes de isomerizar meta e orto-xileno para para-xileno. No entanto, o rendimento de para-xileno diminui na ordem de III > I > II e que o catalisador com cristal II proporcionou um rendimento de para-xileno perto do equilíbrio (97-98% de equilíbrio). Uma comparação entre Catalisadores III e II mostra que a redução da razão sílica/alumina de 60 para 25 elevou o rendimento de

para-xileno de cerca de 20,2% para cerca de 22,2% e entre Catalisadores III e I mostra a redução do tamanho de cristal de 0,5 para <0,1 micron elevou o rendimento de para-xileno de uma média de 21,6% para 22,2%.

### Exemplo 2

[0057] Duas passagens paralelas foram conduzidas para investigar o efeito de contaminantes de alimentação fenol e estireno em isomerização de fase líquida. O catalisador foi extrusado de catalisador de 1/20" (cerca de 0,127 cm) preparados do Catalisador III. A Passagem #1 usou Alimentações de Teste e a Passagem #2 usou Alimentações de Referência (livres de estireno e fenol). Composições típicas das duas alimentações são 3,6 a 4,7% em peso de para-xileno, 57,9 a 60,4% em peso de meta-xileno, 24,8 a 26,0% em peso de orto-xileno, 8,7 a 9,5% em peso de etilbenzeno, 0,15 a 0,19% em peso de tolueno, 1,2 a 2,8% em peso de não aromáticos e baixos níveis de benzeno e compostos aromáticos de nove carbonos. Alimentações de Teste continham 20 ppm de estireno e 2 ppm de fenol.

[0058] Os testes de desempenho foram realizados em um reator de aço inoxidável de 0,635 cm (¼") com a alimentação indo fluxo acima através de um leito de catalisador. As condições de teste estão listadas abaixo na Tabela 3.

**Tabela 3**

	Carregamento de catalisador, g	Temp. do reator, °C	Pressão do reator, psig	Taxa de fluxo, Velocidade Espacial Horária Ponderal
Passagem #1 com Alimentação de Teste	0,5056	235, 255	265	1,5 – 2,6
Passagem #2 com Alimentação de Referência	0,5150	235, 255	265	1,8 – 2,5

[0059] Os resultados de teste são mostrados na Figura 2. Observa-se que tanto a Passagem #1 com Alimentações de Teste quanto a Passagem #2 com Alimentações de Referência atingiram rendimento de para-xileno perto do equilíbrio (97-98% de valor de equilíbrio). Além disso, uma comparação entre as duas passagens mostra que contaminantes de alimentação tais como 20 ppm de estireno e 2 ppm de fenol não tiveram impacto na estabilidade do catalisador.

### Exemplo 3

[0060] Os seguintes experimentos foram realizados utilizando o catalisador preferido da invenção em várias correntes de alimentação (Tabela 4) nas mesmas condições, incluindo uma temperatura de 255°C e 2,1 h<sup>-1</sup> (WHSV). Os experimentos foram executados em uma microunidade; "diminuição de concentração PX (%)" é diminuição de para-xileno em relação a outros hidrocarbonetos aromáticos C8 no produto versus alimentação, e são extrapolações baseadas em tendências observadas para seis meses (passagens 1 e 2), uma semana (passagem 3) e 2 semanas (2 semanas).

**Tabela 4**

Passagem	Fenol, ppm	Estireno, ppm	Diminuição na concentração de PX (%)
1	0%	0%	0 (isto é, sem desativação)
2	2	20	0%
3	2	43	4,3
4	4	20	4,7

[0061] Duas concentrações de estireno estudadas foram de 20 e 43,2 ppm em peso. A temperatura de teste foi de 255°C para ambas as alimentações. Dados de envelhecimento de catalisador mostraram que com 43,2 ppm de estireno na alimentação, o catalisador LPI desativou a uma taxa de 4,3% de diminuição no rendimento de PX por ano (Tabela 1).

[0062] Duas concentrações de fenol estudadas foram de 2 e 4



ppm em peso. Temperaturas de teste foram de 255 e 275°C para a alimentação de fenol de 2 ppm em peso e 255, 265 e 275°C para a alimentação de fenol de 4 ppm em peso. Com 2 ppm em peso de fenol na alimentação, nenhum envelhecimento de catalisador foi observado em qualquer temperatura (Tabela 1). Com as 4 ppm em peso de fenol na alimentação, no entanto, o envelhecimento do catalisador foi observado a 255 e 265°C, mas não a 275°C; as taxas de envelhecimento foram de 4,66% de diminuição em rendimento de PX por ano a 255°C e 0,88% a 265°C (Tabela 3).

**Tabela 5: impacto de Estireno e Fenol no Envelhecimento de Catalisador LPI**

Temp., °C	WHSV, h-1	Fenol, ppm em peso	Estireno, ppm em peso	Taxa de Envelhecimento de Catalisador (Queda em Rendimento de PX absoluto por ano)
255	2,1	2	20	0%
255	2,1	4	20	4,66%
265	2,1	4	20	0,88%
275	2,1	4	20	0%
255	2,1	2	43,2	4,30%

[0063] Em uma modalidade, uma corrente de alimentação de xilenos pobre em PX é alimentada a pelo menos um reator. "Pobre em PX", para os fins da presente invenção, significa menos do que a quantidade de equilíbrio de para-xileno, isto é, menos de 24% em mole de PX, com base em corrente de alimentação de xileno de 100% em mole. Em modalidades preferidas, a corrente de alimentação compreenderá de 2 a 18% em mole de PX, com base em corrente de alimentação de xileno de 100% em mole.

[0064] Em modalidades preferidas, não há nenhum H<sub>2</sub> na corrente de alimentação de xileno. É difícil medir H<sub>2</sub> em correntes de alimentação de xileno com alguma precisão a baixos níveis de ppm (o que pode ser tentado por métodos tais como técnicas de GC comumente co-

nhecidas) e, portanto, a expressão "sem H<sub>2</sub>" como usada neste documento quer dizer sem H<sub>2</sub> além de impurezas inevitáveis, e também que não há nenhuma adição proposital (intencional) de H<sub>2</sub> em tais correntes de alimentação. As correntes de alimentação podem também ser purgadas com um gás inerte, tal como N<sub>2</sub>, para reduzir mesmo "impurezas inevitáveis" de H<sub>2</sub>, se assim desejado. A expressão "livre de H<sub>2</sub>", também usada neste documento, se destina a significar a mesma coisa que "sem H<sub>2</sub>". Em modalidades, será suficiente para as finalidades da presente invenção que a corrente de alimentação "livre de H<sub>2</sub>" contenha menos ou igual a 4 ppm de H<sub>2</sub>. Baixas quantidades de ppm de H<sub>2</sub> usadas no modo contínuo serão, preferivelmente, maiores que 4 ppm a cerca de 10 ppm (equivalente a 0,00001 mole de H<sub>2</sub> por mol de xilenos). No entanto, a quantidade de H<sub>2</sub> pode ser mais alta, tal como 50 ou 100 ppm.

[0065] Na prática, uma forma de conseguir baixos níveis de ppm de H<sub>2</sub> é controlando a quantidade de H<sub>2</sub> adicionado à "corrente livre de H<sub>2</sub>". Por exemplo, podemos saber que uma corrente é livre de H<sub>2</sub> porque sabemos que processamento a montante ela sofreu, tal como destilação a qual se livraria de uma corrente de H<sub>2</sub> facilmente. Então, controlando cuidadosamente quanto de H<sub>2</sub> é adicionado, saberíamos a quantidade final de H<sub>2</sub>.

[0066] O reator pode ser de qualquer tipo, tal como um reator de leito fixo, reator de leito fluidizado, reator de leito denso e semelhantes. Por exemplo, o reator poderia ser um reator de leito fixo tubular empacotado com um catalisador adequado para isomerização de hidrocarbonetos aromáticos C<sub>8</sub>, mais preferencialmente um catalisador compreendendo HZSM-5 e/ou MCM-49. A corrente de alimentação pode fluir através do reator em cada modo de fluxo acima ou fluxo abaixo. Tal reator pode ser operado a uma temperatura abaixo de 295°C, uma taxa de fluxo dentro da faixa de 0,1 a 100 h<sup>-1</sup> (WHSV) e uma pressão

suficientemente alta para manter a corrente de alimentação na fase líquida dentro do reator e vantajosamente mantida de modo a alcançar os rendimentos de subprodutos baixos. A pessoa perita na arte, de posse da presente revelação, pode conseguir tais condições sem mais do que experimentação de rotina. Uma vez que a temperatura é ajustada, os peritos na arte podem determinar que pressão usar para mantê-la na fase líquida baseada em dados de VLE (vapor-líquido-equilíbrio) de xilenos. A título de exemplo, sem pretender ser limitativo, em modalidades a pressão pode ser acima de 100 psia ou de preferência acima de 150 psia.

[0067] Dependendo das condições de operação, o catalisador pode exibir uma lenta desativação. Baixos níveis de ppm de hidrogênio dissolvido na alimentação de xilenos pode mitigar completamente tal desativação. Assim, pode-se operar o reator com uma alimentação de xileno livre de  $H_2$  durante um período de tempo, a duração do qual depende da seleção de parâmetros de operação do operador, e no final da operação, substituir a alimentação de xileno livre de  $H_2$  com uma alimentação de xileno contendo  $H_2$  nas mesmas condições de operação. Assim, nesta modalidade,  $H_2$  é agora propositalmente adicionado à alimentação. Somente baixos níveis de ppm são necessários. Embora, como mencionado acima, técnicas de GC não sejam particularmente boas na medição de níveis de  $H_2$  precisamente em níveis de ppm baixos em uma corrente de alimentação de hidrocarboneto aromático C8, a presença de  $H_2$  em tais níveis pode ser estimada com base em VLE de  $H_2$ -xilenos. Para os fins da presente invenção, quando a corrente de alimentação "livre de  $H_2$ " é definida como contendo 0,00005 mol de  $H_2$ /mol de xilenos ou menos, ou 0,00001 mol de  $H_2$ /mol de xilenos ou menos, a alimentação de xileno contendo  $H_2$  deve ter mais de 0,00005 mole de  $H_2$ /mole de xileno ou mais de 0,00001 mole de  $H_2$ /mole de xilenos, respectivamente.

[0068] Foi surpreendentemente descoberto que a alimentação de xileno contendo  $H_2$  regenerará o catalisador para recuperar a atividade perdida. O período de regeneração pode variar, tal como de 1 dia a algumas semanas. No final da regeneração, um operador pode substituir a alimentação contendo  $H_2$  pela alimentação livre de  $H_2$  e retomar a operação normal.

[0069] Esta técnica de regeneração tem pelo menos várias vantagens. Ela é fácil de implementar e de baixo custo. O hidrogênio pode facilmente dissolver em xilenos no nível requerido. A título de exemplo, a 160 psia, 71 ppm de  $H_2$  serão dissolvidos em xilenos à temperatura ambiente. Ela não requer esses equipamentos de processo caros e complexos como separador e recompressor que são necessários para a alta pressão parcial de  $H_2$  em tecnologias de isomerização em fase de vapor convencionais. A regeneração é feita com uma alimentação de xileno contendo  $H_2$  nas mesmas condições que aquelas para a operação normal, o que significa que mesmo durante a regeneração, o reator ainda está produzindo xilenos de equilíbrio ou perto do equilíbrio; assim, não haveria nenhuma perda de produtividade. Em modalidades, o operador pode aumentar a concentração de  $H_2$  durante a regeneração para tão alto como 100% de  $H_2$  e 0% de xilenos e ainda alcançar o objetivo.

[0070] Em outra modalidade, baixos níveis de ppm de  $H_2$ , tal como 4 a 100 ppm, de preferência de 4 a 10 ppm (dentro do erro de amostragem padrão possível por técnicas de medição correntes), são dissolvidos na alimentação de xileno e alimentados ao reator continuamente durante toda a operação. O  $H_2$  nesses níveis evitará completamente a desativação do catalisador. Como um resultado, nesta modalidade, é proporcionado um processo permitindo operação longa, contínua sem qualquer necessidade de parar para regeneração. Além das vantagens listadas acima, nesta modalidade um rendimento de PX

consistentemente alto é possível em todos os momentos.

[0071] A purificação da corrente de alimentação por remoção de fenol e/ou estireno pode ser feita por qualquer método conhecido na arte. Os métodos de remoção de fenol e/ou estireno ou outras olefinas foram divulgados nas Publicações US 2012-0048780; 2012-0316375; Pedidos de Patente US 13/618.211; 13/875.373; 13/875.402; e referências discutidas neste documento. Estes processos são particularmente utilizados com vantagem quando a fonte de fenóis e/ou estireno são de um processo de reator de alquilação compreendendo o contato de metanol e/ou dimetil éter com benzeno e/ou tolueno na presença de um catalisador ativo ácido, em particular um catalisador ZSM-5 contendo fósforo que foi submetido a vapor a uma temperatura da ordem de 538°C (1000° F), tal como de cerca de 500 a cerca de 650°C. Os materiais preferidos para remover pelo menos uma porção de fenol da corrente de alimentação para o processo de isomerização da presente invenção incluem alumina, sílica, peneiras moleculares, zeólitos, resinas orgânicas básicas e suas misturas; material preferido para remover pelo menos uma porção de estireno da corrente de alimentação para o processo de isomerização da presente invenção incluem peneiras moleculares MWW, argila e suas misturas, tal como pelo menos um de peneiras moleculares MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, EMM-10 e argilas Engelhard F-24, Filtrol 24, Filtrol 25 e Filtrol 62, argila Attapulugus e argila Tonsil.

[0072] Um especialista na arte de posse da presente revelação pode facilmente confirmar que fenol e/ou estireno podem estar presentes em numerosas fontes de para-xileno. A título de exemplo, essas impurezas podem ser provenientes de cargas anteriores e podem estar presentes em para-xileno importado, ou podem vir de outros processos (que não alquilação na presença de um catalisador ativo ácido), tal como reformado. Reformado pode ter, por exemplo, da ordem de 200 a

300 ppm de estireno e da ordem de 600 a 800 ppm de espécies de estireno (incluindo dimetil estireno). Estas são apenas algumas das muitas fontes de para-xileno que precisam ser purificadas de fenol e/ou estireno a fim de se tornarem correntes de alimentação adequadas para o presente processo compreendendo isomerização de líquido.

[0073] Embora as modalidades ilustrativas da invenção tenham sido descritas com particularidade, será entendido que várias outras modificações serão evidentes e podem ser prontamente feitas pelos peritos na técnica sem se afastar do espírito e escopo da invenção.

[0074] Nomes comerciais aqui utilizados são indicados por um símbolo <sup>TM</sup> ou símbolo ®, indicando que os nomes podem ser protegidos por determinados direitos de marca, por exemplo, eles podem ser marcas comerciais registradas em várias jurisdições. Todas as patentes e pedidos de patente, procedimentos de teste (tal como métodos ASTM, métodos UL e similares) e outros documentos citados neste pedido são totalmente incorporados por referência na medida em que essa divulgação não seja inconsistente com esta invenção e para todas as jurisdições nas quais tal incorporação é permitida. Quando limites inferiores numéricos e limites superiores numéricos são aqui listados, faixas de qualquer limite inferior a qualquer limite superior são contempladas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a isomerização de uma corrente de alimentação de hidrocarboneto aromático esgotada de para-xileno compreendendo fenol, caracterizado pelo fato de que a referida isomerização de uma corrente de alimentação esgotada de para-xileno é conduzida na presença de um catalisador compreendendo HZSM-5, em que o referido HZSM-5 é definido por um tamanho de cristal médio  $<0,1$  micron e uma razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na faixa de cerca de 20 a 100, em um reator a uma temperatura menor que  $295^\circ\text{C}$  e uma pressão suficiente para manter os xilenos em fase líquida para produzir um produto de isomerização.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida corrente de alimentação contém fenol na quantidade de 10 ppm ou menos.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida corrente de alimentação contém fenol na quantidade de 5 ppm ou menos.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida corrente de alimentação contém fenol na quantidade de 2 ppm ou menos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, ainda caracterizado pelo fato de que o referido processo é operado em um modo contínuo com uma corrente de alimentação contendo baixos níveis de ppm de  $\text{H}_2$  dissolvido na faixa de cerca de 4 a 100 ppm.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, ainda caracterizado pelo fato de que o referido processo é operado em um modo contínuo com uma corrente de alimentação contendo baixos níveis de ppm de  $\text{H}_2$  dissolvido na faixa de cerca de 4 a 20 ppm.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, ainda caracterizado pelo fato de que o referido processo é operado em um modo

cíclico com uma corrente de alimentação livre de H<sub>2</sub> e ainda em que o referido catalisador é periodicamente regenerado por uma etapa incluindo contatar o referido catalisador com uma corrente de alimentação contendo H<sub>2</sub>, em que a referida corrente de alimentação livre de H<sub>2</sub> é definida como contendo menos do que 4 ppm de H<sub>2</sub> dissolvido e a referida corrente de alimentação contendo H<sub>2</sub> contém cerca de 4 ou mais ppm de H<sub>2</sub> dissolvido.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido reator está a uma temperatura de 260°C ou menos.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que inclui uma etapa de diminuir a quantidade de fenol a montante da referida isomerização.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida corrente esgotada de para-xileno é definida como uma corrente de alimentação de hidrocarboneto aromático que consiste essencialmente em xilenos em que a concentração de para-xileno é menor que cerca de 22% em peso em relação ao total de hidrocarbonetos aromáticos C8 na referida corrente de alimentação.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a referida diminuição compreende:

tratar uma corrente de alimentação contendo para-xileno compreendendo fenol para reduzir a quantidade de pelo menos um do referido fenol, em que o referido tratamento compreende:

(i) contatar a referida corrente de alimentação contendo para-xileno com um material seletivo para a redução de fenol em relação a para-xileno para produzir um primeiro produto tendo uma concentração reduzida de fenol.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a referida corrente de alimentação contendo pa-



ra-xileno compreende para-xileno de para-xileno reformado, importado, de reação de alquilação e misturas destes.

RENDIMENTOS DE PX PARA CATALISADORES DE CRISTAIS I, II e III

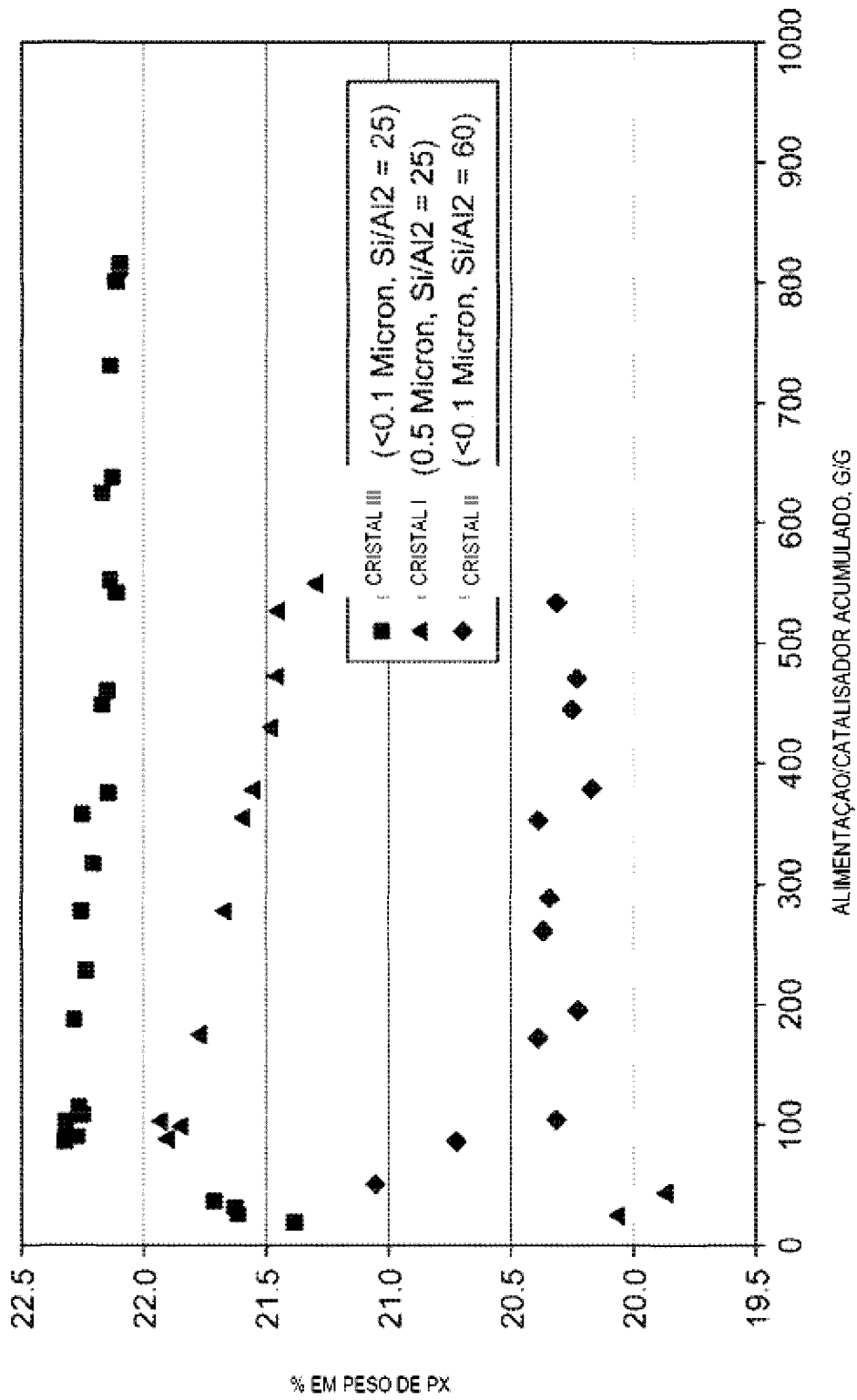


Fig. 1

RENDIMENTOS DE PX DA PASSAGEM #1 COM ALIMENTAÇÕES DE TESTE E PASSAGEM #2 COM ALIMENTAÇÕES DE REFERENCIA

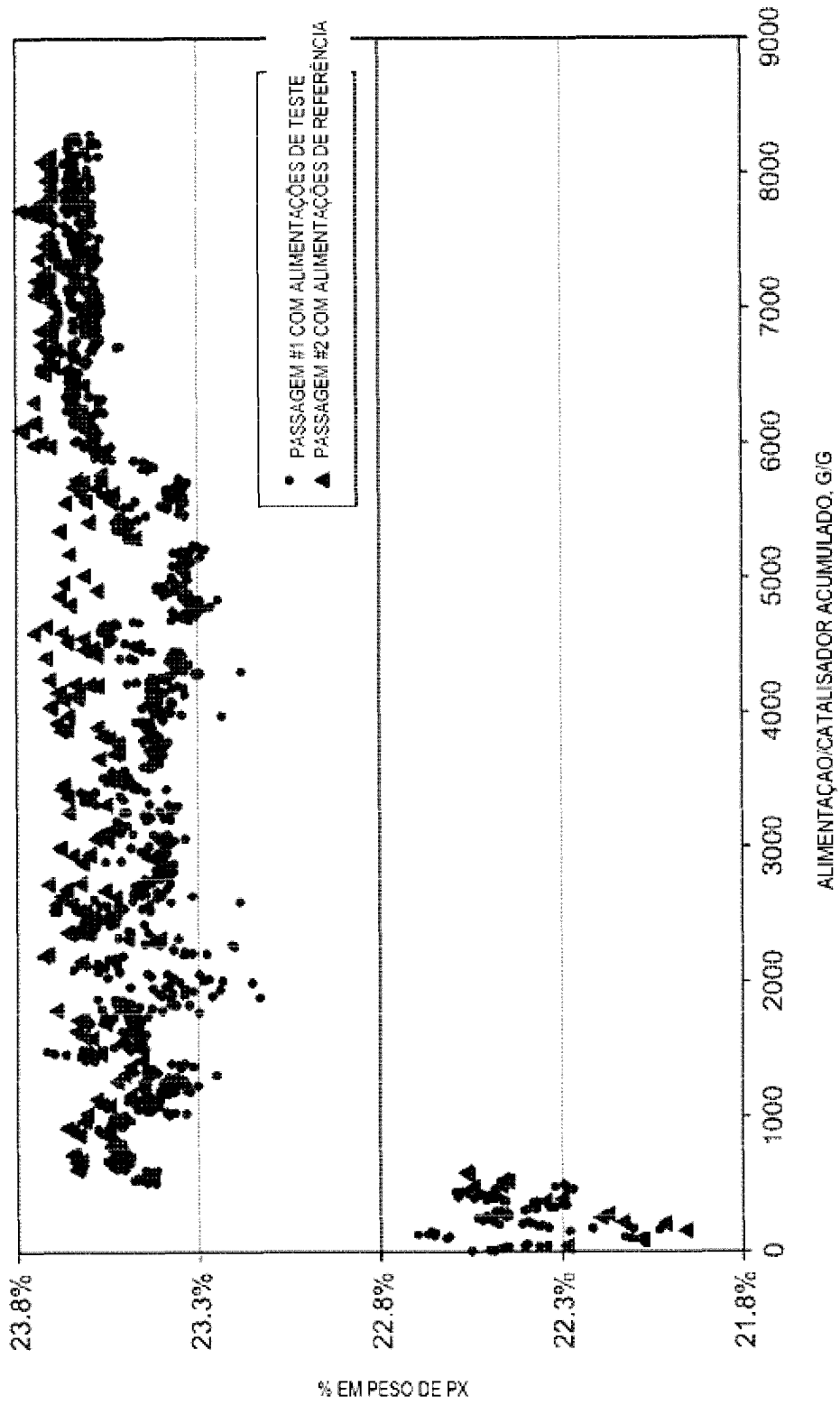


Fig. 2