

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 915 260**

51 Int. Cl.:

B01J 29/04 (2006.01)
B01J 29/08 (2006.01)
B01J 29/18 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
B01J 29/90 (2006.01)
B01J 38/02 (2006.01)
B01J 38/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2008** **PCT/US2008/079051**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2009** **WO09058522**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2008** **E 08843532 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2022** **EP 2217374**

54 Título: **Un proceso para rejuvenecer una composición de catalizador**

30 Prioridad:

02.11.2007 US 985056 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2022

73 Titular/es:

BADGER LICENSING, LLC (100.0%)
One Financial Center
Boston, MA 02111, US

72 Inventor/es:

HELTON, TERRY, E.;
NANDA, VIJAY;
TAI, WEI-PING;
JURGENS-KOWAL, TERESA, A. y
KEVILLE, KATHLEEN, M.

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

Observaciones:

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

ES 2 915 260 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un proceso para rejuvenecer una composición de catalizador

5 **Campo de esta invención**

Esta divulgación se refiere a un proceso de rejuvenecimiento del catalizador.

Antecedentes de esta invención

10 Los materiales de tamiz molecular, tanto naturales como sintéticos, tienen propiedades catalíticas para varios tipos de conversión de hidrocarburos. Ciertos tamices moleculares (por ejemplo, zeolitas, AIPO y/o materiales mesoporosos) son materiales cristalinos ordenados, porosos que tienen una estructura cristalina definida. Dentro del material del tamiz molecular cristalino hay un gran número de cavidades que pueden estar interconectadas por varios canales o
15 poros. Estas cavidades y poros son de tamaño uniforme dentro de un material de tamiz molecular específico. Dado que las dimensiones de estos poros son tales que aceptan moléculas de adsorción de ciertas dimensiones mientras rechazan las de dimensiones más grandes, estos materiales se conocen como "tamices moleculares" y se utilizan en una variedad de procesos industriales.

20 Tales tamices moleculares, tanto naturales como sintéticos, incluyen una amplia variedad de óxidos cristalinos de elementos tetravalentes que contienen iones positivos. Estos óxidos de elemento tetravalente se pueden describir como una estructura tridimensional rígida de YO_4 y un óxido de elemento trivalente, como un óxido de elemento del grupo 13 (por ejemplo, AlO_4) (tal como se define en Periodic Table, Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985)). Los tetraedros están reticulados por el intercambio de átomos de oxígeno, por lo que la relación del elemento trivalente
25 total (por ejemplo, aluminio) y los átomos tetravalentes a los átomos de oxígeno es de 1:2. La electrovalencia de los tetraedros que contienen el elemento trivalente (por ejemplo, aluminio) se equilibra mediante la inclusión en el cristal de un catión, por ejemplo, un protón, un catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo. Esto se puede expresar como la relación del elemento trivalente (por ejemplo, aluminio) al número de varios cationes, tal como H^+ , $\text{Ca}^{2+}/2$, $\text{Sr}^{2+}/2$, Na^+ , K^+ , o Li^+ , siendo igual a la unidad.

30 Los tamices moleculares que encuentran aplicación en la catálisis incluyen cualquiera de los tamices moleculares cristalinos sintéticos o naturales. Ejemplos de estos tamices incluyen zeolitas de poro grande, zeolitas de tamaño de poro intermedio y zeolitas de poro pequeño. Estas zeolitas y sus isotipos se describen en "Atlas of Zeolite Framework Types", eds. W. H. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, Elsevier, Quinta edición, 2001. Una zeolita de poro grande generalmente tiene un tamaño de poro de al menos aproximadamente 7 Å e incluye zeolitas de tipo estructural LTL, VFI, MAZ, FAU, OFF, *BEA y MOR (Comisión de Nomenclatura de Zeolitas de la IUPAC). Ejemplos de zeolitas de poro grande incluyen mazzita, ofretita, zeolita L, VPI-5, zeolita Y, zeolita X, omega y Beta. Una zeolita de tamaño de poro intermedio generalmente tiene un tamaño de poro de aproximadamente 5 Å a menos de aproximadamente 7 Å e incluye, por ejemplo, zeolitas de tipo estructural MFI, MEL, EUO, MTT, MFS, AEL, AFO, HEU, FER, MWW, y TON
40 (Comisión de Nomenclatura de Zeolitas de la IUPAC). Los ejemplos de zeolitas de tamaño de poro intermedio incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, "Material de la familia MCM-22", silicalita 1 y silicalita 2. Una zeolita de tamaño de poro pequeño tiene un tamaño de poro de aproximadamente 3 Å a menos de aproximadamente 5,0 Å e incluye, por ejemplo, zeolitas de tipo estructural CHA, ERI, KFI, LEV, SOD y LTA (Comisión de Nomenclatura de Zeolitas de la IUPAC). Los ejemplos de zeolitas de poro pequeño incluyen ZK-4, ZSM-2, SAPO-34, SAPO-35, ZK-14, SAPO-42, ZK-21, ZK-22,
45 ZK-5, ZK-20, zeolita A, chabazita, zeolita T, gmelinita, ALPO-17 y clinoptilolita.

La expresión "material de la familia MCM-22" (o "material de la familia MCM-22" o "tamiz molecular de la familia MCM-22"), tal como se utiliza en el presente documento, incluye uno o más de:

- 50 (i) tamices moleculares elaborados a partir de una celda unitaria de bloque de construcción cristalino de primer grado común, celda unitaria que tiene la topología estructural MWW. (Una celda unitaria es una disposición espacial de átomos que, si se apila en un espacio de tres dimensiones, describe la estructura de cristal. Tales estructuras cristalinas se analizan en el "Atlas of Zeolite Framework Types", Quinta Edición, 2001);
- 55 (ii) tamices moleculares elaborados a partir de un bloque de construcción de segundo grado común, que son un apilamiento bidimensional de tales celdas unitarias de topología estructural MWW, formando una monocapa de un grosor de celda unitaria, preferentemente un grosor de celda unitaria c;
- (iii) tamices moleculares elaborados a partir de bloques de construcción de segundo grado común, que son capas de un grosor de una o más de una celda unitaria, en donde la capa de grosor de más de una celda unitaria se elabora a partir del apilamiento, el empaquetamiento o la unión de al menos dos monocapas de un grosor de celda unitaria. El apilamiento de tales bloques de construcción de segundo grado puede ser de manera regular, de manera irregular, de manera aleatoria o cualquier combinación de las mismas; y
- 60 (iv) tamices moleculares elaborados mediante cualquier combinación regular o aleatoria bidimensional o tridimensional de células unitarias que tienen la topología estructural MWW.

65 Los materiales de la familia MCM-22 se caracterizan por tener un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d de $12,4 \pm 0,25$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstroms (ya sea calcinados o según se sintetizan). Los

- materiales de la familia MCM-22 también se pueden caracterizar por tener un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d de $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstroms (ya sea calcinados o según se sintetizan). Los datos de difracción de rayos X utilizados para caracterizar el tamiz molecular se obtienen mediante técnicas convencionales utilizando el doblete de cobre K-alfa como la radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y un ordenador asociado como sistema de recogida. Los materiales que pertenecen a la familia MCM-22 incluyen MCM-22 (descrito en la patente de EE. UU. n.º 4.954.325 y la solicitud de patente de EE. UU. n.º 11/823.722), PSH-3 (descrito en la patente de EE. UU. n.º 4.439.409), SSZ-25 (descrito en la patente de EE. UU. n.º 4.826.667), ERB-1 (descrito en la patente europea n.º 0293032), ITQ-1 (descrito en la patente de EE. UU. n.º 6.077.498), ITQ-2 (descrito en la publicación de patente internacional n.º WO97/17290), ITQ-30 (descrito en la publicación de patente internacional n.º WO2005118476), MCM-36 (descrito en la patente de EE. UU. n.º 5.250.277), MCM-49 (descrito en la patente de EE. UU. n.º 5.236.575), UZM-8 (descrito en la patente de EE. UU. n.º 6.756.030), MCM-56 (descrito en la patente de EE. UU. n.º 5.362.697), EMM-10-P (descrito en la solicitud de patente de EE. UU. n.º 11/823.129) y EMM-10 (descrito en las solicitudes de patente de EE. UU. n.º 11/824.742 y 11/827.953).
- Debe apreciarse que los tamices moleculares de la familia MCM-22 descritos anteriormente se distinguen de los catalizadores de alquilación de zeolitas de poro grande convencionales, como la mordenita, en que los materiales MCM-22 tienen cavidades superficiales de 12 anillos que no se comunican con el sistema de poros internos de 10 anillos del tamiz molecular.
- Los materiales zeolíticos designados por IZA-SC como pertenecientes a la topología MWW son materiales multicapa que tienen dos sistemas de poros que surgen de la presencia de anillos de 10 y 12 miembros. El Atlas of Zeolite Framework Types clasifica cinco materiales con nombres diferentes que tienen la misma topología: MCM-22, ERB-1, ITQ-1, PSH-3 y SSZ-25.
- Se ha descubierto que los tamices moleculares de la familia MCM-22 son útiles en una variedad de procesos de conversión de hidrocarburos. Ejemplos de tamices moleculares de la familia MCM-22 son MCM-22, MCM-49, MCM-56, ITQ-1, PSH-3, SSZ-25 y ERB-1. Dichos tamices moleculares son útiles para la alquilación de compuestos aromáticos. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 6.936.744 desvela un proceso para producir un compuesto aromático monoalquilado, particularmente cumeno, que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto aromático polialquilado con un compuesto aromático alquilable en condiciones de fase líquida al menos parcial y en presencia de un catalizador de transalquilación para producir el compuesto aromático monoalquilado, en donde el catalizador de transalquilación comprende una mezcla de al menos dos tamices moleculares cristalinos diferentes, en donde cada uno de dichos tamices moleculares se selecciona de zeolita beta, zeolita Y, mordenita y un material que tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d de $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstrom (Å).
- Los tamices moleculares de la familia MCM-22, incluidos MCM-22, MCM-49 y MCM-56 tienen varias aplicaciones en procesos de conversión de hidrocarburos. Lamentablemente, las aplicaciones industriales de los catalizadores de zeolita se han visto obstaculizadas debido a algunas desventajas importantes asociadas con las técnicas de síntesis actuales que hacen que la producción a gran escala de estos catalizadores sea complicada y, por lo tanto, costosa. En la actualidad, los catalizadores de zeolita cristalina se sintetizan principalmente mediante tratamiento hidrotérmico en fase líquida convencional, incluyendo el método de cristalización y siembra *in situ*, y el método de transporte en fase líquida.
- El etilbenceno es una materia prima clave en la producción de estireno y se produce mediante la reacción de etileno y benceno en presencia de un catalizador ácido. Las antiguas plantas de producción de etilbenceno, de manera típica construidas antes de 1980, usaban AlCl_3 o BF_3 como catalizador ácido. En general, las plantas más nuevas han estado cambiando a catalizadores ácidos basados en zeolita.
- Tradicionalmente, el etilbenceno se ha producido en sistemas de reactores de fase de vapor, en los que la reacción de etilación del benceno con el etileno se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente $380\text{--}420^\circ\text{C}$ y una presión de $9\text{--}15\text{ kg/cm}^2\text{-g}$ en múltiples lechos fijos de catalizador de zeolita. El etileno reacciona de manera exotérmica con el benceno para formar etilbenceno, aunque también se producen reacciones en cadena y secundarias no deseables. Aproximadamente el 15 % del etilbenceno formado reacciona, además, con etileno para formar isómeros de dietilbenceno (DEB en inglés), isómeros de tri-etilbenceno (TEB en inglés) y productos aromáticos más pesados. Todos estos productos de reacción en cadena se denominan de manera común bencenos polietilados (PEB en inglés). Además de las reacciones de etilación, la formación de isómeros de xileno como productos de traza se produce mediante reacciones secundarias. Esta formación de xileno en los procesos de fase de vapor puede producir un producto de etilbenceno con aproximadamente el 0,05-0,20 % en peso de xilenos. Los xilenos se presentan como una impureza en el producto de estireno posterior y, en general, se consideran no deseables.
- Con el fin de minimizar la formación de PEB, un exceso estequiométrico de benceno, aproximadamente 400-2000 % por pase, se aplica, dependiendo de la optimización del proceso. El efluente procedente del reactor de etilación contiene aproximadamente el 70-85 % en peso de benceno sin reaccionar, aproximadamente el 12-20 % en peso de producto de etilbenceno y aproximadamente el 3-4 % en peso de PEB. A fin de evitar una pérdida de rendimiento, los PEB se convierten de nuevo en etilbenceno mediante transalquilación con benceno adicional, normalmente en un

reactor de transalquilación separado.

A modo de ejemplo, la etilación en fase de vapor de benceno sobre la zeolita ZSM-5 de aluminosilicato cristalino se desvela en las patentes estadounidenses n.º 3.751.504 (Keown et al.), 3.751.506 (Burress) y 3.755.483 (Burress).

En los últimos años, la tendencia en la industria ha sido la transición de los reactores de fase de vapor a los reactores de fase líquida. Los reactores de fase líquida funcionan a una temperatura de aproximadamente 180-270 °C, que está por debajo de la temperatura crítica del benceno (aproximadamente 290 °C). Una ventaja del reactor de fase líquida es la formación muy baja de xilenos y otros subproductos no deseables. La velocidad de la reacción de etilación es normalmente menor en comparación con la fase de vapor, pero la temperatura de diseño más baja de la reacción en fase líquida habitualmente compensa económicamente los aspectos negativos asociados al mayor volumen de catalizador. Por tanto, debido a la cinética de las temperaturas de etilación más bajas, que resultan del catalizador en fase líquida, la velocidad de las reacciones en cadena que forman los PEB es considerablemente menor; a saber, aproximadamente el 5-8 % del etilbenceno se convierte en PEB en las reacciones en fase líquida frente al 15-20 % convertido en las reacciones en fase de vapor. Por tanto, el exceso estequiométrico de benceno en los sistemas de fase líquida es de manera típica el 150-400 %, en comparación con el 400-2000 % en la fase de vapor.

La etilación en fase líquida de benceno que usa zeolita beta como catalizador se desvela en la patente estadounidense n.º 4.891.458 y en las publicaciones de patentes europeas n.º 0432814 y 0629549. Más recientemente, se ha desvelado que la MCM-22 y sus análogos estructurales tienen utilidad en estas reacciones de alquilación/transalquilación, véase, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 4.992.606 (MCM-22), la patente estadounidense n.º 5.258.565 (MCM-36), la patente estadounidense n.º 5.371.310 (MCM-49), la patente estadounidense n.º 5.453.554 (MCM-56), la patente estadounidense n.º 5.149.894 (SSZ-25); la patente estadounidense n.º 6.077.498 (ITQ-1); y la patente estadounidense n.º 6.231.751 (ITQ-2).

Aunque las plantas de etilbenceno en fase líquida ofrecen ventajas significativas sobre los procesos en fase de vapor, porque necesariamente operan a temperaturas más bajas, los procesos en fase líquida tienden a ser más sensibles a los venenos del catalizador que sus equivalentes en fase de vapor, haciéndolos de utilidad limitada con corrientes de etileno y benceno de menor grado sin un pretratamiento de alimentación significativo. Sin embargo, la purificación de las corrientes de alimentación de alquilación es un negocio costoso y, por lo tanto, existe un interés considerable en desarrollar procesos que puedan operar con corrientes de alimentación de grado inferior.

Después de que el catalizador se pone en funcionamiento durante un período de tiempo, el catalizador normalmente se desactivará debido a la coquización o al depósito de hidrocarburos, especialmente componentes que contienen nitrógeno. Después de la desactivación, el catalizador normalmente necesita ser regenerado para eliminar el coque y los venenos como el nitrógeno y el azufre. Normalmente, la regeneración se realiza "*in situ*" o "*ex situ*" quemando el catalizador agotado en el aire. Algunos catalizadores son sensibles a la cantidad de humedad en el aire. También se forma agua durante el proceso de combustión de eliminación del carbono del catalizador.

La patente estadounidense n.º 3.418.256 y la publicación de patente internacional n.º WO94/20213 desvelan procesos para la regeneración de catalizadores de conversión de hidrocarburos de zeolita de silicato de aluminio cristalino que se han utilizado en el tratamiento de materias primas de petróleo que contienen azufre. Las patentes estadounidenses números 5.405.814 y 5.166.454 desvelan procesos para la regeneración con hidrógeno de catalizadores usados en la conversión de olefinas en éteres. El documento WO2006/128649 A1 desvela un proceso para el rejuvenecimiento de catalizadores que se lleva a cabo a una temperatura máxima de 300 °C.

Los presentes inventores han descubierto que un rejuvenecimiento con gas inerte en lugar de una regeneración con aire es adecuado para eliminar los compuestos de carbono, nitrógeno y azufre del catalizador agotado, especialmente para el catalizador agotado en un proceso de alquilación.

Sumario de esta invención

Esta invención proporciona un método para rejuvenecer un catalizador, que comprende poner en contacto el catalizador con una materia prima gaseosa inerte en condiciones de rejuvenecimiento durante al menos una hora, preferentemente de 1 hora a 10 días, más preferentemente de 12 horas a 5 días, lo más preferentemente de 24 horas a 3 días, para formar un catalizador rejuvenecido y un producto gaseoso, en donde el catalizador comprende al menos el 10 % en peso, preferentemente el 50 % en peso, de un tamiz molecular, en donde el catalizador antes de la etapa de poner en contacto comprende del 0,001 % en peso al 45 % en peso, preferentemente del 0,1 % en peso al 10 % en peso, de hidrocarburos y del 0,001 a 10 % en peso, preferentemente del 0,01 al 5 % en peso, de componentes que contienen nitrógeno basado en el peso total del catalizador antes de la etapa de poner en contacto, en donde el tamiz molecular comprende al menos uno de los tamices moleculares de la familia MCM-22, un tamiz molecular que tiene una estructura de tipo *BEA, un tamiz molecular que tiene una estructura de tipo FAU, y un tamiz molecular que tiene una estructura de tipo MOR, en donde la materia prima gaseosa inerte comprende al menos el 95 % en peso de nitrógeno, en donde el producto gaseoso tiene al menos una parte de la materia prima gaseosa inerte y al menos una parte de los hidrocarburos del catalizador y al menos una parte de los componentes del catalizador que contienen nitrógeno, en donde las condiciones de rejuvenecimiento comprenden una temperatura en el intervalo de 400 a 600 °C,

preferentemente de 500 a 560 °C, más preferentemente, de 530 a 550 °C, una presión en el intervalo de 101,3 kPa-a a 10130 kPa-a, una velocidad horaria espacial en el intervalo de 0,05 a 10 metros cúbicos normales de materia prima gaseosa inerte por hora por kilogramo de catalizador, preferentemente de 0,1 a 2,5 metros cúbicos normales de materia prima gaseosa inerte por hora por kilogramo de catalizador, y más preferentemente de aproximadamente 0,5 a 1,5 metros cúbicos normales de materia prima gaseosa inerte por hora por kilogramo de catalizador.

En algunos aspectos, el catalizador rejuvenecido comprende al menos un 50 % en peso menos de hidrocarburos y al menos un 50 % en peso menos de componentes que contienen nitrógeno que el catalizador antes de la etapa de poner en contacto.

En otros aspectos, la materia prima gaseosa inerte comprende menos del 5 % en volumen de compuestos que contienen nitrógeno (sin incluir N₂). En aspectos adicionales, la materia prima gaseosa inerte comprende menos del 1 % en peso de agua.

En algunas realizaciones, el tamiz molecular es un tamiz molecular de la familia MCM-22. En una realización preferida, el tamiz molecular comprende al menos una MCM-22, MCM-49, MCM-56, zeolita beta, zeolita Y, y zeolita mordenita.

En algunas realizaciones, el método de esta divulgación comprende además una etapa de reciclar al menos una parte del producto gaseoso a la etapa de poner en contacto (a). En una realización preferida, el método de esta divulgación recicla menos del 90 % en peso, tal como menos del 80 % en peso o menos del 75 % en peso, del producto gaseoso a la etapa de poner en contacto (a).

En algunas realizaciones, el método de esta divulgación comprende además una etapa de separación de al menos una parte de los hidrocarburos y al menos una parte de los componentes que contienen nitrógeno en el producto gaseoso. En una realización preferida, la etapa de separación es anterior a la etapa de reciclado.

En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador agotado de un proceso de etilbenceno o un proceso de cumeno.

Descripción detallada de esta invención

Como se usan en la presente memoria descriptiva, la expresión "tipo estructural" se utiliza en el sentido descrito en el "Atlas of Zeolite Framework Types", 2001.

Tal como se utiliza en el presente documento, el esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica se usa como se describe en "Chemical and Engineering News", 63(5), 27 (1985).

El término "wppm", como se usa en el presente documento, se define como partes por millón en peso.

La expresión "componentes que contienen nitrógeno", como se usa en el presente documento, significa un compuesto que tiene al menos un átomo de nitrógeno por molécula, como el amoníaco y la piridina, excepto nitrógeno.

El término "hidrocarburos" en el catalizador como se usa en el presente documento significa hidrocarburo adsorbido (física o químicamente) en el catalizador. El término "hidrocarburos" sobre el catalizador como se usa en el presente documento también incluye coque depositado sobre el catalizador.

Catalizador de rejuvenecimiento

En algunas realizaciones, esta divulgación se refiere a un método para rejuvenecer un catalizador, que comprende poner en contacto el catalizador con una materia prima gaseosa inerte en condiciones de rejuvenecimiento durante al menos una hora, preferentemente de 1 hora a 10 días, más preferentemente de 12 horas a 5 días, lo más preferentemente de 24 horas a 3 días, para formar un catalizador rejuvenecido y un producto gaseoso, en donde el catalizador comprende al menos el 10 % en peso, preferentemente el 50 % en peso, de un tamiz molecular, en donde el catalizador antes de la etapa de poner en contacto comprende del 0,001 % en peso al 45 % en peso, preferentemente del 0,1 % en peso al 10 % en peso, de hidrocarburos y del 0,001 a 10 % en peso, preferentemente del 0,01 al 5 % en peso, de componentes que contienen nitrógeno basado en el peso total del catalizador antes de la etapa de poner en contacto, en donde el tamiz molecular comprende al menos uno de los tamices moleculares de la familia MCM-22, un tamiz molecular que tiene una estructura de tipo *BEA, un tamiz molecular que tiene una estructura de tipo FAU, y un tamiz molecular que tiene una estructura de tipo MOR, en donde la materia prima gaseosa inerte comprende al menos el 95 % en peso de nitrógeno, en donde el producto gaseoso tiene al menos una parte de la materia prima gaseosa inerte y al menos una parte de los hidrocarburos del catalizador y al menos una parte de los componentes del catalizador que contienen nitrógeno, en donde las condiciones de rejuvenecimiento comprenden una temperatura en el intervalo de 400 a 600 °C, preferentemente de 500 a 560 °C, más preferentemente, de 530 a 550 °C, una presión en el intervalo de 101,3 kPa-a a 10130 kPa-a, una velocidad horaria espacial en el intervalo de 0,05 a 10 metros cúbicos normales de materia prima gaseosa inerte por hora por kilogramo de catalizador, preferentemente de 0,1 a 2,5 h⁻¹ y, más preferentemente, de 0,5 a 1,5 h⁻¹.

La composición de catalizador o la composición de catalizador rejuvenecida por el método de esta divulgación es útil como catalizador en una amplia gama de procesos, incluyendo procesos de separación y procesos de conversión de hidrocarburos. Ejemplos específicos de procesos de conversión de hidrocarburos que son catalizados de manera efectiva por los tamices moleculares cristalinos de esta divulgación por sí mismos o en combinación con una o más sustancias catalíticamente activas, incluidos otros tamices moleculares cristalinos, incluyen lo siguiente:

(i) alquilación de hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, con olefinas de cadena larga, por ejemplo, una olefina C_{14} , con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de aproximadamente 340 °C a aproximadamente 500 °C, una presión de aproximadamente 101 a aproximadamente 20200 kPa-a (absoluto), una velocidad espacial horaria de peso de aproximadamente 2 h^{-1} a aproximadamente 2000 h^{-1} y una relación molar de hidrocarburo aromático/olefina de aproximadamente 1/1 a aproximadamente 20/1, para proporcionar compuestos aromáticos de alquilo de cadena larga que se pueden sulfonar posteriormente para proporcionar detergentes sintéticos;

(ii) alquilación de hidrocarburos aromáticos con olefinas gaseosas para proporcionar compuestos alquilaromáticos de cadena corta, por ejemplo, la alquilación de benceno con propileno para proporcionar cumeno, con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 125 °C, una presión de aproximadamente 101 a aproximadamente 3030 kPa-a, y una velocidad espacial horaria de peso de hidrocarburo aromático (WHSV) de 5 h^{-1} a aproximadamente 50 h^{-1} ;

(iii) alquilación de reformado que contiene cantidades sustanciales de benceno y tolueno con gas combustible que contiene olefinas C_5 para proporcionar, entre otros, mono- y di-alquilatos con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de aproximadamente 315 °C a aproximadamente 455 °C, una presión de aproximadamente 3000 a aproximadamente 6000 kPa-a, una olefina de WHSV de aproximadamente 0,4 h^{-1} a aproximadamente 0,8 h^{-1} , un reformado de WHSV de aproximadamente 1 h^{-1} a aproximadamente 2 h^{-1} y un reciclado de gas de aproximadamente 1,5 a 2,5 vol/vol de alimentación de gas combustible;

(iv) alquilación de hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno y naftaleno, con olefinas de cadena larga, por ejemplo, una olefina C_{14} , para proporcionar materias de base lubricantes aromáticas alquiladas con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 260 °C y una presión de aproximadamente 2600 a 3500 kPa-a;

(v) alquilación de fenoles con olefinas o alcoholes equivalentes para proporcionar alquil fenoles de cadena larga con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 250 °C, una presión de aproximadamente 1500 a 2300 kPa-a y una WHSV total de aproximadamente 2 h^{-1} a aproximadamente 10 h^{-1} ;

(vi) conversión de parafinas ligeras a olefinas y compuestos aromáticos con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de aproximadamente 425 °C a aproximadamente 760 °C y una presión de aproximadamente 170 a aproximadamente 15000 kPa-a;

(vii) conversión de olefinas ligeras a gasolina, hidrocarburos destilados y lubricantes con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de aproximadamente 175 °C a aproximadamente 375 °C y una presión de aproximadamente 800 a aproximadamente 15000 kPa-a;

(viii) hidrocrackeo en dos etapas para mejorar las corrientes de hidrocarburos que tienen puntos de ebullición iniciales superiores a aproximadamente 260 °C a destilados de calidad y productos del intervalo de ebullición de la gasolina en una primera etapa usando el tamiz molecular de la familia MCM-22 de esta divulgación en combinación con un metal de los Grupos 8-10 como catalizador con efluente del mismo que reacciona en una segunda etapa usando zeolita Beta, también en combinación con un metal de los Grupos 8-10, como catalizador, las condiciones de reacción incluyendo, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de aproximadamente 340 °C a aproximadamente 455 °C, una presión de aproximadamente 3000 a aproximadamente 18000 kPa-a, una circulación de hidrógeno de aproximadamente 176 a aproximadamente 1760 litros/litro y una velocidad espacial horaria líquida (LHSV) de aproximadamente 0,1 a 10 h^{-1} ;

(ix) un proceso combinado de hidrocrackeo/desparafinado en presencia del tamiz molecular de la familia MCM-22 de esta divulgación y un componente de hidrogenación como catalizador, o una mezcla de dicho catalizador y zeolita Beta, con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 400 °C, una presión de aproximadamente 10000 a aproximadamente 11000 kPa-a, una LHSV de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,6 y una circulación de hidrógeno de aproximadamente 528 a aproximadamente 880 litros/litro;

(x) reacción de alcoholes con olefinas para proporcionar éteres mixtos, por ejemplo, la reacción de metanol con isobuteno y/o isopenteno para proporcionar metil-t-butil éter (MTBE) y/o t-amil metil éter (TAM) con condiciones de conversión que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 200 °C, una presión de aproximadamente 200 a aproximadamente 20000 kPa-a, una WHSV (gramos de olefina por gramos de zeolita por hora) de aproximadamente 0,1 h^{-1} a aproximadamente 200 h^{-1} y una relación de alimentación molar de alcohol a olefina de aproximadamente 0,1/1 a aproximadamente 5/1;

(xi) desproporción de tolueno con aromáticos C_9+ como coalimentación con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de aproximadamente 315 °C a aproximadamente 595 °C, una presión de aproximadamente 101 a aproximadamente 7200 kPa-a, una relación molar hidrógeno/hidrocarburo de aproximadamente 0 (sin hidrógeno añadido) a aproximadamente 10 y una WHSV de aproximadamente 0,1 h^{-1} a aproximadamente 30 h^{-1} ;

(xii) preparación del compuesto farmacéuticamente activo ácido 2-(4-isobutilfenil) propiónico, es decir, ibuprofeno, haciendo reaccionar isobutilbenceno con óxido de propileno para proporcionar el intermedio 2-(4-isobutilfenil)propanol seguido de oxidación del alcohol al correspondiente ácido carboxílico;

(xiii) uso como agente aglutinante de ácido en la reacción de aminas con componentes heterocíclicos reactivos con fibra en la preparación de tintes para preparar una solución que contiene tinte reactivo prácticamente libre de sal, como en la Patente Alemana n.º DE 3.625.693, incorporada como referencia en el presente documento en su totalidad;

(xiv) como absorbente para separar el diisocianato de 2,6-tolueno (2,6-TDI) de los isómeros si TDI como en la patente de EE. UU. n.º 4.721.807, incorporada como referencia en el presente documento en su totalidad, mediante el cual una mezcla de alimentación que comprende 2,6-TDI y 2,4-TDI se pone en contacto con el presente tamiz molecular de la familia MCM-22 que ha sido intercambiado catiónicamente con iones K para absorber el 2,6-TDI, seguido de la recuperación del 2,6-TDI por desorción con material desorbente que comprende tolueno;

(xv) como absorbente para separar 2,4-TDI de sus isómeros como en la patente de EE. UU. n.º 4.721.806, incorporada como referencia en el presente documento en su totalidad, mediante el cual una mezcla de alimentación que comprende 2,4-TDI y 2,6-TDI se pone en contacto con el presente tamiz molecular de la familia MCM-22 que ha sido intercambiado catiónicamente con iones Na, Ca, Li y/o Mg para absorber el 2,4-TDI, seguido de la recuperación del 2,4-TDI por desorción con material desorbente que comprende tolueno;

(xvi) en un proceso para disminuir el contenido de durenos de una fracción de fondos de 90-200 °C+ obtenida de la conversión catalítica de metanol a gasolina que comprende poner en contacto la fracción de fondos que contiene durenos con hidrógeno sobre un catalizador del presente tamiz molecular de familia MCM-22 con un metal de hidrogenación, en condiciones que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de aproximadamente 230 °C a aproximadamente 425 °C y una presión de aproximadamente 457 a aproximadamente 22000 kPa-a;

(xvii) en un proceso para la coproducción de fenol y cetonas que proceden de la alquilación de benceno, seguido de la formación del hidroperóxido de alquilbenceno y la escisión del hidroperóxido de alquilbenceno en fenol y cetona, por ejemplo, benceno y propileno en fenol y acetona, benceno y olefinas C₄ en fenol y metiletilcetona, como los descritos por ejemplo en la solicitud internacional PCT/EP2005/008557, que puede ir seguida por la conversión de fenol y acetona en bis-fenol-A como se describe en la solicitud internacional PCT/EP2005/008554, benceno en fenol y ciclohexanona, o benceno y etileno en fenol y metiletilcetona, como se describe, por ejemplo, en el documento PCT/EP2005/008551;

(xviii) en un proceso de reacciones de alquilación de benceno donde se requiere selectividad para el monoalquilbenceno, por ejemplo, sec-butilbenceno selectivamente a partir de benceno y alimentaciones de olefina C₄ ricas en butenos lineales, como se describe en la solicitud de patente internacional PCT EP2005/008557, preferentemente, esta conversión se lleva a cabo coalimentando benceno y la alimentación de olefina C₄ con el catalizador de la presente invención, a una temperatura de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 260 °C, por ejemplo, de aproximadamente 100 °C a 200 °C, una presión de 7000 kPa-a o menos, y una velocidad espacial horaria de peso (WHSV) de alimentación basada en agente alquilante C₄ de aproximadamente 0,1 a 50 h⁻¹ y una relación molar de benceno a agente alquilante C₄ de aproximadamente 1 a aproximadamente 50; y

(xix) en un proceso de transalquilaciones, tales como, por ejemplo, transalquilaciones de polialquilbenceno.

Ejemplos

Medición de la absorción de amoníaco:

Se carga un catalizador en un instrumento TGA. La temperatura aumenta de aproximadamente 25 °C a 500 °C bajo helio que fluye en un TGA. A continuación, se mantiene la temperatura durante 1 hora a 500 °C para eliminar la humedad. Se registra el peso neto del catalizador seco.

Después del secado, el catalizador se enfría a 250 °C bajo flujo de helio. A 250 °C, un 10 % en peso de mezcla de gas NH₃ (equilibrada con helio) se hace fluir sobre el catalizador y se controla la ganancia de peso de la adsorción de NH₃ según se mide por TGA. La absorción de NH₃ en peso se informa como equivalente molar (meq) NH₃ por gramo de catalizador seco a 250 °C.

Se usó un catalizador fresco de la familia MCM-22 y se midió por el método de absorción de NH₃ de esta divulgación. El catalizador fresco tiene 0,8591 meq NH₃/g de catalizador.

Ejemplo Comparativo 1

El catalizador fresco se desactivó poniendo en contacto los hidrocarburos en condiciones de desactivación aromática de alquilación. El catalizador agotado después de la desactivación se regeneró en el reactor de alquilación con aire a aproximadamente 540 °C, aproximadamente 300 kPa-a de presión, y aproximadamente 1,25 h⁻¹. La acidez promedio ha bajado de 0,8591 inicial a 0,5750 meq NH₃/g de catalizador. El catalizador regenerado con aire tiene una pérdida de acidez del catalizador de aproximadamente el 33 % según se mide por absorción de NH₃ en comparación con el catalizador fresco.

Ejemplo Comparativo 2

El catalizador nuevo se desactivó poniendo en contacto hidrocarburos en condiciones de alquilación aromática. El catalizador agotado después de la desactivación se regeneró fuera del reactor de alquilación con aire a aproximadamente 540 °C y aproximadamente 101,3 kPa-a de presión. La acidez promedio ha bajado de 0,8591 inicial a 0,5550 meq NH₃/g de catalizador. El catalizador regenerado con aire *ex situ* también tiene una pérdida de acidez del catalizador de aproximadamente el 33 % según se mide por absorción de NH₃ en comparación con el catalizador fresco.

Ejemplo 1

El catalizador nuevo se desactivó poniendo en contacto hidrocarburos en condiciones de alquilación aromática. El catalizador agotado después de la desactivación se rejuveneció en el reactor de alquilación con nitrógeno. La temperatura del reactor se incrementó desde aproximadamente 25 °C hasta 538 °C a una velocidad de aproximadamente 1 °C/min. A continuación, el reactor se mantuvo a 538 °C durante aproximadamente 24 horas. La velocidad horaria del volumen de gas para el nitrógeno era de aproximadamente 0,8 metros cúbicos normales de nitrógeno por hora por kilogramo de catalizador. La acidez promedio del catalizador rejuvenecido ha bajado de 0,8591 inicial a 0,7216 meq NH₃/g de catalizador. El catalizador rejuvenecido que fue rejuvenecido bajo N₂ a 538 °C solo ha dado como resultado una pérdida del 15 % en la acidez del catalizador medida por absorción de NH₃. Esta es una mejora de más del 50 % en comparación con la regeneración del aire. El catalizador desactivado tenía un contenido de carbono, en forma de coque y/o hidrocarburos, de aproximadamente 6-10 % en peso basado en el peso total del catalizador desactivado. El catalizador rejuvenecido tiene un contenido de carbono, en forma de coque y/o hidrocarburos, de aproximadamente 0,09-0,15 % en peso basado en el peso total del catalizador desactivado. El catalizador desactivado tenía un contenido de compuestos nitrogenados, según se mide por piroquimioluminiscencia (piroreactor Antek Modelo 772, detector 720), de aproximadamente 25-150 ppm en peso basado en el peso total del catalizador desactivado. El catalizador rejuvenecido tiene al menos un 80 % menos de contenido de compuestos nitrogenados, según se mide por piroquimioluminiscencia (piroreactor Antek Modelo 772, detector 720), que el catalizador desactivado.

Cuando los límites numéricos inferiores y los límites numéricos superiores se enumeran en el presente documento, se contemplan intervalos desde cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior.

Los significados de los términos utilizados en el presente documento tendrán su significado ordinario en la técnica; se tomará como referencia, en particular, al Handbook of Petroleum Refining Processes, tercera edición, Robert A. Meyers, Editor, McGraw-Hill (2004). Asimismo, cuando los límites numéricos inferiores y los límites numéricos superiores se enumeran en el presente documento, se contemplan intervalos desde cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior. Téngase en cuenta además que los nombres comerciales utilizados en el presente documento se indican con un símbolo [™] o un símbolo ®, indicando que los nombres pueden estar protegidos por ciertos derechos de marca registrada, por ejemplo, pueden ser marcas registradas en varias jurisdicciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para rejuvenecer un catalizador, que comprende poner en contacto el catalizador con una materia prima gaseosa inerte en condiciones de rejuvenecimiento durante al menos una hora para formar un catalizador rejuvenecido y un producto gaseoso, en donde dicho catalizador comprende al menos el 10 % en peso de un tamiz molecular, en donde antes de la etapa de poner en contacto dicho catalizador comprende del 0,001 % en peso al 45 % en peso de hidrocarburos y del 0,001 al 10 % en peso de componentes que contienen nitrógeno, dichos porcentajes en peso basados en el peso total de dicho catalizador antes de la etapa de poner en contacto, en donde dicho tamiz molecular comprende al menos uno de los tamices moleculares de la familia MCM-22, un tamiz molecular que tiene una estructura de tipo *BEA, un tamiz molecular que tiene una estructura de tipo FAU, y un tamiz molecular que tiene una estructura de tipo MOR, en donde dicha materia prima gaseosa inerte comprende al menos el 95 % en peso de nitrógeno, en donde dicho producto gaseoso tiene al menos una parte de dicha materia prima gaseosa inerte y al menos una parte de dichos hidrocarburos de dicho catalizador y al menos una parte de dichos componentes de dicho catalizador que contiene nitrógeno, en donde dichas condiciones de rejuvenecimiento comprenden una temperatura en el intervalo de 400 a 600 °C, una presión en el intervalo de 101,3 kPa-a a 10130 kPa-a, una velocidad horaria espacial en el intervalo de 0,05 a 10 metros cúbicos normales de materia prima gaseosa inerte por hora por kilogramo de catalizador.
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho catalizador antes de la etapa de poner en contacto comprende del 0,1 % en peso al 10 % en peso de hidrocarburos y del 0,01 al 5 % en peso de componentes que contienen nitrógeno basado en el peso total de dicho catalizador antes de la etapa de poner en contacto.
3. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicha materia prima gaseosa inerte comprende menos del 5 % en volumen de compuestos que contienen nitrógeno sin incluir N₂.
4. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicha materia prima gaseosa inerte comprende menos del 1 % en peso de agua.
5. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho tamiz molecular comprende al menos una MCM-22, MCM-49, MCM-56, zeolita beta, zeolita Y, y zeolita mordenita.
6. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dichas condiciones de rejuvenecimiento comprenden una temperatura en el intervalo de 500 a 560 °C, una presión en el intervalo de 101,3 kPa-a a 10130 kPa-a, una velocidad horaria espacial en el intervalo de 0,1 a 2,5 metros cúbicos normales de materia prima gaseosa inerte por hora por kilogramo de catalizador.
7. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dichas condiciones de rejuvenecimiento comprenden una temperatura en el intervalo de 530 a 550 °C, una presión en el intervalo de 101,3 kPa-a a 10130 kPa-a, una velocidad horaria espacial en el intervalo de 0,5 a 1,5 metros cúbicos normales de materia prima gaseosa inerte por hora por kilogramo de catalizador.
8. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho catalizador se pone en contacto con dicha materia prima gaseosa inerte en condiciones de rejuvenecimiento durante un período de tiempo en el intervalo de 1 hora a 10 días.
9. El método de cualquier reivindicación anterior, que comprende además una etapa de reciclar al menos una parte de dicho producto gaseoso a dicha etapa de poner en contacto.
10. El método de la reivindicación 9, reciclar menos del 90 % en peso de dicho producto gaseoso a dicha etapa de poner en contacto.
11. El método de cualquier reivindicación anterior, que comprende además una etapa de separar al menos una parte de dichos hidrocarburos y al menos una parte de dichos componentes que contienen nitrógeno en dicho producto gaseoso.
12. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho catalizador es un catalizador agotado de un proceso de etilbenceno o un proceso de cumeno.