



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 349 825**

② Número de solicitud: 200950051

⑤ Int. Cl.:
C07C 5/52 (2006.01)
C07C 6/12 (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

② Fecha de presentación: **05.05.2007**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **11.01.2011**

Fecha de la concesión: **20.07.2011**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
28.03.2011

④ Fecha de anuncio de la concesión: **02.08.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
02.08.2011

⑦ Titular/es: **UOP L.L.C.**
David J. Piasecki
25 East Algonquin Road - P.O. Box 5
Des Plaines, Illinois US

⑧ Inventor/es: **Boldingh, Edwin P.**

⑨ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

⑤ Título: **Procedimiento para la desproporcionación selectiva de compuestos aromáticos con conversión incrementada.**

⑥ Resumen:

Procedimiento para la desproporcionación selectiva de compuestos aromáticos con conversión incrementada. Se describe un proceso mejorado para la desproporcionación selectiva de tolueno. El proceso usa preferiblemente un catalizador de desproporcionación que comprende una zeolita de tipo pentasil tal como MFI que está enlazada con fosfato de aluminio. Llevar a cabo el proceso a una conversión de tolueno mayor que 30% en peso y a una razón de hidrógeno a hidrocarburo menor que 3,0, y especialmente una razón de 0,1 a 1,0, mejora el máximo rendimiento de paraxileno. El rejuvenecimiento periódico aumentando la razón de hidrógeno a hidrocarburo elimina algunos depósitos de carbono y restablece la actividad catalítica. Un gas diluyente inerte ayuda en la pre-coquificación selectiva del catalizador también.

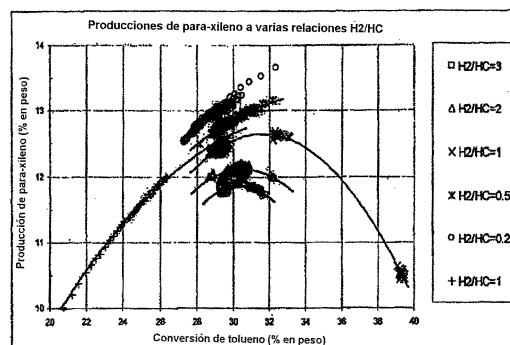


FIG. 1

ES 2 349 825 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la desproporcionación selectiva de compuestos aromáticos con conversión incrementada.

Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para la conversión de hidrocarburos aromáticos, tal como la conversión de tolueno en para-xileno. Más específicamente, la presente invención se refiere a la selectivación y funcionamiento de un procedimiento de desproporcionación a bajos niveles de hidrógeno para permitir la formación favorable de coque y la conversión de compuestos aromáticos.

Los isómeros de xileno se producen en grandes volúmenes a partir de petróleo como materias primas para varios productos químicos industriales importantes. El más importante de los isómeros de xileno es para-xileno, la materia prima principal para poliéster, que sigue gozando de un alto porcentaje de crecimiento con una gran demanda básica. El orto-xileno se usa para producir anhídrido itálico, que tiene un alto volumen pero mercados maduros. El meta-xileno se usa en menores pero crecientes volúmenes para productos tales como plastificantes, colorantes azoicos y conservantes alimentarios. El etilbenceno generalmente está presente en mezclas de xilenos y se recupera ocasionalmente para la producción de estireno, pero usualmente se considera un componente menos deseable de los compuestos aromáticos de C₈.

Entre los hidrocarburos aromáticos, la importancia general de los xilenos rivaliza con la del benceno como materia prima para productos químicos industriales. Ni los xilenos ni el benceno son producidos de petróleo por reformado de nafta en volumen suficiente para cubrir la demanda, y es necesaria la conversión de otros hidrocarburos para incrementar la producción de xilenos y benceno. A veces el tolueno se desproporciona selectivamente para dar benceno y compuestos aromáticos de C₈ de los que se recuperan los isómeros individuales de xileno.

Un objetivo actual de muchos complejos petroquímicos y de compuestos aromáticos es incrementar la producción de xilenos y desenfatar la producción de benceno. La demanda está creciendo más rápido para los derivados de xileno que para los derivados de benceno. Se están efectuando modificaciones de las refinerías para reducir el contenido de benceno de la gasolina en los países industrializados, que incrementarán el suministro de benceno disponible para cubrir la demanda. Una producción más alta de xilenos a costa del benceno de este modo es un objetivo favorable, y se han comercializado procedimientos para convertir tolueno para obtener altas producciones de xileno.

El documento US 4.016.219 describe un procedimiento para la desproporcionación de tolueno usando un catalizador que comprende zeolita que ha sido modificada por la adición de fósforo en una cantidad de por lo menos 0,5% en masa. Los cristales de la zeolita se ponen en contacto con un compuesto de fósforo para efectuar la reacción de la zeolita y el compuesto de fósforo. La zeolita modificada a continuación se puede incorporar en materiales de la matriz indicada. El documento US 4.097.543 describe la desproporcionación de tolueno para la producción selectiva de para-xileno usando una zeolita que ha sufrido un pre-coquización controlada. La zeolita se puede someter a intercambio iónico con varios elementos del Gru-

po IB al VIII, y puede formar composites con varias arcillas y otros materiales de matriz porosa.

El documento US 4.182.923 describe un procedimiento para la desproporcionación de tolueno con una alta conversión del tolueno a benceno y para-xileno por el uso de una zeolita de aluminosilicato de relación de sílice a alúmina por encima de 12 y ha sido modificada por tratamiento con hidrogenofosfato de amonio para depositar fósforo. El documento US 4.629.717 describe un hidrogel de alúmina modificada con fósforo formado por gelificación de un hidrosol homogéneo. El composite tiene una superficie específica relativamente alta de 140 a 450 m²/g y alta actividad y selectividad en ensayos de conversión de 1-hepteno.

El documento US 6.114.592 describe una combinación de procedimientos mejorada para la desproporcionación selectiva de tolueno. La combinación comprende la hidrogenación selectiva de una materia prima de tolueno seguida de catalizador zeolítico. El documento US 6.359.185 describe un catalizador zeolítico formado por el método de la gota de aceite en un aglomerante de fosfato de aluminio amorfo que mejora la selectividad.

El documento US 6.191.331 describe un método de pre-coquificación que evita una gran elevación de la temperatura usando baja presión en presencia de nitrógeno y una baja relación de hidrógeno a hidrocarburo. El documento US 6.429.347 describe que efectuar un procedimiento con una relación de hidrógeno a hidrocarburo entre 0,2 y 0,5 mejora la selectividad de para-xileno y disminuye la selectividad de benceno.

Los trabajadores en el campo de la desproporcionación de compuestos aromáticos continúan buscando procedimientos y catalizadores que tengan excepcionalmente alta conversión a para-xileno de tolueno combinada con selectividad y estabilidad favorables.

Sumario de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado para la desproporcionación de hidrocarburos aromáticos. Un objetivo específico es obtener una producción maximalmente alta de xilenos por desproporcionación selectiva de tolueno.

Esta invención se basa en el hallazgo inesperado de que el funcionamiento a bajos niveles de hidrógeno a hidrocarburo promueve producciones incrementadas de para-xileno permitiendo el funcionamiento a más alta conversión de tolueno que el usado previamente. Los bajos niveles de hidrógeno también mejoran la pre-coquificación selectiva y el acondicionamiento de los catalizadores zeolíticos cuando se combinan con un diluyente nitrogenado previamente al uso en el procedimiento de alta conversión.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de xileno que comprende una zona de desproporcionación selectiva en condiciones que comprenden un nivel de conversión de tolueno mayor del 30% en peso y una relación de hidrógeno a hidrocarburo de 0,1 a 1,0. En la zona de desproporcionación la corriente se pone en contacto con un catalizador de desproporcionación en condiciones de desproporcionación. Cuando la temperatura de la entrada de desproporcionación se ha incrementado en por lo menos 20°C sobre la temperatura inicial de la entrada de desproporcionación, el catalizador de desproporcionación se renueva incrementando la relación

de hidrógeno a hidrocarburo en por lo menos 0,5. EL catalizador de desproporción preferentemente comprende un aluminosilicato zeolítico de pentasil, lo más preferentemente MFI. Este catalizador se somete a una etapa de pre-coquificación previa a su uso en la zona de desproporción para incrementar su selectividad a para-xileno en el producto más allá de su concentración de equilibrio.

Estos, además de otros objetivos y realizaciones se harán evidentes de la descripción detallada de la invención.

La Fig. 1 muestra las producciones de para-xileno a varias relaciones de hidrógeno a hidrocarburo a medida que la conversión de tolueno se incrementa sobre un catalizador selectivamente pre-coquificado.

La Fig. 2 muestra las producciones de benceno a varias relaciones de hidrógeno a hidrocarburo a medida que la conversión de tolueno se incrementa sobre un catalizador selectivamente pre-coquificado.

Descripción de las realizaciones preferidas

Una realización general de la presente invención es un procedimiento de desproporción selectiva de tolueno que funciona a baja relación de hidrógeno a hidrocarburo para una selectividad a para-xileno incrementada. Por consiguiente, un elemento necesario del procedimiento es un catalizador zeolítico que ha sido sometido a una etapa de pre-coquificación, previamente a su uso para la desproporción, para depositar una concentración controlada de carbono sobre el catalizador e incrementar la selectividad a para-xileno. El contenido de para-xileno del producto rico en para-xileno de la desproporción de la presente invención está por encima de su concentración de equilibrio en condiciones de desproporción.

La zona del procedimiento de desproporción selectiva de la presente invención comprende un tamiz molecular y un óxido inorgánico refractario. Los tamices moleculares preferidos son aluminosilicatos zeolíticos, o zeolitas, que pueden ser cualquiera de aquellos que tienen una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayor de 10, preferentemente mayor de 20, y un diámetro de poro de 5 a 8 Angstrom (Å). Los ejemplos específicos de zeolitas que se pueden usar son los tipos de zeolitas MFI, MEL, EUO, FER, MFS, MTT, MTW, TON, MOR y FAU. Son preferidas las zeolitas pentasil MFI, MEL, MTW y TON, y es especialmente preferida la zeolita del tipo MFI, denominada a menudo ZSM-5.

La preparación de la zeolita del tipo MFI preferida es bien conocida en la técnica. La zeolita preferentemente se prepara cristalizando una mezcla que contiene una fuente de alúmina, una fuente de sílice, una fuente de metal alcalino, agua y un compuesto de alquil-amonio o su precursor.

Se utiliza un aglomerante refractario o matriz para facilitar la fabricación del catalizador de desproporción, proporcionar resistencia y reducir los costes de fabricación. El aglomerante debe ser de composición uniforme y relativamente refractario en las condiciones de uso en el procedimiento. Los aglomerantes apropiados incluyen óxidos inorgánicos tales como uno o más de alúmina, magnesia, zirconia, cromia, titania, boria, toria, óxido de fósforo, óxido de cinc y sílice. La alúmina y/o la sílice son los aglomerantes preferidos. La cantidad de zeolita presente en el catalizador aglomerado puede variar considerablemente pero usualmente está presente en una cantidad de 30 a 90% en masa y preferentemente de 50 a 80% en masa del catalizador.

Un componente aglomerante o de matriz preferido es un componente de alúmina que contiene fósforo (de aquí en adelante denominado fosfato de aluminio). El fósforo se puede mezclar con la alúmina de cualquier manera aceptable conocida en la técnica. La zeolita y el aglomerante de fosfato de aluminio se mezclan y se forman con ellos partículas por medios bien conocidos en la técnica tales como gelificación, formación de píldoras, nodulación, esferonización, secado por pulverización, extrusión o cualquier combinación de estas técnicas. Un método preferido para preparar el soporte de zeolita/fosfato de aluminio implica añadir la zeolita a un sol de alúmina o a un compuesto de fósforo, formar con la mezcla del sol de alúmina/zeolita/compuesto de fósforo partículas empleando un método de la gota de aceite como se describe aquí a continuación y calcinando las partículas esféricas.

El método de la gota de aceite preferido para preparar el fosfato de aluminio se describe en el documento US 4.629.717 que se incorpora como referencia. La técnica descrita en la patente '717 implica la gelificación de un hidrosol de alúmina que contiene un compuesto de fósforo usando el bien conocido método de la gota de aceite. Generalmente esta técnica implica preparar un hidrosol disolviendo aluminio en ácido clorhídrico acuoso a temperaturas de reflujo de 80°C a 105°C. La relación de aluminio a cloruro en el sol varía de una relación en masa de 0,7:1 a 1,5:1. A continuación se añade un compuesto de fósforo al sol. Los compuestos de fósforo preferidos son ácido fosfórico, ácido fosforoso y fosfato de amonio. La cantidad relativa de fósforo y aluminio expresada en relaciones molares varía de 10:1 a 1:100, respectivamente, en base elemental. La zeolita se añade al hidrosol de fosfato de aluminio y la mezcla se gelifica. Un método para gelificar esta mezcla implica combinar un agente gelificante con la mezcla y a continuación dispersar el combinado resultante en un baño de aceite o torre que se ha calentado a temperaturas elevadas de tal modo que ocurre la gelificación con la formación de partículas esferoidales. Los agentes de gelificación que se pueden usar en este procedimiento son hexametilentaamina, urea o sus mezclas. Los agentes gelificantes desprenden amoníaco a las temperaturas elevadas que cuaja o convierte las esferas de hidrosol en esferas de hidrogel. La mezcla combinada preferentemente se dispersa dentro del baño de aceite en forma de gotas de una boquilla, orificio o disco giratorio. Las esferas a continuación se retiran continuamente del baño de aceite y se someten típicamente a tratamientos de envejecimiento específico y secado en aceite y en disolución amoniacal para mejorar adicionalmente sus características físicas. Las partículas gelificadas y envejecidas resultantes a continuación se lavan y secan a una temperatura relativamente baja de 100°C a 150°C y se someten a un procedimiento de calcinación a una temperatura de 450°C a 700°C durante un período de 1 a 20 horas.

Alternativamente, las partículas se pueden formar secando por pulverización la mezcla. En cualquier caso, se deben seleccionar las condiciones y el equipo para obtener pequeñas partículas esféricas; las partículas deben tener preferentemente un diámetro medio de menos de 1,0 mm, más preferentemente de 0,2 a 0,8 mm, y óptimamente de 0,3 a 0,8 mm.

La cantidad de componente de alúmina que contiene fósforo presente (como óxido) en el catalizador

puede variar de 10 a 70% en masa y preferentemente de 20 a 50% en masa. El aglomerante/matriz de fosfato de aluminio opcionalmente puede contener menores proporciones de otros óxidos inorgánicos que incluyen, pero no están limitados a, magnesia, berilina, boria, sílice, germania, óxido de estaño, óxido de cinc, titania, circonia, vanadia, óxido de hierro, cromita, óxido de cobalto y similares que se pueden añadir al hidrosol previamente a la formación de gotas.

El aglomerante de fosfato de aluminio generalmente es amorfo, es decir, el material aglomerante es esencialmente de carácter amorfo. Preferentemente menos de 10% en masa del volumen de poros del aglomerante es volumen de microporos, característico de material cristalino, y el volumen de microporos más característico preferentemente es menor de 5% y óptimamente menor de 2% del volumen de poros. El aluminofosfato cristalino generalmente es un material aglomerante inapropiado para preparar un catalizador fuerte, resistente al aplastamiento. El material que no está en fase amorfa generalmente está presente como gamma-alúmina; a medida que se disminuye el contenido de fósforo del fosfato de aluminio amorfo, por lo tanto, se incrementa la proporción de material cristalino. La densidad aparente media de las esferas también varía con el contenido de fósforo, ya que una proporción más alta de fósforo disminuye la densidad aparente media. La superficie específica también es controlada por el contenido de fósforo: las partículas esféricas de gamma-alúmina formadas por el método de la gota de aceite típicamente tienen superficies específicas hasta de 250 m²/g, mientras que las partículas esféricas de fosfato de aluminio pueden tener superficies específicas de 450 m²/g. Las relaciones atómicas de Al/P del aglomerante/matriz generalmente varían de 1/10 a 100/1, más típicamente de 1/5 a 20/1, y a menudo entre 1:1 y 5:1.

El catalizador puede contener un componente metálico, preferentemente seleccionado de componentes del grupo que consiste en galio, renio y bismuto. Preferentemente, sin embargo, el catalizador consiste esencialmente en un aluminosilicato zeolítico que tiene un diámetro de poro de 5 a 8 Å y un aglomerante de fosfato de aluminio.

El catalizador zeolítico se somete a pre-coquización selectiva para incrementar la proporción de para-xileno en el producto rico en para-xileno por encima de los niveles de equilibrio en condiciones de desproporción. La proporción de para-xileno en el producto por encima de los niveles de equilibrio en condiciones de desproporción es generalmente por lo menos 80% en masa y preferentemente 90% en masa o más de los compuestos aromáticos de C₈. La pre-coquificación se efectúa en un catalizador nuevo o regenerado, previamente a su uso para desproporción, durante un tiempo que varía de 0,5 horas a 10 días. El catalizador se puede someter a pre-coquificación *in situ* o *ex situ* para incrementar la proporción de para-xileno en el producto de compuestos aromáticos de C₈.

La pre-coquificación se efectúa en condiciones relativas a la subsecuente etapa de desproporción que comprende una o más de una temperatura más alta, presión más baja, y más alta velocidad espacial. Tales condiciones de pre-coquificación comprenden una presión de 100 kPa a 4 MPa absolutos, y una velocidad espacial horaria de líquido de 0,2 a 20 h⁻¹. Las condiciones comprenden una o más de una temperatu-

ra de entrada por lo menos 50°C más alta; una presión por lo menos 100 kPa más baja, o preferentemente no más de la mitad de la presión utilizada en la etapa de desproporción subsecuente. La presión más baja y/o una relación de hidrógeno/hidrocarburo más baja rebajarán la proporción de reacciones exotérmicas de saturación aromática, y de este modo restringirán la elevación de temperatura; el resultado de este modo debe ser un perfil de temperatura relativamente más plano. De este modo un intervalo de temperatura típico sería de 300°C a 700°C y un intervalo típico de hidrógeno a alimentación de formación de coque sería de 0,01 a 5.

El uso de nitrógeno u otro gas diluyente inerte similar tal como metano, etano, o propano se cree que es muy beneficioso cuando se incluye con el hidrógeno durante la fase de pre-coquificación. Tal gas diluyente térmicamente inerte ayuda a controlar el perfil de temperatura y está presente en una relación molar a alimentación que forma coque de 0,01 a 10, preferentemente en una relación mayor de 1. Se cree que el perfil de temperatura afecta a la velocidad de coquificación en varias partes del lecho catalizador. Un gradiente de temperatura pronunciado por lo tanto efectuará una deposición de coque no uniforme, y diferentes partes del lecho catalizador de este modo se selectivarán en diferente grado provocando un rendimiento más pobre en las reacciones de desproporción subsecuentes. De este modo una diferencia de temperatura típica a través del lecho de catalizador durante la pre-coquificación selectiva estaría entre un incremento o disminución de 10°C, y preferentemente entre un incremento de 3°C y una disminución de 4°C.

La pre-coquificación logra un contenido de coque o carbono del catalizador de entre 5 y 40% en masa de carbono, y preferentemente entre 10 y 30% en masa de carbono. Una alimentación que forma coque para la pre-coquificación puede comprender la materia prima para la etapa de desproporción como se describe aquí a continuación, tal como tolueno, o se pueden usar otros hidrocarburos o mezclas específicas que se sabe en la técnica que comprenden preferentemente compuestos aromáticos. Los detalles adicionales relativos a la pre-coquificación se describen en los documentos US 4.097.543 y US 6.191.331, incorporados aquí como referencia.

La materia prima para el presente procedimiento comprende hidrocarburos alquilaromáticos de la fórmula general C₆H_(6-n)R_n, en la que n varía de 0 a 5 y R es CH₃, C₂H₅, C₃H₇, o C₄H₉, en cualquier combinación para obtener compuestos alquilaromáticos más valiosos. Los hidrocarburos alquilaromáticos apropiados incluyen, por ejemplo, pero sin limitar de este modo la invención, benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, trimetilbencenos, etiltoluenos, propilbencenos, tetrametilbencenos, etildimetilbencenos, dietilbencenos, metilpropilbencenos, etilpropilbencenos, trietilbencenos, di-isopropilbencenos, y sus mezclas.

La materia prima comprende preferentemente tolueno, opcionalmente en combinación con compuestos aromáticos de C₉, y apropiadamente se deriva de una o varias fuentes. Las materias primas se pueden producir sintéticamente, por ejemplo, de nafta por reformado catalítico o por pirólisis seguida de hidrotatamiento para dar un producto rico en compuestos aromáticos. La materia prima se puede derivar de tal producto con pureza apropiada por extracción de hidrocarburos aromáticos de una mezcla de hidrocarburo-

ros aromáticos y no aromáticos y fraccionamiento del extractor. Por ejemplo, los compuestos aromáticos se pueden recuperar de un reformado. El reformado se puede producir por cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica. Los compuestos aromáticos a continuación se pueden recuperar del reformado por el uso de un disolvente selectivo, tal como uno del tipo de sulfolano en una zona de extracción líquido-líquido. Los compuestos aromáticos recuperados a continuación se pueden separar en corrientes que tienen el intervalo de números de carbono deseado por fraccionamiento. La materia prima debe contener no más de 10% en masa de compuestos no aromáticos; el contenido de benceno y compuestos aromáticos de C₈ es principalmente una decisión económica con relación a la dilución de tolueno de estos compuestos aromáticos. Cuando la severidad del reformado o pirólisis es suficientemente alta, la extracción puede ser innecesaria y el fraccionamiento puede ser suficiente para preparar la materia prima.

Dentro del procedimiento de desproporciónación la alimentación usualmente se calienta primero por intercambio térmico indirecto con el efluente de la zona de reacción y a continuación se calienta adicionalmente en un calentador de fuego. La corriente de vapor resultante a continuación se hace pasar a través de una zona de reacción que puede comprender uno o más reactores individuales. Se prefiere el uso de un solo recipiente de reacción que tiene un lecho cilíndrico fijo de catalizador, pero se puede emplear si se desea otra configuración que utiliza lechos móviles de catalizador o reactores de flujo radial. El paso de la alimentación combinada a través de la zona de reacción efectúa la producción de una corriente efluente de vapor que comprende hidrógeno y tanto producto como hidrocarburos de la alimentación sin convertir. Este efluente se enfría normalmente por intercambio térmico indirecto contra la corriente que entra en la zona de reacción y a continuación se enfría adicionalmente por medio del uso de aire o agua de refrigeración. La temperatura de la corriente efluente generalmente se rebaja por intercambio térmico suficientemente para efectuar la condensación de sustancialmente todos los hidrocarburos de la alimentación y producto que tienen seis o más átomos de carbono por molécula. La corriente de fase mixta resultante se hace pasar a un separador vapor-líquido en el que se separan las dos fases y del que se recicla el vapor rico en hidrógeno a la zona de reacción. El condensado del separador se pasa a una columna de retroextracción en la que sustancialmente todo los hidrocarburos de C₅ y más ligeros presentes en el efluente se concentran en una corriente en cabezas y se retiran del procedimiento. Una corriente rica en compuestos aromáticos que se denomina aquí corriente efluente de desproporciónación se recupera como colas netas del retroextractor.

Las condiciones empleadas en el procedimiento de desproporciónación normalmente incluyen una temperatura de 200°C a 600°C, y preferentemente de 350°C a 575°C. La temperatura requerida para mantener el grado deseado de conversión se incrementará a medida que el catalizador gradualmente pierde actividad durante el procedimiento. Las temperaturas normales del fin del proceso pueden por lo tanto exceder de las temperaturas del comienzo del proceso en 65°C o más.

La zona de desproporciónación funciona general-

mente a relaciones de hidrógeno a hidrocarburo de 0,1 a 1,0, preferentemente de 0,2 a 0,5. La relación de hidrógeno a hidrocarburo se calcula basada en la relación molar de hidrógeno libre comparada con el hidrocarburo de la materia prima. Los incrementos periódicos de hidrógeno a hidrocarburo de por lo menos 0,5 permiten la renovación del catalizador por hidrogenación del coque blando. Preferentemente la relación de hidrógeno a hidrocarburo durante la renovación está en el intervalo de 1 a 5.

La zona de desproporciónación se hace funcionar a presiones moderadamente elevadas que varían ampliamente de 100 kPa a 6 MPa absolutos. Un intervalo de presión preferido es de 2 a 3,5 MPa. La reacción de desproporciónación se puede efectuar en un amplio intervalo de velocidades espaciales, efectuando las velocidades espaciales más altas una relación más alta de para-xileno a costa de la conversión. La velocidad espacial horaria de líquido generalmente está en el intervalo de 0,2 a 20 h⁻¹.

La corriente efluente de desproporciónación se separa en una corriente de reciclado ligero, un producto de compuestos aromáticos de C₈ mixtos rico en para-xileno y una corriente de compuestos aromáticos pesados. El producto rico en para-xileno se puede enviar a una zona de separación de xileno para la recuperación de para-xileno puro; opcionalmente, se pueden recuperar también etilbenceno y otros xilenos como productos puros. La corriente rica en para-xileno preferentemente contiene para-xileno en proporción a xilenos totales por encima de su concentración de equilibrio en condiciones de desproporciónación, más preferentemente por lo menos 80% en masa de para-xileno, y lo más preferentemente por lo menos 85% en masa de para-xileno. La corriente de reciclado ligero se puede desviar para otros usos tales como para la recuperación de benceno y tolueno, pero opcionalmente se recicla una porción dado que contiene no solo benceno y tolueno sino también cantidades de compuestos no aromáticos que permanecerían con el benceno y reducirían su valor comercial. La corriente de reciclado pesada contiene sustancialmente todos los compuestos aromáticos de C₉ y más pesados y se puede retirar como producto del procedimiento.

La zona de separación de xileno puede utilizar una o más técnicas de separación diferentes tales como fraccionamiento, cristalización o adsorción selectiva para recuperar sustancialmente para-xileno puro de la corriente rica en para-xileno en la zona de separación de xileno. La cristalización convencional se describe en los documentos US 3.177.255, US 3.467.724 y US 3.662.013. Se discuten varias otras alternativas de cristalización en el documento US 5.329.061, incorporado como referencia. En una realización en la que el producto rico en para-xileno tiene un contenido de para-xileno sustancialmente por encima de la concentración de equilibrio, la recuperación de para-xileno se puede efectuar usando solo una única etapa de cristalización que corresponde a la etapa de purificación a más alta temperatura de la cristalización convencional.

Una zona de separación alternativa comprende un lecho de tamices moleculares que funcionan según la enseñanza del documento US 3.201.491 para simular el uso de un lecho de tamices moleculares que se mueve continuamente. Las mejoras subsiguientes del procedimiento se describen en los documentos US 3.696.107 y US 3.626.020. Los detalles del funcio-

namiento de la zona de separación de xileno se pueden obtener de los documentos US 4.039.599 y US 4.184.943. La zona de separación de xileno puede incorporar también una zona de isomerización catalítica de compuestos alquil-aromáticos dentro del bucle de separación, para desplazar los isómeros orto- y meta-xileno a para-xileno, así como para isomerizar etilbenceno a xileno o también para desalquilarlo a benceno. El benceno producido aquí se podría mandar también a la zona de transalquilación. La zona de separación de xileno puede emplear también un procedimiento simulado de separación adsorptiva concurrente del documento US 4.402.832. El extracto y las corrientes de refinado se pueden manejar como se describe en estas referencias o como se describe en los documentos US 4.381.410 y US 5.495.061.

Las variaciones en la combinación de procedimientos descrita anteriormente están dentro del alcance de la invención. Por ejemplo, se puede cargar benceno así como tolueno en la zona de desproporciónación como materia prima suplementaria. La zona de separación de xilenos puede usar una o más de varias técnicas de separación conocidas tales como adsorción, cristalización y fraccionamiento. Se puede recuperar orto-xileno y/o meta-xileno por una o más de tales técnicas en forma de productos puros de la zona de separación de xilenos.

El procedimiento de desproporciónación se puede llevar a cabo hasta que la conversión de tolueno ya no es económicamente favorable debido al declive, deterioro o desactivación del catalizador. Un objetivo económico típico ocurre cuando ha disminuido la conversión inicial, medida por un incremento de la temperatura de entrada de 20°C o más, momento en el que el catalizador se renueva incrementando la relación molar de hidrógeno libre a los hidrocarburos de la materia prima en por lo menos 0,5. Por consiguiente, las condiciones preferidas de renovación incluyen hidrógeno libre presente en una relación molar a hidrocarburos de materia prima de 1 a 5, una temperatura de entrada de 200°C a 600°C, una presión de 100 kPa a 6 MPa absolutos, y una velocidad espacial horaria de líquido de 0,2 a 20 h⁻¹.

Ejemplos

Se presentan los siguientes ejemplos para demostrar la presente invención y para ilustrar algunas de sus realizaciones específicas. No se debe considerar que estos ejemplos limitan el alcance de la invención como se expone en las reivindicaciones. Hay muchas otras posibles variaciones, como reconocerán aquellos de experiencia media en la técnica, que están dentro del espíritu de la invención.

Ejemplo I

Se preparó un catalizador de alúmina-fosfato aglomerados MFI para evaluar la invención. Se preparó una primera disolución añadiendo ácido fosfórico a una disolución acuosa de hexametilnotetraamina (HMT) en una cantidad para dar un contenido de fósforo del catalizador acabado igual a 3,8% en masa y una relación atómica de aluminio:fósforo en el aglomerante de 1:1. Se preparó una segunda disolución añadiendo una zeolita del tipo MFI que tiene una relación Si/Al₂ de 39 a suficiente sol de alúmina, preparado disolviendo aluminio metálico en ácido clorhídrico, para dar un contenido de zeolita en el catalizador acabado igual a 70% en masa. Estas dos disoluciones se mezclaron para conseguir una mezcla homogénea de HMT, fósforo, sol de alúmina, y zeolita. La mez-

cla se dispersó en forma de gotas en un baño de aceite mantenido a 93°C. Las gotas permanecieron en el baño de aceite hasta que se cuajaron y formaron esferas de hidrogel que tienen un diámetro de 1,6 mm. Las esferas se retiraron del baño de aceite, se lavaron con agua, se secaron al aire, y se calcinaron a una temperatura de 650°C. Este catalizador de desproporciónación se utilizó en los ensayos de pre-coquificación y desproporciónación descritos aquí a continuación.

Ejemplo II

El catalizador se pre-coquificó a continuación en condiciones que comprenden una temperatura de 560°C, una presión de 0,72 MPa y 4 de velocidad espacial horaria en peso (WHSV) en presencia de una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 0,5 durante un periodo de tiempo suficiente para efectuar aproximadamente el 90% en moles de para-xileno en los xilenos totales. La desproporciónación de tolueno puro a continuación se llevó a cabo a 2,45 MPa y 4 de WHSV en presencia de hidrógeno puro a temperaturas variables según se requiera conseguir un intervalo de niveles de conversión de tolueno.

Se realizaron ensayos a relaciones de hidrógeno a hidrocarburo de 3,0, 2,0, 1,0 0,5 y 0,2 para ilustrar la invención. La Fig. 1 muestra las producciones de para-xileno a esas relaciones de hidrógeno a hidrocarburo a medida que la conversión de tolueno se incrementa sobre el catalizador selectivamente pre-coquificado. La Fig. 2 muestra las producciones de benceno a estas relaciones de hidrógeno a hidrocarburo. Sorprendentemente, se encontró una producción máxima crítica de para-xileno cerca de un nivel de conversión del 30% en peso, y este máximo se desplaza a niveles de conversión incluso más altos cuando la relación de hidrógeno a hidrocarburo descendió por debajo de 3,0.

Siguiendo la Fig. 1, la relación de hidrógeno a hidrocarburo de 1,0 parece proporcionar una producción máxima de para-xileno en el intervalo de 12,5% en peso en un nivel de conversión de 30 a 33% en peso. Además, cuando la relación de hidrógeno a hidrocarburo descendió por debajo de 1,0, el máximo se desplaza hasta un nivel de conversión incluso más alto. Este desplazamiento de conversión permite conseguir producciones incluso mayores de para-xileno, que no están disponibles a relaciones más altas de hidrógeno a hidrocarburo.

Siguiendo la Fig. 2, se observó un incremento de la producción de benceno cuando se incrementó el nivel de conversión de tolueno en todos los casos. Pero, a cada nivel de conversión la producción de benceno disminuye cuando disminuye la relación de hidrógeno a hidrocarburo. Cuando el nivel de conversión era menor de 33% en peso con la relación de hidrógeno a hidrocarburo menor de 1,0, la producción de benceno era menor del 15% en peso en todos los casos.

Ejemplo III

Se investigó la adición de nitrógeno durante la fase de selectivación realizando un primer ensayo sin nitrógeno y un ensayo con una relación de nitrógeno a hidrocarburo de 2,5 manteniendo una relación de hidrógeno a hidrocarburo de 0,5 para ambos ensayos. Las temperaturas se mantuvieron a 560°C, las presiones a 0,72 MPa, y la WHSV a 3 h⁻¹. La desproporciónación se llevó a cabo subsecuentemente con tolueno puro a 2,45 MPa, a WHSV de 4 h⁻¹ y a una relación de hidrógeno a hidrocarburo de 3,0 para conseguir una conversión de tolueno de 30% en peso.

Los datos obtenidos en el ensayo de desproporción mostraron que a una relación de para-xileno a xilenos totales de 90% en peso, el procedimiento de selectivación de hidrógeno puro consiguió una relación de benceno a xilenos totales de 1,6. Sin embargo, el procedimiento de selectivación usando nitrógeno

5

no consiguió una relación de benceno a xilenos totales de 1,3. Por consiguiente, se confirmó que la presencia de un gas inerte tal como nitrógeno durante el procedimiento de selectivación tenía un efecto beneficioso de reducir la producción de benceno.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de para-xileno que comprende:

a) desproporcionar una materia prima que contiene tolueno poniendo en contacto la materia prima con un catalizador selectivamente pre-coquificado en presencia de un gas inerte, ocurriendo dicho contacto en condiciones de desproporción que comprenden hidrógeno libre presente en una relación molar a hidrocarburos de materia prima de 0,1 a 1,0, una temperatura de entrada de 200°C a 600°C, una presión de 100 kPa a 6 MPa absolutos, y una velocidad espacial horaria de líquido de 0,2 a 20 h⁻¹ para obtener un producto rico en para-xileno que contiene para-xileno por encima de su concentración de equilibrio por conversión de más del 30% en peso del tolueno presente en la materia prima;

b) recuperar para-xileno del producto rico en para-xileno por una o ambas de adsorción y cristalización; y

c) llevar a cabo la etapa (a) durante un período de tiempo hasta que la temperatura de entrada inicial se ha incrementado en 20°C o más, momento en el que el catalizador se renueva incrementando la relación molar de hidrógeno libre a hidrocarburos de materia prima en por lo menos 0,5.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la conversión de tolueno es 33% en peso o mayor.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la conversión de tolueno es de 30 a 33% en peso.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el producto rico en para-xileno de la etapa (b) comprende adicionalmente benceno presente en una cantidad no mayor de 15% en peso calculado en base

a la alimentación de tolueno.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las condiciones de renovación de la etapa (c) comprenden adicionalmente hidrogeno libre presente en una relación molar a hidrocarburos de materia prima de 1 a 5, una temperatura de entrada de 200°C a 600°C, una presión de 100 kPa a 6 MPa absolutos, y una velocidad espacial horaria de líquido de 0,2 a 20 h⁻¹.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador se pre-coquifica selectivamente poniendo en contacto una zeolita pentasil seleccionada del grupo que consiste en MFI, MEL, MTW y TON, con una alimentación que forma coque en presencia de un gas que comprende hidrógeno y un gas diluyente inerte en condiciones de pre-coquificación que comprende una temperatura de entrada de 300°C a 700°C, una presión de 100 kPa a 4 MPa absolutos, una relación molar de hidrógeno libre a alimentación que forma coque de 0,1 a 5, una relación molar de gas diluyente inerte a alimentación que forma coque de 0,01 a 10, y una velocidad espacial horaria de líquido de 0,2 a 20 h⁻¹, para depositar entre 5 y 40% en masa de carbono sobre el catalizador y obtener un catalizador selectivamente pre-coquificado.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el gas diluyente inerte se selecciona del grupo que consiste en nitrógeno, metano, etano, propano y sus mezclas.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador consiste esencialmente en un aluminosilicato zeolítico que tiene un diámetro de poro de 5 a 8 Angstrom (A) y un aglomerante de fosfato de aluminio.

40

45

50

55

60

65

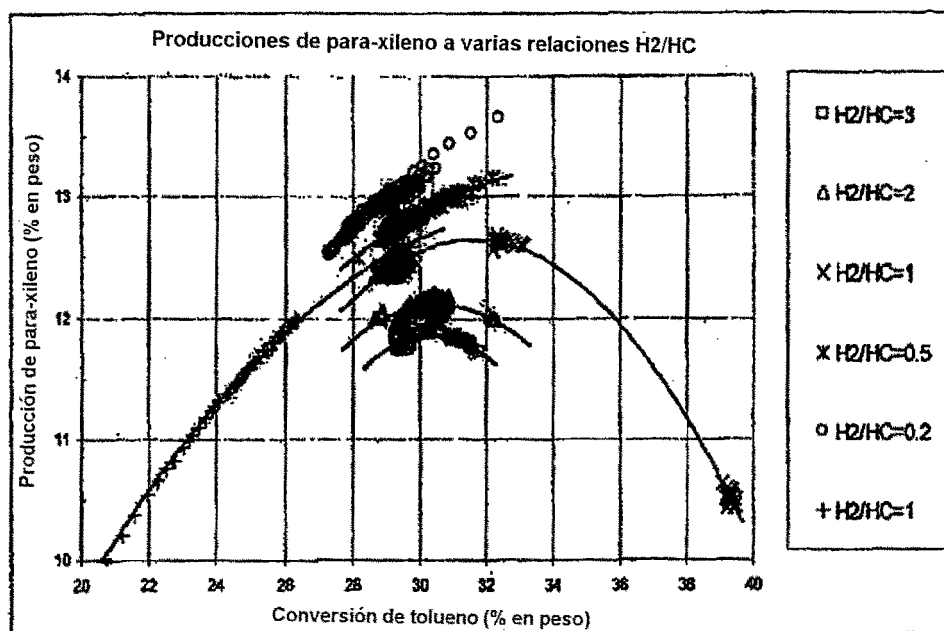


FIG. 1

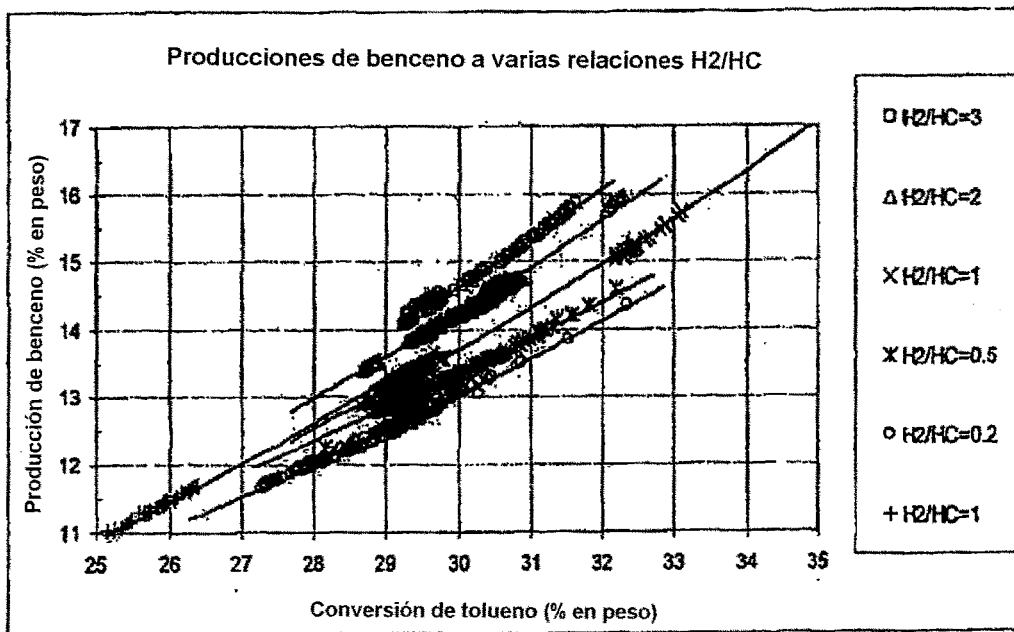


FIG. 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑴ N.º solicitud: 200950051

⑵ Fecha de presentación de la solicitud: 05.05.2007

⑶ Fecha de prioridad: **00-00-0000**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑸ Int. Cl.: **C07C6/12**(2006.01)
C07C15/08(2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	WO 9745198 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 04.12.1997, página 9, líneas 22-23; página 29, líneas 26-30; página 30, líneas 1-16; página 32, líneas 25-30; página. 33, líneas 5-17,26-28.	1-6
Y	EP 0009894 A1 (MOBIL OIL CORP) 16.04.1980 columna 2, líneas 6-12; columna 7, líneas 42-53.	1-6
Y	US 3825613 A (ASHLAND OIL INC) 23.07.1974, columna 2, líneas 60-65; columna 3, líneas 1-2.	1-6
A	US 6191331 B1 (UOP LLC) 20.02.2001, columna 2, líneas 1-25; columna 3, líneas 38-40; columna 4, líneas 31-36; columna 5, líneas 6-24,60-63; ejemplos II, IV; reivindicaciones 1-6,19.	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº: TODAS

Fecha de realización del informe
10.11.2010

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, TXTUS, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita:

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-6	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-6	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 9745198 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC)	04.12.1997
D02	EP 0009894 A1 (MOBIL OIL CORP)	16.04.1980
D03	US 3825613 A (ASHLAND OIL INC)	23.07.1974

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la producción de p-xilenos por desproporción de tolueno.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más cercano a la invención tal y como se recoge en la reivindicación 1 de la solicitud.

Este documento divulga un procedimiento de desproporción de tolueno para la obtención de p-xileno utilizando un catalizador zeolítico (MFI, MEL, MTW, TON) previamente precoquizado en presencia de nitrógeno, siendo las condiciones de reacción: relación molar hidrógeno a tolueno de 0,1-1; temperatura entre 400 y 550°C; presión de 101kPa a 10MPa y velocidad espacial de 0,5 a 50. El p-xileno obtenido se puede recuperar por adsorción o cristalización.

Asimismo este documento divulga las condiciones de precoquización, que tiene lugar con hidrógeno en presencia de nitrógeno como gas inerte a una temperatura entre 480 y 650°C, a una presión entre 101kPa y 10MPa, con una relación molar hidrógeno a alimentación de 0,1 a 2, una relación molar de nitrógeno a alimentación de 0 a 10 y una velocidad espacial de 0,1 a 20, obteniéndose una deposición de coque del 8-40% peso. (Ver pág. 29, líneas 26-30; pág. 30, líneas 1-16; pág. 32, líneas 25-30; pág. 33, líneas 5-17, 26-28).

La diferencia entre el documento D01 y el objeto técnico de la reivindicación 1 de la solicitud radica en la renovación del catalizador mediante el incremento de la relación molar hidrógeno a alimentación en por lo menos 0,5, cuando la temperatura de entrada al reactor ha tenido que ser incrementada en 20°C o más, con objeto de disminuir la desactivación que ha sufrido el catalizador durante la operación.

El problema técnico que subyace por lo tanto de la presente invención se puede considerar como la provisión de un proceso de desproporción de tolueno en el que se lleva a cabo la renovación o rejuvenecimiento con hidrógeno del catalizador desactivado por deposición de coque durante su operación normal. La solución consiste en incrementar la presión parcial de hidrógeno por encima de la de operación normal.

Este problema y su correspondiente solución se encuentran ya recogidos en el documento D02 que divulga un procedimiento de regeneración de zeolitas con una corriente rica en hidrógeno en procesos como alquilación de hidrocarburos aromáticos, isomerización de tolueno y desproporción de hidrocarburos alquilaromáticos (tolueno), donde la utilización de dicha corriente rica en hidrógeno da lugar a la eliminación del coque depositado durante la operación normal del proceso en cuestión (ver columna 2, líneas 6-12; columna 7, líneas 42-53).

Asimismo el documento D03 relativo un proceso de desproporción de alquilaromáticos, divulga el hecho de que la desactivación del catalizador durante dicho proceso se puede paliar mediante un incremento de la presión parcial de hidrógeno (ver columna 2, líneas 60-65 y columna 3, líneas 1-2).

Por tanto resulta obvio para un experto en la materia aplicar las enseñanzas de los documentos D02 o D03, considerados por separado, al proceso del documento D01 de forma que se obtenga la el objeto de la invención definido en las reivindicaciones 1 a 6.

En consecuencia, las reivindicaciones 1-6 de la solicitud carecen de actividad inventiva a la vista de lo divulgado en los documentos D01-D03.