

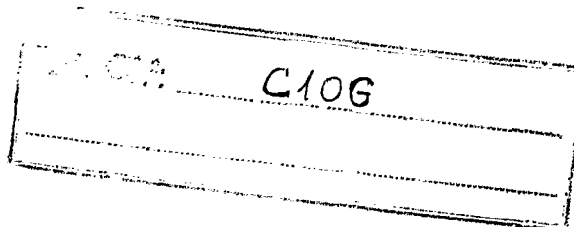
-6 AGO



428167

P.- 57.766

File: F-8399



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MOBIL OIL CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en: 150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva  
York 10017, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO DE CONVERSION DE UNA MEZCLA  
DE COMPUESTOS AROMATICOS"  
(Clase Internacional C10g)

26-7-74

-1-



-6 100, 1974

### FUNDALENTO DE LA INVENCION

5 Se encuentran xilenos en fracciones que proceden de destilados de alquitrán de hulla, reformados de petróleo y líquidos de pirólisis, en mezcla con otros compuestos de punto de ebullición semejante. Los componentes aromáticos se separan fácilmente de los no aromáticos mediante extracción con disolventes. La destilación proporciona una fracción constituida esencialmente por compuestos aromáticos de  $C_8$ . Como será evidente a continuación puede separarse o-xileno de otros compuestos aromáticos de  $C_8$  mediante destilación fraccionada, y puede separarse p-xileno por cristalización fraccionada. La demanda actual de p-xileno es muy grande y ha llegado a ser deseable convertir el m-xileno, el principal xileno presente en la corriente de alimentación, en p-xileno, más deseado.

15 La isomerización de xilenos puede ser efectuada mediante la acción de uno cualquiera de cierto número de catalizadores conocidos. Por consiguiente es posible tratar fracciones aromáticas de  $C_8$  en un circuito de reacción que incluya medios para separar el xileno o xilenos deseados y someter el residuo a isomerización con recirculación de isomerizado en mezcla con carga de nueva aportación. A menos que el etil-benceno sea separado de la mezcla, se acumulará en el circuito de reacción, disminuyendo la capaci-



dad de la instalación. Debido a que su punto de ebullición es muy próximo al de alguno de los xilenos la separación por destilación es sumamente costosa. Por tal razón, es muy deseable un procedimiento que convierta el etil-benceno en subproductos de valor razonablemente elevado y fácilmente separables de los xilenos, permitiendo que la totalidad de la fracción de compuestos aromáticos de  $C_8$  pueda ser cargada al circuito de reacción. Por razones que se apreciarán más adelante en esta Memoria, la práctica comercial de isomerización de xileno ha usado el Procedimiento de Octaafinación, caracterizado por un catalizador de platino costoso e hidrógeno.

Desde el anuncio de la primera instalación comercial de Octaafinación en Japón en Junio de 1958, este procedimiento ha sido ampliamente instalado para el suministro de p-xileno. Véase "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", volumen 4, página 433 (Interscience Publishers, Nueva York 1961). La demanda de p-xileno ha aumentado en proporciones notables, debido en particular a la demanda de ácido tereftálico que se usa en la fabricación de poliésteres.

Típicamente, el p-xileno se hace proceder de mezclas de compuestos aromáticos de  $C_8$  separados de materias primas tales como naftas de petróleo, en particular reformados, habitualmente mediante extracción selectiva con di-



10  
-6 AGO 1974

	<u>Temperatura</u>	<u>454°C</u>
	% en peso de etil-benceno	8,5
	% en peso de para-xileno	22,0
	% en peso de meta-xileno	48,0
5	% en peso de orto-xileno	<u>21,5</u>
	TOTAL	100,0

10 Un aumento en la temperatura de 28°C aumentará la concentración de equilibrio de etil-benceno en 1% en peso aproximadamente, el orto-xileno no cambia y los para y meta-xilenos disminuyen ambos en 0,5% en peso aproximadamente.

15 Los productos isómeros individuales pueden ser separados de las mezclas naturales mediante métodos físicos apropiados. El etil-benceno puede ser separado por destilación fraccionada aún cuando esto sea una operación costosa. El orto-xileno puede ser separado por destilación fraccionada y así es producido comercialmente. El para-xileno se separa de los isómeros mezclados mediante cristalización fraccionada.

20 Dado que el uso comercial de para- y orto-xileno ha aumentado, ha existido interés en isomerizar los otros compuestos aromáticos de C<sub>8</sub> hacia una mezcla de equilibrio y aumentar de este modo los rendimientos de los xilenos deseados.

El procedimiento de Octaafinación actúa en conjun-  
ción con los procedimientos de separación de xileno o xilenos  
producidos. Una mezcla virgen de compuestos aromáticos de  
C<sub>8</sub> se alimenta a una combinación de tratamiento tal, en  
5 la que los isómeros residuales que salen de las etapas  
de separación de los productos se cargan después a la uni-  
dad isomerizadora y los compuestos aromáticos de C<sub>8</sub> isomeri-  
zados efluentes, se recirculan a las etapas de separación  
de productos. La composición de la alimentación al isomeri-  
10 zador es entonces una función de la alimentación virgen  
de compuestos aromáticos de C<sub>8</sub>, del rendimiento de la uni-  
dad de separación de productos y del rendimiento del isome-  
rizador.

La propia unidad isomerizadora se describe del  
15 modo más sencillo como un reformador catalítico de un solo  
reactor. Como en el reformador, el catalizador contiene una  
pequeña cantidad de platino y la reacción se lleva a cabo  
en atmósfera de hidrógeno.

Las especificaciones de la unidad de Octaafinación  
20 recomendadas por los otorgantes de Octaafinación están com-  
prendidas dentro de los intervalos siguientes:



Condiciones del Proceso

	Presión del reactor	12,2 a 15,8 kg/cm <sup>2</sup> .man.
	Intervalo de temperatura de entrada al reactor	443 - 482°C
5	Calor de reacción	Nulo
	Velocidad espacial horaria de líquido	0,6 a 1,6 vol/vol.Hr.
	Número de reactores, flujo descendente	1
10	Espesor del lecho catalítico, metros	3,4 a 4,6
	Densidad del catalizador kg/litro	0,608
	Circulación de recirculado. Moles de hidrógeno/mol de carga hidrocarbonada	7,0 a 14,0
15	Caida máxima de presión en el catalizador, kg/cm <sup>2</sup>	1,41

Será evidente que bajo condiciones de diseño recomendadas, se introduce con los compuestos aromáticos de C<sub>8</sub> un volumen considerable de hidrógeno. Con objeto de aumentar la capacidad de producción, existe un gran incentivo en reducir la circulación de hidrógeno, con el aumento consiguiente del grado de envejecimiento del catalizador. El envejecimiento del catalizador tiene lugar mediante deposición de materias carbonosas sobre el catalizador, que necesita ser regenerado quemando el coque cuando la acti-



-6 AGO. 1971

5      vidad del catalizador ha disminuido hasta un nivel indesea-  
ble. Típicamente la operación recomendada empezará a unos  
454°C siendo aumentada la temperatura de reacción según sea  
necesario para mantener el nivel de isomerización deseado  
hasta que la temperatura de reacción alcanza unos 482°C.  
En este punto el isomerizador es retirado de la corriente  
y regenerado quemando el depósito de coque.

10      Debido a su capacidad para convertir etil-bence-  
no, la Octafinación puede aceptar una corriente de carga  
que contenga tal componente. Normalmente, se separa una  
parte del etil-benceno mediante destilación fraccionada  
antes de que la carga sea tratada. Si no se intenta reducir  
el etil-benceno por debajo de algunas unidades de tanto  
por ciento en peso, ésto puede ser efectuado de modo rela-  
15      tivamente barato y el etil-benceno recuperado se encuen-  
tra en una forma usable como compuesto químico relativamen-  
te puro, por ejemplo, para deshidrogenar a estireno.

20      El Octafinador está en un "circuito de reacción"  
que incluye medios para separar los xilenos deseados; el  
p-xileno por cristalización, y, es posible, el o-xileno por  
destilación. La corriente de C<sub>8</sub> desprovista de los xilenos  
deseados retorna al Octafinador donde se generan más de  
los xilenos deseados, por ejemplo mediante isomerización  
de m-xileno. Será evidente que el etil-benceno tenderá a  
25      acumularse en el circuito de reacción a medida que se se-



-6 AGO 1974

5           paran otros componentes. El catalizador de Octa-  
          tiene capacidad para convertir etil-benceno, contrarres-  
          tando de este modo tal tendencia. El catalizador de Octa-  
          finación tiene la desventaja de que es un catalizador de  
          craqueo hidrogenante debido a la función ácida de su base  
          de sílice/alúmina y su contenido de metal de hidrogena-  
          ción/deshidrogenación del grupo del platino. Además de con-  
          vertir etil-benceno, este catalizador ocasiona también pér-  
          dida neta de xilenos.

10                       Se han identificado recientemente otros cataliza-  
          dores que se comportan del mismo modo que el catalizador  
          de Octa-  
          finación para la isomerización de xilenos en las  
          fracciones aromáticas de  $C_8$  acompañada por conversión de  
          etil-benceno. Estos nuevos catalizadores incluyen zeolitas  
15           del tipo ZSM-5, zeolita ZSM-12 y zeolita ZSM-21. El tipo  
          ZSM-5 incluye zeolita ZSM-5 como se describe en la Patente  
          de EE.UU de Argauer y Landolt 3.702.886, de fecha 14 de  
          Noviembre de 1972, zeolita ZSM-11, descrita en la Patente  
          de EE.UU. de Chu 3.709.979 de fecha 7 de Enero de 1973,  
20           y variantes sobre ellas. La zeolita ZSM-12 está descrita  
          en DOS alemana 2213109. La actividad de estos catalizadores  
          para el fin establecido y de la ZSM-21, se describe y rei-  
          vindica en la Solicitud de Patente de EE.UU. de R.A. Mo-  
          rrison, Serial N° 397.039 presentada el 13 de Septiembre  
25           de 1973, cuya descripción se incorpora en esta Memoria como



-6-

referencia.

5 En general el catalizador de Octaafinación y los catalizadores zeolíticos a que se ha hecho referencia, se comportan aproximadamente del mismo modo, con excepción de sus características de envejecimiento; disminución de actividad con el tiempo de funcionamiento.

10 Una carga típica al reactor de isomerización (efluente del cristalizador para separar p-xileno) puede contener 17% en peso de etil-benceno, 65% en peso de m-xileno, 11% en peso de p-xileno y 7% en peso de o-xileno. El equilibrio termodinámico varía ligeramente con la temperatura en un sistema en el que se separa o-xileno en el circuito de reacción mediante destilación fraccionada antes del cristalizador. El objetivo pretendido en el reactor de isomerización es llevar la carga tan cerca como sea posible de las concentraciones teóricas de equilibrio, consistente con tiempos de reacción que no den un craqueo y una desproporción extensas.

20 En la Octaafinación, el etil-benceno reacciona a través de etil-ciclohexano hasta dimetil-ciclohexanos que, a su vez, se equilibran a xilenos. Las reacciones en competencia son desproporción de etil-benceno a benceno y dietil-benceno, craqueo hidrogenante de etilbenceno a etano y benceno y craqueo hidrogenante de los alcohol-ciclohexanos.

5 El grado en que el etil-benceno se acerca a la concentración de equilibrio en una mezcla aromática de  $C_8$  está relacionado con el tiempo de contacto efectivo. La presión parcial del hidrógeno tiene un efecto muy significativo sobre el acercamiento al equilibrio del etil-benceno. El cambio de temperatura dentro del intervalo de condiciones de Octaafinación (443 a 482°C) tiene un efecto muy pequeño sobre el acercamiento al equilibrio del etil-benceno.

10 La pérdida concurrente de etil benceno a otros productos de otro peso molecular está relacionada con el % de acercamiento al equilibrio. Los productos formados a partir de etil-benceno incluyen naftenos de  $C_6+$ , benceno de craqueo, benceno y compuestos aromáticos de  $C_{10}$  procedentes de desproporción, y pérdida total a otros compuestos de peso molecular distinto de los de  $C_8$ . Se forman asimismo hidrocarburos de  $C_5$  y más ligeros, como subproductos.

20 Los tres xilenos se isomerizan mucho más selectivamente de lo que lo hace el etil-benceno, pero exhiben grados de isomerización diferentes y por tanto, con situaciones de composiciones de alimentación diferentes, los grados de acercamiento al equilibrio varían considerablemente.

25 Las pérdidas de xilenos a otros productos de otro

-6



peso molecular varían con el tiempo de contacto. Los sub-  
productos incluyen naftenos, tolueno, compuestos aromá-  
ticos de  $C_9$  y productos de craqueo hidrogenante de  $C_5$  y más  
ligeros.

5

Se ha encontrado que el etil-benceno es respon-  
sable de una disminución relativamente rápida de la activi-  
dad catalítica del catalizador de Octaafinación y este efec-  
to es proporcional a su concentración en una mezcla de ali-  
mentación de compuestos aromáticos de  $C_8$ . Ha sido posible  
entonces relacionar la estabilidad del catalizador (o la  
pérdida de actividad) con la composición de la alimenta-  
ción (contenido de etil-benceno y proporción de hidrógeno  
de recirculación) de modo que para cualquier alimentación  
aromática de  $C_8$ , pueden prepararse productos de xileno de-  
seados con un ciclo de uso del catalizador seleccionado  
adecuadamente largo.

10

15

20

Un desarrollo más reciente que la Octaafinación  
es la Isomerización a Baja Temperatura (IBT) como se des-  
cribe en la Patente de EE.UU. de Wise 3.377.400 de 9 de  
Abril de 1968. Tal procedimiento es particularmente efec-  
tivo cuando el catalizador zeolítico empleado es ZSM-4,  
como describen Bowes y otros en la Patente de EE.UU.  
3.578.723 de fecha 11 de Mayo de 1971.

25

Las ventajas de la IBT residen en su capacidad  
para isomerizar xilenos en fase líquida a temperaturas



relativamente bajas y en la falta de necesidad de presión de hidrógeno en el reactor. El catalizador zeolítico, en particular el ZSM-4 envejece muy lentamente aún sin hidrógeno o un componente metálico de hidrogenación/deshidrogenación sobre el catalizador. No obstante, la IBT tiene una desventaja. Deja etil-benceno sin cambiar.

Debido a que el contenido de etil-benceno de las fracciones aromáticas de C<sub>8</sub> permanece sin cambio en operaciones de IBT como se han llevado a la práctica hasta ahora, tales operaciones incurren en costos grandes en inversiones de capital y en gastos de operación para desechar el etil-benceno con objeto de que no se acumule en el sistema. Debido a las pequeñas diferencias en el punto de ebullición entre el etil-benceno y algunos de los xilenos, la separación completa de etil-benceno de la carga tiene un coste prohibitivo. El modo práctico de manejar este componente es proporcionar una columna de destilación adicional en el circuito de reacción para separar etil-benceno a un costo sustancial.

20

LA INVENCION

Se ha encontrado actualmente que catalizadores que son las formas ácidas de zeolita tipo ZSM-5, zeolita ZSM-12 o zeolita ZSM-21 proporcionan catalizadores de isomerización de compuestos aromáticos de C<sub>8</sub> que no sólo son

25



muy activos y selectivos para hacer cambiar de posición grupos metilo sobre xilenos, sino que también convierten etil-benceno de un modo no descrito con anterioridad como efectivo para cargas de este tipo. El procedimiento se lleva a cabo en fase líquida en la parte superior de los intervalos descritos en las patentes citadas para la práctica de IBT. En estas condiciones, el catalizador de esta invención induce una desproporcionación grande del etil-benceno con pequeña desproporcionación de xilenos.

Por consiguiente, es un Objeto principal de esta invención isomerizar el contenido de xilenos de fracciones aromáticas de  $C_8$ , pero también convertir el contenido de etil-benceno de las mismas de un modo nuevo e inesperado.

Como se comprenderá con facilidad, el tipo de conversión de etil-benceno típico de la Octafinación (y observado también con ZSM-5 metálica en presencia de hidrógeno) no puede ocurrir cuando no se suministra hidrógeno al reactor. Deberá recordarse que la conversión de etil-benceno en procesos de Octafinación tiene lugar mediante hidrogenación a etil-ciclohexano que sufre una transposición a dimetil-ciclohexano. La deshidrogenación de este compuesto produce xilenos.

A pesar del hecho de que el tipo clásico de conversión de etil-benceno (Octafinación) es imposible bajo las condiciones características de esta invención, la con-



versión de aquel compuesto en el procedimiento de la invención da como resultado un rendimiento mejorado de compuestos aromáticos desecados, principalmente benceno. Los polietil-bencenos que resultan de la desproporción de etil-benceno pueden ser sometidos a transalcoholación con benceno para producir etil-benceno.

Los objetos anteriores se consiguen en un procedimiento ilustrado en la única figura de dibujos, que es una representación esquemática de un aparato adecuado para la práctica de la invención.

Se suministra al sistema una mezcla de compuestos aromáticos de  $C_8$  por la tubería 1, por ejemplo procedente de la extracción con disolvente de una fracción de intervalo de destilación estrecho, obtenida por destilación del producto de reformación de una nafta de petróleo sobre un catalizador de platino o alúmina en presencia de hidrógeno. La alimentación pasa a destilación en la torre de etil-benceno 2, desde la que se toma una parte del contenido de etil-benceno como cabezas por la tubería 3. Es impracticablemente caro intentar eliminar sustancialmente la totalidad del etil-benceno mediante la torre 2. La cantidad separada esencialmente como etil-benceno puro, adecuado para emplear en operaciones tales como deshidrogenación a estireno, dependerá de la naturaleza exacta de la carga y de la demanda de productos diferentes. Opcionalmente, la



torre de etil-benceno 2, puede ser omitida con la reducción adicional en los costos de inversión y de operación.

5 Las colas obtenidas de la torre 2, están constituidas por los xilenos presentes en la carga y un contenido reducido de etil-benceno. Esta mezcla pasa por la tubería 4 y se mezcla con xilenos de recirculación, obtenidos de un modo que será descrito en breve, procedentes de la tubería 5. La corriente mezclada se hace llegar a la torre de desdoblamiento 6, desde la que se saca una fracción pesada por la tubería 7. En la realización mostrada, esta fracción pesada está constituida por compuestos aromáticos de  $C_9+$  producidos por desproporción de etil-benceno y por la reacción secundaria menor de transalcoholación de xilenos en el isomerizador. Alternativamente, cuando se desea recoger o-xileno como producto separado, la torre de desdoblamiento 6 puede hacerse funcionar para que incluya o-xileno en las colas que después se hacen pasar a destilación para separar o-xileno de los compuestos aromáticos de  $C_9+$  (no indicado).

10  
15  
20 Las cabezas de la torre de desdoblamiento 6 pasan por la tubería 8 a medios para separación de p-xileno. En la realización ilustrada, se separa p-xileno mediante cristalización fraccionada en el cristalizador 9, que implica enfriamiento y filtración de los cristales de p-xileno de la fase líquida, por ejemplo, del modo descrito por Machell y otros, Patente de EE.UU. 3.662.013 de fecha 9 de Mayo  
25

de 1972. Se comprenderá que pueden ser usados otros sistemas para la separación de p-xileno en una instalación para la práctica de esta invención, por ejemplo, una absorción selectiva como se describe en la Patente de EE.UU. de  
5 Cattanach 3.699.182 de fecha 17 de Octubre de 1972. Separado sea por los medios que sean, se retira p-xileno de alta pureza como producto, por la tubería 10.

La corriente de compuestos aromáticos de  $C_8$  de contenido de p-xileno disminuido, se retira del cristaliza-  
10 dor 9 por la tubería 11, se hace pasar a través del calentador 12 y se hace entrar en el isomerizador catalítico 13, donde se pone en contacto en condiciones de reacción con la forma ácida de zeolita de tipo ZSM-5 o zeolita ZSM-12 o  
15 zeolita ZSM-21. La reacción principal en el isomerizador 13 es el desplazamiento de grupos metilo en moléculas de xilenos hacia las concentraciones de equilibrio de los tres xilenos. Además de la isomerización de xilenos, tienen lugar reacciones secundarias de transalcoholación que produ-  
cen benceno, tolueno, polietil-bencenos, polimetil-bencenos,  
20 etil-toluenos y etil-xilenos. Es importante para los fines de esta invención la desproporcionación de etil-benceno para producir benceno y polietil-bencenos.

El isomerizado producido en el isomerizador 13 se hace pasar por la tubería 14 a través del cambiador de  
25 calor 15, a la columna de arrastre 16. Las fracciones lige-

10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000

ras del isomerizado (benceno, tolueno y habitualmente hidrocarburos gaseosos) son tomadas como cabezas procedentes de la columna de arrastre 16 por la tubería 17, y el resto pasa por la tubería 5 para ser mezclado con alimentación nueva y recirculado al procedimiento.

5

El catalizador se prepara convirtiendo la zeolita en "forma ácida" por calcinación, que convierte los cationes tetraalcohilamonio, característicos de estas zeolitas, en protones, por descomposición de los cationes amonio sustituidos. Los cationes sodio presentes en las zeolitas formados por intercambio con base del modo convencional, pueden ser sustituidos por protones adicionales y diversos cationes metálicos. Es esencial para el éxito del procedimiento presente, que el catalizador de zeolita esté, por lo menos parcialmente, en forma ácida, es decir, que por lo menos una parte de las posiciones catiónicas estén ocupadas por protones. Cationes metálicos de diversos tipos pueden ocupar los otros lugares si se desea.

10

15

Dado que el procedimiento se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno añadido, no hay necesidad de metales de los grupos de transición tales como níquel, platino, paladio, etc. Estos metales pueden encontrarse presentes, pero como se comprende ahora, se aprecia que el procedimiento no es afectado por tales cationes.

20

25

Los cristales de zeolita se intercalan preferi-



blemente en un material aglutinante para proporcionar aglomerados del tamaño y resistencia al desgaste por fricción deseados. Un aglutinante adecuado es la alúmina. Con objeto de proporcionar una preponderancia de la zeolita activa, el aglutinante es un constituyente menor del compuesto. Un catalizador especialmente preferido está constituido por aglomerados de 35% en peso de alúmina y 65% en peso de la forma ácida de zeolita de tipo ZSM-5, zeolita ZSM-12 o zeolita ZSM-21.

El procedimiento de isomerización de esta invención se lleva a cabo en fase líquida a temperaturas de 260 a 349°C bajo una presión suficiente para licuar la carga. Aparte de la necesidad de mantener las condiciones de fase líquida, la presión no parece ser un parámetro crítico y vendrá dictada en el caso habitual por consideraciones económicas o ingenieriles. Presiones excesivamente altas, por encima de unos 70 kg/cm<sup>2</sup>.man, serán indeseables en general, aún cuando son totalmente operativas, debido a la gran resistencia de las paredes del recipiente de reacción necesaria a altas presiones, que hacen que la instalación sea innecesariamente costosa y requieran etapas de compresión caras.

Las velocidades espaciales variarán entre 0,5 y 10 volúmenes de carga por volumen de catalizador por hora (velocidad espacial horaria de líquido) (VEHL). En general, la

5 temperatura y la VEHL serán coordinadas para proporcionar la rigurosidad deseada que proporcionará un grado adecuado de isomerización xilénica y de conversión de etil-benceno sin pérdidas excesivas a subproductos. Así pues, las temperaturas situadas en la parte inferior del intervalo de temperaturas requerirán habitualmente velocidades espaciales bajas. El procedimiento de la invención es esencialmente una mejora sobre el procedimiento a baja temperatura (IBT) que por sí mismo tiene varias ventajas sobre la Octafinación: por ejemplo, no se usa gas hidrógeno evitando el uso de compresores de recirculación y de separadores de gas; no se forman subproductos no aromáticos tales como gases ligeros y naftenos que son difíciles de separar; la operación en fase líquida en vez de en fase gaseosa necesita menos inversiones de capital; la isomerización tiene lugar con una mayor selectividad. No se convierte etil-benceno y es esencialmente un diluyente inerte. Con cargas que contienen etil-benceno han de proporcionarse medios para su eliminación, o de otro modo se acumularían en la corriente de recirculación. Por ejemplo, se elimina etil-benceno mediante destilación en una columna especial para etil-benceno.

10

15

20

25 Según esta invención es posible convertir etil-benceno durante la isomerización xilénica, llevando a cabo la isomerización en fase líquida bajo condiciones más rigu-

26 APO



rosas de lo que, por otra parte, sería necesario para la isomerización selectiva usando catalizadores de zeolitas específicas. Este procedimiento de IBT modificado retiene la sencillez de tratamiento del procedimiento convencional de IBT y convierte el etil-benceno sin necesidad de equipo adicional de proceso.

La proposición se basa en el descubrimiento sorprendente de que con zeolitas de tipo ZSM-5, con ZSM-12 y con ZSM-21 como catalizadores, tienen lugar muy selectivamente desproporción y transalcohilación convirtiendo etil-benceno relacionado con xilenos.

Por ejemplo, se han encontrado las siguientes constantes de velocidad para las reacciones de desproporción a 288-315°C;

(1)	<u>Constantes de velocidad relativas</u>
2 etil-benceno → benceno + diethyl-benceno	125
(2)	
2 xilenos → tolueno + trimetil-benceno	1

También tiene lugar transalcohilación con las constantes de velocidad que se indican:

25

-6 AGO 1974



(3) Constantes de velocidad  
relativas

etil-benceno + xileno  
→ benceno + etil-  
benceno 16,8

(4)

5 xileno + etil-benceno  
→ tolueno + etil-  
benéno 3,6

Así pues, el etil-benceno se transforma en gran parte por desproporción en benceno y dietil-benceno y en una extensión menor, por transalcoholación con xilenos. Las cantidades relativas de conversión de etil-benceno y xileno por transalcoholación dependen de la composición de la carga. Para cargas típicas que contienen de 10 a 25% de etil-benceno se encuentra que:

15 % de conversión de etil-benceno = 8-20  
% de conversión de xileno

La expresión "transalcoholación", es decir, la transferencia de grupos alcoholilo entre hidrocarburos aromáticos, puede ser usada para incluir desproporción (transalcoholación entre moléculas semejantes).

Los únicos productos importantes que resultan de la conversión de etil-benceno y xileno en otros compuestos distintos de los isómeros, son compuestos aromáticos de 6, 7, 9 y 10 átomos de carbono. Estos compuestos pueden re-

cuperarse para uso químico (por ejemplo el benceno) o pueden usarse como componentes valiosos de número de octano elevado, para combustibles de motores.

5 La rigurosidad de las condiciones del procedimiento deberá ser escogida de modo óptimo, tal que se convierta suficiente etil-benceno, para evitar su acumulación en la corriente de recirculación (véase la Figura 1 que se acompaña). Esta proporción de conversión óptima depende de la composición de la carga, del método particular para  
10 eliminar p-xileno (por ejemplo cristalización o extracción mediante absorción) y de si se recupera también o-xileno para vender. En general, la ecuación siguiente describe el grado de conversión de etil-benceno:

$$\Delta \text{EB} = R \times \Delta \text{XYL.}$$

15 donde  $\Delta \text{EB}$  = cantidad de etil-benceno convertido por pase

$$\Delta \text{XYL} = (\text{cantidad de xileno convertido} + \text{cantidad de xileno eliminado}) \text{ por paso.}$$

R = Proporción de etil-benceno con respecto a xileno en la alimentación nueva.

20 El ejemplo típico siguiente ilustra el uso de esta ecuación en una instalación en la que se recupera p-xileno mediante extracción por absorción a partir de una carga con R = 0,25:

25



-6 AGO 1974

	<u>xilenos</u>	<u>etil-bencenos</u>
Alimentación de nueva aportación	80	20
p-xileno extraído	18,4	---
5 xilenos transalcohi- lados	1,3	---
xilenos totales separados: $\Delta$ xil	19,7	---
conversión requerida de etil-benceno	---	---
$\Delta$ EB = 0,25 x 19,7	---	4,92

10 .

El grado necesario de conversión de etil-benceno se controla por la rigurosidad de las condiciones del procedimiento, en particular por la temperatura y la velocidad espacial que pueden ser establecidas dentro de límites relativamente amplios. Las condiciones típicas son 260-349°C, 15 . condiciones de presión suficientes para establecer la fase líquida, es decir, 11 - 36 kg/cm<sup>2</sup> man. respectivamente, o superiores, una VEHL de 0,5-10, preferiblemente de 1 a 5, y los catalizadores son de tipo HZSM-5, HZSM-12 y HZSM-21.

20

La proporción de etil-benceno con respecto a xileno (R) en la corriente de recirculación puede ser la misma que en la alimentación de nueva aportación. No obstante se ha encontrado que la pequeña pérdida de xilenos debida a transalcohilación puede ser minimizada adicionalmente y 25 puede obtenerse un rendimiento final más elevado de p-xile-



- 6 AGO 1974

no, teniendo una proporción R más alta en la corriente de recirculación que en la alimentación de nueva aportación. Esto puede conseguirse durante la puesta en marcha de la instalación añadiendo algo de etil-benceno a la alimentación durante un periodo inicial de varias horas; alternativamente, pueden escogerse condiciones a la puesta en marcha, de rigurosidad inferior que conduzcan a la acumulación de etil-benceno en la corriente de recirculación hasta el nivel deseado. Este procedimiento modificado es particularmente preferido con una alimentación que sea de bajo contenido en etil-benceno. La tabla que figura a continuación ilustra el beneficio de este procedimiento:

15	R en la alimentación de nueva aportación	0,111	0,111	0,111
	E en la corriente de recirculación	0,111	0,293	0,488
	Rendimiento final de p-xileno (% de xilenos cargados)	92,4	97,0	98,4

(R = Proporción de etil-benceno con respecto a xilenos)

20

EJEMPLO 1

Este ejemplo se refiere a la isomerización de una carga mixta de compuestos aromáticos de C<sub>8</sub> que se parece mucho a un material de carga de isomerización comercial, que habitualmente es rico en m-xileno y que contiene etil-

25



-6

benceno (EB). Además de los datos de actividad y selectividad obtenidos usando esta carga mixta, se proporcionan datos que se refieren al efecto del etil-benceno sobre la selectividad y actividad y el grado de envejecimiento del catalizador.

5

El catalizador es HZSM-5 (65% de zeolita, 35% de  $Al_2O_3$  como aglutinante, activado en una corriente de aire seco de 6 cc/min. por cc de catalizador desde 25°C a 538°C, seguido por 3 horas a 538°C). La carga mixta que contenía EB tenía la composición 16,2% de EB, 61,2% de m-xileno y 22,6% de o-xileno (m-xil./o-xil. = 2,7). La Tabla I relaciona los análisis del producto detallados.

10

"Pérdida de xileno" es aquella porción de xilenos que sufre transalcoholación, principalmente a compuestos aromáticos de  $C_7$  y  $C_9$ .

15

Tabla I

Isomerización xilénica sobre ZSM-5 (35% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como aglutinante)<sup>a</sup>

Análisis del Producto (% en peso)<sup>d</sup>

Tiempo (Horas)	Temp. (°C)	BENC.	TOL.	ET-BENC.	p-xil.	m-xil.	o-xil.	C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	% DE <sup>c</sup> EQUIL.	PERDIDA <sup>c</sup> DE XIL (%)	PERDIDA DE <sup>c</sup> ET-BENG. (%)
3,2	260	0,1	0,1	15,6	14,7 (17,5)	47,8 (56,9)	21,5 (25,6)	0,1	73	0,2	3,4
7,2	271	0,2	0,1	15,5	17,6 (21,0)	45,7 (54,4)	20,7 (24,6)	0,2	88	0,2	4,0
19,2	282	0,3	0,1	15,2	19,7 (23,5)	44,6 (53,2)	19,6 (23,4)	0,5	98	0,2	5,9
23,2	293	0,6	0,2	14,7	19,9 (24,1)	44,3 (52,6)	19,2 (23,3)	1,0	101	0,5	9,1
27,2	304	0,9	0,3	13,8	20,1 (24,1)	43,9 (52,8)	19,2 (23,1)	1,8	101	0,8	14,9
43,2	316	2,0	0,3	12,2	19,6 (23,9)	43,4 (52,9)	19,1 (23,2)	3,4	100	2,1	24,4
47,7	327	2,8	0,9	10,3	19,1 (23,7)	42,6 (52,9)	18,8 (23,4)	5,5	99	4,0	36,3
51,6	338	3,8	1,6	8,7	18,3 (23,4)	41,6 (53,2)	18,3 (23,4)	7,5	98	6,7	46,0
67,2	349	4,6	2,9	6,8	17,8 (23,6)	40,4 (53,4)	17,4 (23,0)	9,9	99	9,9	57,8



Tabla I (Continuación)

Isomerización xilénica sobre ZSM-5 (35% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como aglutinante)<sup>a</sup>

Análisis del Producto (%en peso)<sup>d</sup>

Tiempo (Horas)	Temp. (°C)	BENC.	TOL.	BT-BENC-	p-xil.	m-xil.	o-xil	C <sub>9</sub> †	% DE EQUIL.	PERDIDA DE XIL. (%)	PERDIDA DE BT-BENC. (%)
71,9	282	0,4	0,1	15,2	19,8 (23,7)	44,5 (53,2)	19,3 (23,1)	0,6	99	0,2	6,0
74,2	282	0,4	0,1	15,2	19,8 (23,7)	44,5 (53,2)	19,4 (23,1)	0,6	99	0,2	6,4
130,7	282	0,2	0,1	14,9	20,4 (24,3)	44,8 (53,3)	18,8 (22,4)	0,7	101	0,2	7,4
146,7	282	0,3	0,1	15,1	19,8 (23,6)	44,4 (53,0)	19,6 (23,4)	0,7	100	0,2	6,6
176,1 <sup>e</sup>	293	0,3	0,1	15,4	18,8 (22,4)	45,9 (54,6)	19,4 (23,0)	0,2	94	0,2	4,9
180,3 <sup>e</sup>	316	0,8	0,2	14,0	20,0 (23,8)	45,1 (53,7)	18,8 (22,4)	1,1	100	0,4	13,6
194,6 <sup>e</sup>	338	2,1	0,6	11,3	20,2 (24,7)	43,5 (53,0)	18,3 (22,3)	3,9	103	2,1	30,2





- a) Catalizador: DJK-222-2-3B, HZSM-5 (35% de  $Al_2O_3$  como aglutinante).  
Carga: 16,2% de EB, 61,2% de m-xil. y 22,6% de O-xil. VEHL = 4 (basada en el componente de zeolita), presión 42 kg/cm<sup>2</sup>.man.
- b) % de equil. = (% en peso normalizado de p-xil./0,239)  
x 100
- c) Pérdidas en porcentaje relativo.
- d) Tantos por ciento en peso normalizados entre paréntesis.
- e) VEHL = 10



EJEMPLO 2

5

El HZSM-21 es también un excelente catalizador de isomerización xilénica con características de actividad, selectividad y envejecimiento semejantes a las encontradas para el HZSM-5. Con una carga que contiene 16% de etil-benceno, 62% de m-xileno y 22% de o-xileno, se obtuvo una conversión casi de equilibrio a p-xileno a 249°C, VEHL = 4, 28 kg/cm<sup>2</sup>. man (fase líquida). La pérdida de xilenos debida a la desproporcionación fue menor del 0,3%.

10

15

Se usó como catalizador HZSM-21, que tenía una proporción de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 29. Antes del uso, el material se calcinó en aire 1°C/min desde la temperatura ambiente a 538°C y se mantuvo en 538°C durante 10 horas. La carga aromática de C<sub>8</sub> estaba constituida por 15,5% de etil-benceno (EB) 62,0% de m-xileno y 22,5% de o-xileno. La Tabla II contiene las condiciones operatorias detalladas y el análisis del producto para este ejemplo.

Tabla II

Isomerización xilénica sobre HZSM-21<sup>a</sup>

Análisis del Producto (% en peso)

Tiempo (Horas)	Temp. (°C)	VEHL	BENG.	TOL. EB	p-xil. b	m-xil. b	o-xil. b	C <sub>9</sub> + C <sub>9</sub>	% DE <sup>d</sup> EQUIL.	PERDIDA DE XIL. (% en peso)	PERDIDA DE <sup>e,c</sup> E.B. (% en peso)
1,2	293	8	0,47	0,64	19,6 (23,5)	45,2 (54,1)	18,7 (22,4)	0,76	98,1	1,3	5,3
2,2	293	8	0,38	0,37	20,0 (23,8)	45,6 (54,3)	18,4 (21,9)	0,25	99,6	0,6	3,4
5,6	249	4	0,12	0,18	17,9 (21,2)	46,8 (55,4)	19,8 (23,4)	(0,3)	90,3	(0,2)	1,1
21,9	271	4	0,22	0,16	19,9 (23,6)	46,0 (54,4)	18,5 (22,0)	(0,4)	98,9	0,4	1,7
25,4	238	4	0,08	0,09	16,1 (19,0)	47,9 (56,7)	20,5 (22,3)	(0,2)	79,7	(0,1)	0,6
28,6	316	4	1,93	1,01	19,5 (24,0)	44,1 (53,9)	18,0 (22,1)	3,75	100,3	3,6	23,5
53,2	254	4	0,12	0,07	18,0 (21,4)	46,5 (55,1)	19,8 (23,5)	(0,2)	89,3	(0,1)	(0,6)



Tabla II(Continuación)

Isomerización xilénica sobre HZSM-21<sup>a</sup>

Análisis del Producto (% en peso)

Tiempo (Horas)	Temp. (°C)	VEHL	BENC.	TOL.	EB	p-xil. <sup>b</sup>	m-xil. <sup>b</sup>	o-xil. <sup>b</sup>	C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	% DE <sup>d</sup> EQUIL.	PERDIDA <sup>e,c</sup> DE XIL (% en peso)	PERDIDA DE <sup>e,c</sup> E.B. (% en peso)
29,7	316	16	0,66	0,32	14,2	19,8 (23,6)	45,1 (53,9)	18,9 (22,5)	1,04	98,9	1,0	7,7
57,6	238	4	0,07	0,06	15,5	15,1 (17,9)	48,5 (57,6)	20,7 (24,6)	(0,1)	75,0	(0,1)	(0,5)
60,8	266	4	0,17	0,09	15,3	19,8 (23,4)	45,7 (54,1)	19,0 (22,5)	(0,3)	98,0	(0,2)	1,4
108,9	266	4	0,15	0,09	15,3	19,5 (23,1)	45,8 (54,4)	18,9 (22,5)	(0,3)	96,8	(0,2)	1,8
149,3	266	4	0,18	0,12	15,8	19,5 (23,3)	45,2 (54,0)	19,1 (22,7)	(0,3)	97,4	(0,3)	(1,3)
152,7	238	4	0,08	0,08	15,7	16,3 (19,4)	47,2 (56,2)	20,6 (24,4)	(0,2)	81,1	(0,1)	(0,6)

15



-6 AGO



Tabla II (Continuación)

- a) Catalizador: HZSM-21 KS-6299.  
Carga: 15,5% de EB, 62,0% de m-xil. y 22,5% de o-xil.  
Presión = 28 kg/cm<sup>2</sup>.man.
- b) Tantos por ciento en peso normalizados entre paréntesis.
- c) Valores entre paréntesis, estimados.
- d) % de equilibrio = (% en peso normalizado de p-xil./0,239)  
x 100.
- e) Pérdida en % en peso relativo debida a desproporcionación y transalcoholación.



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 13 de Septiembre de 1973, con el nº 397.038, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

1ª.- Un procedimiento mejorado de conversión de una mezcla de compuestos aromáticos de ocho átomos de carbono, cuya mezcla contiene etil-benceno y xilenos, para isomerizar xilenos contenidos en dicha mezcla y convertir por lo menos parte del etil-benceno contenido en compuestos fácilmente separables por destilación de compuestos aromáticos de ocho átomos de carbono, en el que la mejora comprende poner en contacto tal mezcla de compuestos aromáticos de ocho átomos de carbono con un catalizador que comprende zeolita ácida del tipo ZSM-5,

20

25

26-7-74

-34-



zeolita ácida ZSM-12 o zeolita ácida ZSM-21, en fase líquida y en ausencia de hidrógeno añadido, a una temperatura comprendida entre 260°C aproximadamente y 349°C aproximadamente.

5                    2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la zeolita ácida contiene cationes metálicos así como también cationes hidrógeno.

10                   3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que la zeolita se intercala en un material aglutinante.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que el material aglutinante constituye el 65% en peso aproximadamente del compuesto catalítico.

15                   5ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 3ª ó 4ª, en el que el material aglutinante es alúmina.

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se lleva a cabo a una presión de hasta 70 kg/cm<sup>2</sup>.man.


20                   7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se lleva a cabo a una velocidad espacial horaria de líquido de 0,5 a 10.

8ª.- Un procedimiento mejorado de conversión de una mezcla de compuestos aromáticos.

25                   Tal y como se ha descrito en la Memoria que

26-7-74

-6 AGO. 1974




antecede, representado en los dibujos que se acompañan  
y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas  
escritas a máquina por una sola de sus caras.

-6 AGO. 1974

Madrid,

P.A. Oscar de Elaburu  
Per [illegible]



26-7-74

