

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 806**

51 Int. Cl.:

C10G 63/02 (2006.01)

C07C 2/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2008 E 08727421 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2132282**

54 Título: **Producción de cumeno de alta pureza a partir de una corriente de alimentación no extraída y composición de hidrocarburos útil en la misma**

30 Prioridad:

12.02.2007 US 705323

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

27.06.2013

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)
5200 BAYWAY DRIVE
BAYTOWN, TX 77520, US**

72 Inventor/es:

BROWN, STEPHEN H.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 409 806 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

Producción de cumeno de alta pureza a partir de una corriente de alimentación no extraída y composición de hidrocarburos útil en la misma.

Campo de la invención

- 5 La presente descripción se refiere a un proceso para producir cumeno de alta pureza por medio de propilación de benceno presente en una corriente de alimentación de composición de hidrocarburos no extraída.

Antecedentes de la invención

- 10 Cumeno (isopropilbenceno) es una materia prima clave en la producción de fenol y acetona y se produce principalmente por medio de la reacción de propilación de propileno, C_3H_6 , y benceno, C_6H_6 , en un entorno catalítico. Posteriormente, se convierte cumeno en fenol y acetona por medio de per-oxidación. Cuando se comercializa en forma de producto básico, normalmente el producto contiene al menos 99,70% en peso de cumeno basado en el peso de producto.

- 15 Una fuente de benceno es el reformado, que se prepara poniendo en contacto una muestra de nafta de petróleo e hidrógeno con un catalizador de reformado que contiene un soporte, por ejemplo, alúmina tratada con halógeno o zeolita L no ácida y un metal de hidrogenación/deshidrogenación, por ejemplo, un metal del Grupo 8, 9 ó 10 tal como platino. Típicamente, ese proceso genera un reformado que incluye hidrocarburos- C_5 , hidrocarburos aromáticos C_6 - C_8 , por ejemplo, benceno, hidrocarburos C_9+ , parafinas C_6+ y cicloparafinas (naftenos).

- 20 Otra fuente de benceno es el craqueo de hidrocarburos tal como craqueo de vapor o craqueo catalítico. Típicamente, ese proceso genera un efluente que incluye hidrocarburos aromáticos C_6 - C_8 , por ejemplo, benceno, parafinas C_6+ y naftenos.

Otra fuente para producir compuestos aromáticos es la deshidrociclo-oligomerización de hidrocarburos alifáticos C_2 - C_5 . Típicamente, ese proceso genera un efluente de producto que incluye hidrocarburos aromáticos C_6 - C_8 , por ejemplo, benceno, parafinas C_6+ , naftenos e hidrocarburos alifáticos C_5 .

- 25 El benceno se puede separar de otros hidrocarburos de reformado, por ejemplo, compuestos aromáticos C_7+ , por medio de destilación. No obstante, el benceno obtenido por medio de destilación normalmente contiene impurezas de hidrocarburos no aromáticos C_6 y C_7 que son difíciles de separar de benceno por medio de destilación ya que no tienen puntos de ebullición próximos al punto de ebullición de benceno, es decir, su punto de ebullición se encuentra dentro de 10 °C con respecto a benceno (punto de ebullición de 80,1 °C) a una presión de aproximadamente 101,3 kPa-a (absoluta). Esta corriente de alimentación puede contener parafinas C_5 y naftenos, tales como n-pentano y ciclohexano. Estas impurezas, que en lo sucesivo son denominadas a veces "agentes de co-ebullición de benceno", pueden estar presentes en el producto destilado en una cantidad de hasta 75 por ciento en peso basado en el peso del producto. Ejemplos de agentes de co-ebullición de benceno incluyen ciclohexano, metilciclohexano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano y dimetilciclohexano.

- 35 Debido a la presencia de agentes de co-ebullición de benceno, normalmente la corriente de alimentación experimenta una etapa adicional, es decir, extracción tal como extracción de líquido o destilación extractiva, para retirar los agentes de co-ebullición de benceno del producto de benceno antes de que el benceno experimente propilación para formar cumeno. Generalmente, el benceno usado en la propilación de benceno para producir cumeno de alta pureza tiene una pureza de aproximadamente al menos 99,985% en peso basado en el peso del benceno presente en el destilado de benceno. No obstante, la etapa de extracción es costosa y consume tiempo, lo que da lugar a unos costes mayores de fabricación de cumeno de alta pureza. Sería altamente ventajoso usar corrientes de refinería de menor coste ricas en benceno, por ejemplo, corrientes de un producto de aromatizador que no hayan experimentado extracción para producir cumeno de alta pureza.

- 45 Además, normalmente los procesos para producir cumeno por medio de propilación de benceno tienen como resultado la formación de polipropilbencenos que se procesan por medio de transalquilación con benceno para formar cumeno. Un problema asociado con la transalquilación de polipropilbencenos es que normalmente se forman varias impurezas, por ejemplo etilbenceno, como sub-productos. La formación de etilbenceno de sub-producto resulta industrialmente desventajosa ya que su punto de ebullición se encuentra relativamente próximo al del cumeno. Como resultado de ello, la separación de etilbenceno y cumeno para obtener cumeno de alta pureza requiere el uso de una columna de destilación especial que tiene como resultado mayores costes de fabricación de cumeno de alta pureza. El documento US 6177600 desvela un proceso para producir cumeno.

- 50 Por medio de la presente divulgación, se proporciona un proceso para la propilación de benceno para producir cumeno de alta pureza que usa una corriente de alimentación de composición de hidrocarburos que contiene benceno que no ha experimentado extracción. Además, el proceso de la presente divulgación no requiere la transalquilación de los polipropilbencenos formados durante la propilación de benceno.

55

Sumario de la invención

La presente divulgación está destinada a un proceso para generar un producto de cumeno que tiene una pureza de al menos 99,50% basado en el peso de cumeno presente en el producto, a partir de una composición de hidrocarburos que comprende: (i) hidrocarburos C₅-; (ii) benceno; (iii) hidrocarburos aromáticos C₇+; y (iv) de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 por ciento en peso de al menos un hidrocarburo no aromático C₆+ que tiene un punto de ebullición dentro de 10 °C a una presión de aproximadamente 101,3 kPa con respecto al punto de ebullición de benceno. El proceso se lleva a cabo: (a) retirando los hidrocarburos C₄- y los hidrocarburos aromáticos C₇+ del reformado por medio de destilación para formar la composición de hidrocarburo; y (b) alquilando el benceno presente en la composición de hidrocarburos de la etapa (a) (sin extracción de dicho reformado) con propileno en al menos la fase líquida parcial con un catalizador que comprende al menos uno de un material cristalino de la familia MCM-22 y un tamiz molecular de zeolita beta en condiciones que incluyen una temperatura dentro del intervalo desde aproximadamente 110 °C a aproximadamente 170 °C, una presión suficiente para mantener el benceno en fase líquida, normalmente al menos 689,5 kPa-a, por ejemplo, de aproximadamente 689,5 kPa-a a aproximadamente 6,89 MPa-a, una proporción molar de propileno con respecto a benceno dentro del intervalo de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,75:1, y una velocidad espacial horaria de peso de alimentación dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 h⁻¹; y (b) destilar el producto de la etapa (a) para generar un producto de cumeno que tiene una pureza de al menos 99,50% basado en el peso de cumeno presente en el producto, como se define en la reivindicación 1.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo de proceso simplificado, que ilustra una realización de la divulgación.
 La Figura 2 es un diagrama de flujo de proceso simplificado, que ilustra otra realización de la divulgación.
 La Figura 3 es un diagrama de flujo de proceso simplificado, que ilustra otra realización de la divulgación.
 La Figura 4 es un gráfico que representa cantidades de n-propil-benceno en un producto combinado frente a cumeno aportado a través de transalquilación.
 La Figura 5 es un gráfico que ilustra los resultados del Ejemplo 1.
 La Figura 6 es un gráfico que ilustra los resultados del Ejemplo 2.
 La Figura 7 es un gráfico que ilustra los resultados del Ejemplo 2.
 La Figura 8 es un gráfico que ilustra los resultados del Ejemplo 2.

Descripción detallada de la invención

Cuando se listan límites numéricos inferiores y límites numéricos superiores en la presente memoria, se contemplan los intervalos de cualquier límite inferior y superior.

Según se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "tipo de entorno" se usa en el sentido descrito en "Atlas of Zeolite Framework Types", 2001.

Según se usa en la presente memoria, el esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica se usa según Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985).

El término "aromatización", según se usa en la presente memoria, significa la producción de compuestos aromáticos que comprenden benceno, tolueno sus mezclas por medio de la conversión de hidrocarburos no aromáticos en hidrocarburos aromáticos que comprenden benceno, tolueno o sus mezclas. El término "aromatización", según se usa en la presente memoria, también debe incluir la producción de compuestos aromáticos que comprenden benceno, tolueno o sus mezclas por medio del craqueo de hidrocarburos aromáticos pesados para producir los hidrocarburos aromáticos que comprenden benceno, tolueno o sus mezclas. Ejemplos de procesos de aromatización incluyen el reformado catalítico de nafta, deshidrociclo-oligomerización de hidrocarburos alifáticos C₂-C₅, craqueo de vapor de hidrocarburos para producir hidrocarburos aromáticos que comprenden benceno, tolueno o sus mezclas, y el craqueo catalítico de hidrocarburos para producir hidrocarburos aromáticos que comprenden benceno, tolueno o sus mezclas.

El término "reformado", según se usa en la presente memoria, significa el producto generado por medio de "aromatización".

Según se usa en la presente memoria, un "compuesto aromático alquilable" es un compuesto que puede recibir un grupo alquilo y un "agente alquilante" es un compuesto que puede donar un grupo alquilo a un compuesto aromático alquilable. Un ejemplo de compuestos aromáticos alquilables es benceno. Ejemplos del agente alquilante son etileno, propileno, compuesto(s) aromático(s) polialquilado(s), por ejemplo, dietilbenceno, tri-etilbenceno, di-

isopropilbenceno y tri-isopropilbenceno.

El término "ppmp" según se usa en la presente memoria se define como partes por millón en peso.

Se entiende que la expresión "al menos parcialmente en fase líquida", según se usa en la presente memoria es una mezcla que tiene al menos 1% en peso de fase líquida, de manera opcional al menos 5% en peso de fase líquida a una temperatura dada, presión y composición.

Se entiende que la expresión "sustancialmente en fase líquida" según se usa en la presente memoria es una mezcla que tiene al menos 95% en peso de fase líquida, de manera opcional al menos 99% en peso de fase líquida a una temperatura dada, presión y composición.

El término hidrocarburo "C_n" en el que n es un número entero positivo, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 según se usa significa un hidrocarburo que tiene un número n de átomo(s) de carbono por molécula. Por ejemplo, compuestos aromáticos C_n significa un hidrocarburo aromático que tiene un número n de átomo(s) de carbono por molécula; parafina C_n significa un hidrocarburos de parafina que tiene un número n de átomo(s) de carbono por molécula; olefina C_n significa un hidrocarburo de olefina que tiene un número n de átomo(s) de carbono por molécula. El término hidrocarburo "C_n+" en la que n es un número entero positivo, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 según se usa en la presente memoria, significa un hidrocarburo que tiene al menos un número n de átomo(s) de carbono por molécula. El término hidrocarburo "C_n-" en el que n es un número entero positivo, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, según se usa en la presente memoria, significa un hidrocarburo que tiene no más que un número n de átomo(s) de carbono por molécula.

Debe entenderse que el término "aromático" según se usa en la presente memoria de acuerdo con su alcance reconocido en la técnica incluye compuestos mono y polinucleares sustituidos con alquilo y no sustituidos. Los compuestos de carácter aromático, que poseen un heteroátomo, también son útiles, teniendo en cuenta que se puede conseguir actividad suficiente si actúan como venenos de catalizador en las condiciones de reacción seleccionadas.

Se entiende que la expresión "al menos parcialmente en fase líquida" según se usa en la presente memoria es una mezcla que tiene al menos 1% en peso de fase líquida, de manera opcional al menos 5% en peso de fase líquida a una temperatura dada, presión y composición.

La expresión "material de familia MCM-22" (o "material de la familia MCM-22" o "tamiz molecular de la familia MCM-22") según se usa en la presente memoria, incluye:

(i) tamices moleculares preparados a partir de una "unidad celular que tiene topología de entorno MWW" de bloque estructural común cristalino de primer grado. La unidad celular es una configuración espacial de átomos que se encuentra dispuesta en un espacio tri-dimensional para describir el cristal como se describe en "Atlas of Zeolite Framework Types", quinta edición, 2001:

(ii) tamices moleculares preparados a partir de un bloque estructural común de segundo grado, una disposición bi-dimensional de dichas células unitarias de tipo entorno MWW, que forma una "monocapa de una unidad de espesor celular", preferentemente un espesor celular de una unidad-c;

(iii) tamices moleculares preparados a partir de bloques estructurales comunes de segundo grado, "capas de espesor celular de una o más unidades", en las que la capa de espesor de más de una unidad se prepara por medio de apilado, empaquetado o unión de al menos dos monocapas de espesor celular de una unidad que tienen una topología de entorno MWW. El apilado de dichos bloques estructurales comunes de segundo grado puede ser de forma regular, de forma irregular, de forma aleatoria, y cualquiera de sus combinaciones; o

(iv) tamices moleculares preparados por medio de cualesquiera combinaciones bi-dimensional o tri-dimensional regular o aleatoria de células unitarias que tengan una topología de entorno MWW.

Los materiales de la familia MCM-22 están caracterizados por presentar un patrón de difracción de rayos-X que incluye un máximo de espaciado-d a 12,4:± 0,25, 3,57±0,07 y 3,42±0,07 angstroms (bien calcinado o sintetizado como tal). Los materiales de la familia MCM-22 también pueden estar caracterizados por tener un patrón de difracción de rayos-X que incluye un máximo de espaciado-d a 12,4±0,25, 6,9±0,15, 3,57±0,07 y 3,42±0,07 angstroms (bien calcinados o sintetizados con tal). Los datos de difracción de rayos-X usados para caracterizar el tamiz molecular se obtienen por medio de técnicas estándar usando el doblete K-alfa de cobre como 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 (descrita en la patente de Estados Unidos N°. 4.954.325), PSH-3 (descrita en la patente de Estados Unidos N°. 4.439.409), SSZ-05 (descrita en la patente de Estados Unidos N°. 4.826.667), ERB-1 (descrita en la patente Europea N°. 0293032), ITQ-1 (descrita en la patente de Estados Unidos 6.077.498), ITQ-2 (descrita en la solicitud de patente internacional N°. WO97/17290), ITQ-30 (descrita en la solicitud de patente internacional N°. WO2005118476), MCM-36 (descrita en la patente de

Estados Unidos N°. 5.250.277), MCM-49 (descrita en la patente de Estados Unidos N°. 5.236.575), MCM-56 (descrita en la patente de Estados Unidos N°. 5.362.697), y UZM-8 (descrita en la patente de Estados Unidos N°. 6.756.030). Todos los contenidos de las patentes se incorporan por referencia en la presente memoria.

5 Debe apreciarse que los tamices moleculares de la familia MCM-22 descritos anteriormente se distinguen de los catalizadores de alquilación convencionales de zeolita de tamaño de poro grande, tal como mordenita, en que los materiales de la familia de MCM-22 tienen orificios de superficie de anillo-12 que no se comunican con el sistema de poros internos de anillo-10 del tamiz molecular.

10 Los materiales zeolíticos designados por IZA-SC como que presentan la topología MWW son materiales de multi-capa que tienen dos sistemas de poros que surgen de la presencia tanto de anillos de 10 miembros como de anillos de 12 miembros. El Atlas of Zeolite Framework Types clasifica cinco materiales nombrados de manera diferente que tienen la misma topología: MCM-22, ERB-1, ITQ-1, PSH-3 y SSZ-25.

15 Se ha encontrado que los tamices moleculares de la familia MCM-22 son útiles en una variedad de procesos de conversión de hidrocarburos. Ejemplos de tamiz molecular de la familia MCM-22 son MCM-22, MCM-49, MCM-56, ITQ-1, PSH-3, SSZ-35 y ERB-1. Dichos tamices moleculares son útiles para alquilación de los compuestos aromáticos. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N°. 6.936.744, desvela un proceso para producir un compuesto aromático monoalquilado, en particular cumeno, que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto aromático polialquilado con un compuesto aromático alquilable en presencia de un catalizador de transalquilación para producir un compuesto aromático monoalquilado, en el que el catalizador de transalquilación comprende una mezcla de al menos dos tamices moleculares diferentes en la que cada uno de los tamices moleculares está seleccionado entre zeolita beta, zeolita Y, mordenita y un material que tiene un patrón de difracción de rayos-X que incluye un máximo de espaciado-d a $12,4\pm 0,25$, $6,9\pm 0,15$, $3,57\pm 0,07$ y $3,42\pm 0,07$ angstroms.

20 Se describe una realización de la presente divulgación en la Figura 1. Haciendo referencia a la Figura 1, se introduce nafta por medio de la tubería 1 en el interior de la zona de reactor 3, en la cual se somete a reformado la nafta o se somete a craqueo de vapor para dar lugar a compuestos aromáticos que incluyen benceno. Aunque únicamente se muestra una zona del reactor, puede existir más de una zona de reactor. En la zona de reactor 3, se retiran los hidrocarburos C_4^- del reformado por medio de la tubería 4 y se extrae el reformado restante de la zona de reactor 3 por medio de la tubería 5 y se introduce en la columna 7, donde se separa la corriente de alimentación para formar una fracción ligera de reformado, una fracción pesada de reformado y una fracción de benceno/agente de co-ebullición de benceno. Se extrae la fracción ligera de reformado de la columna 7 a través de la tubería 9, se extrae la fracción pesada de reformado de la columna 7 a través de la tubería 11 y se extrae la fracción de benceno/agente de co-ebullición de benceno de la columna 7 a través de la tubería 13 y se introducen en la zona 15. En la zona 15, se retiran, al menos parcialmente, los venenos de catalizador, por ejemplo, azufre, nitrógeno, olefinas, dienos o sus combinaciones de la fracción de benceno/agente de co-ebullición de benceno. Se extrae la fracción resultante de la zona 15 por medio de la tubería 17 y se introduce en la zona de propilación 18. En la zona de propilación 18 se introduce propileno por medio de la tubería 19 y se hace reaccionar el benceno con el propileno para formar cumeno. Se extraen las moléculas de bajo peso molecular, tales como propano y propileno, de la zona de propilación 18 por medio de la tubería 20. Se extrae el producto que contiene cumeno de la zona de propilación 18 a través de la tubería 21 y se introduce en la columna 23. En la columna 23, se separa el producto que contiene cumeno para formar una fracción C_8^- y una fracción C_9^+ formada por cumeno y polipropilbencenos. Se extrae la fracción C_8^- de la columna 23 por medio de la tubería 25 y bien se retira de la unidad por medio de la tubería 26 o bien se recicla por medio de la tubería 17 a la zona de propilación 18. Se extrae la fracción C_9^+ de la columna 23 por medio de la tubería 27 y se introduce en la columna 29. En la columna 29, se separa la fracción C_9^+ para formar una fracción de producto de cumeno de alta pureza y una fracción C_{10}^+ formada por polipropilbencenos e hidrocarburos C_{16}^+ . Se extrae la fracción C_{10}^+ de la columna 29 por medio de la tubería 33. Los polipropilbencenos recuperados tienen una tasa de octanos elevada y se encuentran disponibles para mejorar el valor de asociación de la gasolina para motores (se puede mezclar con la gasolina para aumentar su octanaje). Se extrae la fracción de producto de cumeno de alta pureza de la columna 29 por medio de la tubería 31 y se recupera sin necesidad de purificación posterior. Normalmente, el producto de cumeno tiene una pureza que supera 99,50% en peso basado en el peso total del producto.

50 La Figura 2 muestra otra realización de la presente divulgación. En referencia a la Figura 2, se introduce nafta por medio de la tubería 41 en el reactor 43, donde tiene lugar el reformado de la nafta para dar lugar a productos aromáticos incluyendo benceno. Aunque únicamente se muestra una zona de reactor, puede existir más de una zona de reactor. En la zona de reactor 43, se retiran los hidrocarburos C_4^- del reformado por medio de la tubería 45 y se extrae el reformado restante de la zona de reactor 43 por medio de la tubería 47 y se introducen en la columna 49 donde se separa la corriente de alimentación para formar una fracción ligera de reformado y una fracción pesada de reformado. Se extrae la fracción ligera de reformado a partir de la columna 49 por medio de la tubería 51 y se extrae la fracción pesada de reformado que contiene benceno y agentes de co-ebullición de benceno a partir de la columna 49 a través de la columna 53, y se introducen en la zona 55. En la zona 55, se retiran olefinas, dienos o sus combinaciones de la fracción pesada de reformado. Se extrae la fracción resultante de la zona 55 por medio de la tubería 57 y se introduce en la columna 59 donde tiene lugar la separación de la corriente de alimentación para formar una fracción de benceno/agente de co-ebullición de benceno y una fracción aromática C_7^+ . Se retira la

fracción aromática C₇₊ de la columna 59 por medio de la tubería 61. Se extrae la fracción de benceno/agente de co-ebullición de benceno de la columna 59 por medio de la tubería 63 y se introduce en la zona de propilación 65. Se introduce propileno en la zona de propilación 65 por medio de la tubería 67 y se hace reaccionar benceno con el propileno para formar cumeno. Se extraen moléculas de bajo peso molecular, tales como propileno y propano, de la zona de propilación 65 por medio de la tubería 69. Se extrae el producto que contiene cumeno de la zona de propilación 65 por medio de la tubería 71 y se introduce en la columna 73. En la columna 73, se separa el producto que contiene cumeno para formar una fracción C₈₋ y una fracción C₉₊ formada por cumeno y polipropilbencenos. Se extrae la fracción C₈₋ de la columna 73 por medio de la tubería 75 y bien se retira de la unidad por medio de la tubería 77 o bien se recicla por medio de la tubería 63 hasta la zona de propilación 65. Se extrae la fracción C₉₊ de la columna 73 por medio de la tubería 79 y se introduce en el interior de la columna 81. En la columna 81, se separa la fracción C₉₊ y se forma una fracción de producto de cumeno de alta pureza y una fracción C₁₀₊ formada por polipropilbencenos. Se extrae la fracción C₁₀₊ de la columna 81 por medio de la tubería 85. Los polipropilbencenos recuperados tienen una tasa de octano elevada y se encuentran disponibles para mejorar el valor de asociación de gasolina para motores (se puede mezclar con la gasolina para aumentar su octanaje). Se extrae la fracción de producto de cumeno de alta pureza de la columna 81 por medio de la tubería 83 y se recupera sin necesidad de purificación posterior. Normalmente, el producto de cumeno tiene una pureza que supera 99,50% en peso basado en el peso total del producto.

La Figura 3 muestra otra realización de la presente divulgación. En referencia a la Figura 3, se introduce nafta que tiene temperatura suficiente a través de la tubería 101 en el interior de la zona de reactor 103, donde la nafta experimenta craqueo de vapor dando lugar a un producto que contiene compuestos aromáticos incluyendo benceno. Aunque únicamente se muestra una zona de reactor, puede existir más de una zona de reactor. En el reactor 103, se retiran los hidrocarburos C₄₋ por medio de la tubería 105 y se retira la fracción pesada por medio de la tubería 107. Se extrae una fracción que contiene benceno y agentes de co-ebullición de benceno de la zona de reactor 103 por medio de la tubería 109 y se introducen en la zona 111 donde se hidro-procesa la fracción hasta retirar, al menos parcialmente, azufre y nitrógeno. Preferentemente, tras el tratamiento, la fracción contiene menos que 5 ppmp de azufre y menos que 1 ppmp de nitrógeno. Se retiran los hidrocarburos C₄₋ de la zona 111 por medio de la tubería 113. Se retira la fracción restante de la zona de 111 por medio de la tubería 115 y se transfieren a la columna 117 donde tiene lugar la separación de la corriente de alimentación para formar una fracción de hidrocarburos C₅₋ y una fracción de hidrocarburos C₆₊. Se extrae la fracción de hidrocarburos C₅₋ a partir de la columna 117 por medio de la tubería 119. Se extrae la fracción de hidrocarburos C₆₊ a partir de la columna 117 por medio de la tubería 121 y se introducen en la zona 123, donde se trata la fracción para eliminar, al menos parcialmente, los dienos y las olefinas. Tras el tratamiento, preferentemente la fracción contiene menos que 2500 ppmp de olefinas y dienos. Posteriormente, se extrae la fracción de la zona 123 por medio de la tubería 125 y se introduce en la columna 127 donde se separa la corriente de alimentación para formar una fracción que contiene benceno y agentes de co-ebullición de benceno y una fracción aromática C₇₊. Se retira la fracción aromática C₇₊ de la columna 127 por medio de la tubería 129. Se extrae la fracción benceno/agente de co-ebullición de la columna 127 por medio de la tubería 131 y se introduce en la zona de propilación 133. Se introduce el propileno en la zona de propilación 133 por medio de la tubería 135 y se hace reaccionar con benceno para formar cumeno. Se extraen las moléculas de bajo peso molecular, tales como propileno y propano, de la zona de propilación 133 por medio de la tubería 137. Se extrae el producto que contiene cumeno de la zona de propilación 133 por medio de la tubería 139 y se introduce en la columna 141. En la columna 141, se separa el producto que contiene cumeno para formar una fracción C₈₋ y fracción C₉₊ formadas por cumeno y polipropilbencenos. Se extrae la fracción C₈₋ a partir de la columna 141 por medio de la tubería 143 y bien se retira por medio de la tubería 145 o bien se recicla por medio de la tubería 131 hasta la zona de propilación 133. Se extrae la fracción C₉₊ a partir de la columna 141 por medio de la tubería 147 y se introduce en la columna 149. En la columna 149, se separa la fracción C₉₊ para dar lugar a una fracción de producto de cumeno de alta pureza y una fracción C₁₀₊ formada por polipropilbencenos. Se extrae la fracción C₁₀₊ a partir de la columna 149 por medio de la tubería 153. Los polipropilbencenos recuperados tienen una tasa de octanos elevada y se encuentran disponibles para mejorar el valor de asociación de las gasolinas para motores (se pueden mezclar con la gasolina para aumentar su octanaje). Se extrae la fracción de producto de cumeno de alta pureza a partir de la columna 141 por medio de la tubería 151 y se recupera sin necesidad de purificación posterior. Normalmente el producto de cumeno, tiene una pureza que supera 99,50% en peso basado en el peso total del producto.

Aunque se pueden transquilizar los propilbencenos recuperados con benceno para formar cumeno, es preferible no usar el producto de transquilación para producir cumeno de alta pureza ya que la transquilación puede dar como resultado la formación de cantidades sustanciales de n-propilbenceno, por ejemplo, de 1200 a 3000 ppmp de n-propilbenceno. La combinación de producto de transquilación con el producto de propilación puede dar como resultado la formación del producto de cumeno que tiene una pureza menor que la deseada. La Figura 4 es un gráfico que muestra el resultado de combinar un producto de transquilación que contiene 1200 ppmp de n-propilbenceno con un producto de cumeno que contiene 80 ppm de n-propilbenceno y formado en la zona de propilación. Como se muestra en la Figura 4, para un producto de cumeno que tiene una pureza de 99,98%, el producto de cumeno estará fuera de especificación si contiene más que 10% de producto de transquilación.

Catalizador de Propilación

En una realización preferida, el catalizador usado para propilar benceno será un catalizador activo ácido que comprende un material de la familia MCM-22 cristalina. Estos tamices moleculares se describen con detalla en "Atlas of Zeolite Framework Types", eds, Ch. Baerlocher, W. H. Meier, y D. H. Olson, Elsevier, Quinta Edición Revisada, 2001. Ejemplos de tamices moleculares de la familia MCM-22 incluyen MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ITQ-1, SSZ-25 y PSH-3. Preferentemente, el tamiz molecular es MCM-22 y, del modo más preferido, el tamiz molecular es aluminosilicato MCM-22.

Normalmente, el catalizador activo de ácido usado en la presente divulgación tiene un valor alfa dentro del intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000, preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000, más preferentemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000.

En algunos aspectos, el catalizador activo de ácido usado en la presente divulgación puede comprender un tamiz molecular de poro medio que tiene un índice de Restricción de 2-12 (como se define en la patente de Estados Unidos N°. 4.016.218) incluyendo ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 y ZSM-48. ZSM-5 se describe con detalle en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.702.886 y Re. 29.948. ZSM-11 se describe con detalle en la patente de Estados Unidos 3.709.979. ZSM-12 se describe en la patente de Estados Unidos N°. 3.832.449. ZSM-22 se describe en la patente de Estados Unidos N°. 4.556.477. ZSM-23 se describe en la patente de Estados Unidos N°. 4.076.842. ZSM-35 se describe en la patente de Estados Unidos N°. 4.016.245. ZSM-48 se describe más particularmente en la patente de Estados Unidos N°. 4.234.231.

En algunos aspectos, el catalizador activo de ácido usado en la presente divulgación puede comprender un tamiz molecular que tiene un índice de Restricción de menos que 2. Tamices moleculares de por grande apropiados incluyen zeolita beta, zeolita Y, Y ultraestable (USY), Y desaluminada (Y Deal), mordenita, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18 un materia de la familia de MCM-22 y ZSM-20. La zeolita ZSM-14 se describe en la patente de Estados Unidos N° 3.923.636. La zeolita ZSM-20 se describe en la patente de Estados Unidos 3.972.983. La zeolita beta se describe en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.308.069 y Re. N°. 28.341. Se describe el tamiz molecular Y ultraestable de sodio (USY) en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.293.192 y 3.440.070. Se puede preparar zeolita Y desaluminada (Y Deal) por medio del método encontrado en la patente de Estados Unidos N°. 3.442.795. Se describe la zeolita UHP-Y en la patente de Estados Unidos 4.401.556. Y sometida a intercambio con tierras raras (REY) se describe en la patente de Estados Unidos N°. 3.524.820. La mordenita es un material de origen natural pero que también se encuentra disponible en formas sintéticas, tales como mordenita-TEA (es decir, mordenita sintética preparada a partir de una mezcla de reacción que comprende una agente de dirección de tetraetilamonio). TEA-mordenita se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 3.766.093 y 3.894.104.

En algunas realizaciones, el catalizador activo de ácido puede comprender una mezcla de al menos un tamiz molecular de poro medio que tiene un índice de Restricción de 2.12 y al menos un tamiz molecular de poro grande que tiene un índice de Restricción de menos que 2.

El tamiz molecular presente en el catalizador normalmente tiene un valor alfa dentro del intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000. El valor alfa es una medida de la funcionalidad ácida del tamiz molecular y se describe junto con detalles de su medición en la patente de Estados Unidos N°. 4.016.218 y en J. Catalysis, vol. VI, pp. 278-287 (1966) y se hace referencia a estos para los citados detalles. Valores de alfa elevados corresponden a un catalizador de craqueo más activo.

El catalizador de transquilación puede comprender un tamiz molecular de poro medio que tiene un índice de Restricción de 2-12 (como se define en la patente de Estados Unidos N°. 4.016.218), incluyendo ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 y ZSM-48. ZSM-5, un tamiz molecular de poro grande que tiene un índice de Restricción de menos que 2. Tamices moleculares de poro grande apropiados que incluyen zeolita beta, un material de la familia MCM-22, zeolita Y, Y ultraestable (USY), Y desaluminada (Y Deal), mordenita, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18 y ZSM-20 o cualquiera de sus combinaciones.

El índice de Restricción es una medida apropiada del alcance con el cual un aluminosilicato o tamiz molecular proporciona un acceso controlado a moléculas de tamaños variables a su estructura interna. Por ejemplo, aluminosilicatos que proporcionan un acceso altamente restringido y salida de su estructura interna tienen un valor del índice de restricción elevado, y los aluminosilicatos de este tipo normalmente tienen poros de tamaño pequeño, por ejemplo, de menos que 5 angstroms. Por otra parte, los aluminosilicatos que proporcionan un acceso relativamente libre a la estructura de aluminosilicato interna tiene un valor bajo del índice de restricción, y normalmente poros de tamaño grande. El método por el cual se puede determinar el índice de restricción se describe por completo en la patente de Estados Unidos N°. 4.016.218.

Normalmente, el tamiz molecular cristalino se combina con el material de aglutinante resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en el proceso. Ejemplos de material de aglutinante apropiado incluyen arcillas, alúmina, sílice, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-circonia, sílice-toria, sílice-berilia y sílice-titania, así como también composiciones ternarias, tales como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-circonia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-circonia. El tamiz molecular también puede estar formado por material zeolítico tal como los

materiales zeolíticos que se describen en la patente de Estados Unidos 5.993.642.

Las proporciones relativas de tamiz molecular y material de aglutinante varían ampliamente con el contenido de tamiz molecular que varía entre aproximadamente 1 y aproximadamente 99 por ciento en peso, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 por ciento en peso de tamiz molecular, y todavía más preferentemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 por ciento.

Aromatización

Normalmente, la aromatización se lleva a cabo por medio de deshidrociclo-oligomerización de compuestos alifáticos C_2-C_5 , reformado catalítico de nafta o craqueo de hidrocarburos.

La deshidrociclo-oligomerización implica la conversión de hidrocarburos alifáticos C_2-C_5 en hidrocarburos aromáticos. El proceso se lleva a cabo poniendo en contacto los hidrocarburos alifáticos C_2-C_5 en una zona de aromatización y en presencia de un catalizador apropiado para la deshidrociclodimerización y en condiciones eficaces para generar un producto aromático que comprende benceno y/o tolueno. El proceso de deshidrociclodimerización aumenta la longitud de cadena de carbono por medio de oligomerización, favorece el ciclado y deshidrogena los compuestos cíclicos para dar sus respectivos compuestos aromáticos.

La corriente de alimentación usada en el proceso de deshidrociclo-oligomerización contiene al menos un hidrocarburo alifático que contiene de 2 a aproximadamente 5 átomos de carbono. Los hidrocarburos alifáticos pueden ser de cadena abierta, de cadena lineal o cíclica. Ejemplos de dichos hidrocarburos incluyen etano, etileno, propano, propileno, n-butano, n-butenos, isobutano, isobuteno, butadieno, pentano lineal y ramificado, penteno y pentadieno. Las condiciones de deshidrociclo-oligomerización varían dependiendo de factores tales como composición de la corriente de alimentación y conversión deseada. Un intervalo deseado de condiciones para la deshidrociclodimerización de hidrocarburos alifáticos hasta compuestos aromáticos incluye una temperatura desde aproximadamente 350 ° hasta aproximadamente 750 °C, una presión desde aproximadamente 101,3 kPa hasta aproximadamente 10,13 Mpa-a, y una velocidad espacial horaria en peso de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 8. Se entiende que, a medida que aumenta el número medio de carbono de la corriente de alimentación, se requiere una temperatura en el extremo inferior del intervalo de temperaturas para un rendimiento óptimo y por el contrario, a medida que disminuye el número medio de carbono de la corriente de alimentación, mayor es la temperatura de reacción requerida.

Preferentemente, el catalizador usado en la reacción de deshidrociclo-oligomerización comprende un tamiz molecular de tamaño de poro mediano. Los tamices moleculares de tamaño de poro intermedio tienen un tamaño de poro entre aproximadamente 5 y aproximadamente 7 angstroms e incluyen, por ejemplo, tamices moleculares de tipo de estructura AEL, AFI, MWW, MFI, MEL, MFS, MEI, MTW, EUO, MTT, HEU, FER y TON. Estos materiales se describen en "Atlas of Zeolite Structure Types", eds. W. H. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, Elsevier, Cuarta Edición, 1996, que se incorpora en la presente memoria a modo de referencia. Ejemplos de tamices moleculares de tamaño de poro intermedio apropiados incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-34, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-50, ZSM-57, MCM-22, MCM-29, MCM-56 y SA-PO-5. Los tamices moleculares preferidos son SAPO-11, así como titanosilicato, galosilicato, aluminosilicato y tamices moleculares de aluminosilicato que contienen galio que tienen una estructura MFI.

Normalmente, el tamiz molecular se combina con un material resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en el proceso. El material de aglutinante apropiado y las proporciones relativas de tamiz molecular y material de aglutinante son las mismas que se han descrito anteriormente para el catalizador usado para la propilación de benceno.

Cuando la corriente de alimentación de la composición de hidrocarburos usada en la presente invención está formada por un reformado producido por medio de reformado catalítico, normalmente el reformado se genera poniendo en contacto una corriente de alimentación parafínica C_6+ , por ejemplo, nafta, con un catalizador de reformado en condiciones de reformado para generar un producto que comprende benceno y otros hidrocarburos. El reformado se genera bajo condiciones de reformado típicas diseñadas para favorecer la deshidrogenación de naftenos, isomerización de hidrocarburos parafínicos y deshidrociclado de hidrocarburos no aromáticos.

Sustancialmente se puede utilizar cualquier corriente de alimentación de hidrocarburos que contenga parafinas C_6+ , por ejemplo, nafta, como corriente de alimentación para el reformado de naftas. Generalmente, la nafta comprende hidrocarburos alifáticos C_6-C_9 . Los hidrocarburos alifáticos pueden ser hidrocarburos acíclicos de cadena lineal o ramificada, y en particular parafinas tales como heptano.

Los catalizadores apropiados para su uso en el reformado catalítico incluyen catalizadores de reformado ácidos (catalizadores bifuncionales) y catalizadores de reformado no ácidos (catalizadores no funcionales).

Normalmente, los catalizadores de reformado ácidos comprenden un soporte de óxido metálico que tiene un metal del Grupo 8, 9 ó 10 dispuesto en el mismo. Los soportes de óxido metálico apropiados incluyen alúmina y sílice. Preferentemente, el catalizador de reformado ácido comprende un soporte de óxido metálico que tiene una mezcla

íntima de un metal del Grupo 8, 9 ó 10 (preferentemente platino) y un promotor de metal dispuesta en el mismo, tal como renio, estaño, germanio, cobalto, níquel, iridio, rodio, rutenio y sus combinaciones. Más preferentemente, el catalizador de reformado ácido comprende un soporte de alúmina, platino y renio o platino y estaño sobre un soporte de alúmina.

- 5 Los catalizadores de reformado monofuncionales y no ácidos comprenden un tamiz molecular no ácido, por ejemplo, una zeolita y uno o más componentes de hidrogenación/deshidrogenación. Ejemplos de tamices moleculares apropiados incluyen una estructura de tipo MFI, por ejemplo, silicalita, y tamices moleculares que tienen un tamaño de poro grande, por ejemplo, un tamaño de poro de aproximadamente 7 a 9 angstroms. Ejemplos de tamices moleculares de poro grande incluyen LTL, FAU y tipos de estructura BEA*. Ejemplos de tamices moleculares específicos incluyen zeolita L, zeolita X, zeolita Beta, zeolita Y y ETS-10.

Los catalizadores de reformado contienen uno o más metales de hidrogenación/deshidrogenación, por ejemplo, metales del Grupo 7, tales como renio, y metales del Grupo 8, 9 ó 10, tales como níquel, rutenio, rodio, paladio, iridio o platino. El metal preferido del Grupo 8, 9 o 10 es platino. También, el catalizador no ácido puede contener un promotor de metal tal como estaño.

- 15 Normalmente, la cantidad de metal de hidrogenación/deshidrogenación presente sobre el catalizador no ácido es de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5,0% de metal de hidrogenación/deshidrogenación basado en el peso del catalizador. El metal se puede incorporar a la zeolita durante la síntesis de zeolita, por medio de impregnación, o por medio de intercambio iónico de una disolución acuosa que contiene la sal apropiada. A modo de ejemplo, en un proceso de intercambio iónico, se puede introducir platino por medio del uso de complejos catiónicos de platino tales como nitrato de tetramino-platino (II).

Normalmente, el catalizador no ácido incluye un aglutinante. El aglutinante puede ser un óxido inorgánico natural o producido sintéticamente o una combinación de óxidos inorgánicos. Los soportes típicos de óxido inorgánico que se pueden usar incluyen arcillas, alúmina y sílice, en los cuales preferentemente los sitios ácidos están intercambiados por cationes que no imparten acidez fuerte.

- 25 El proceso de reformado puede ser continuo, cíclico o semi-regenerativo. El proceso puede ser en un lecho fijo, lecho móvil, tubular, flujo radical o lecho fluido.

Las condiciones de reformado incluyen temperaturas de al menos aproximadamente 400 °C a aproximadamente 600 °C y presiones de aproximadamente 344,7 kPa-a a aproximadamente 3.477 MPa-a, una proporción molar de hidrógeno con respecto a hidrocarburos de 1:1 a 10:1 y una velocidad espacial horaria de líquido de entre 0,3 y 10.

- 30 Cuando la corriente de alimentación de la composición de hidrocarburos usada en la presente invención se prepara a partir de un reformado generado por medio craqueo de vapor, normalmente el reformado se genera poniendo en contacto una corriente de alimentación parafínica C₆⁺, por ejemplo, nafta, y vapor bajo condiciones de craqueo de vapor para generar un producto de reacción que comprende benceno y otros hidrocarburos. El reformado se genera en condiciones típicas de craqueo de vapor diseñadas para favorecer la conversión térmica de parafinas para dar olefinas ligeras y compuestos aromáticos.

- 35 Se puede utilizar sustancialmente cualquier corriente de alimentación de hidrocarburos que contenga parafinas C₂⁺, por ejemplo, etano, propano, butanos, nafta, destilado, gasóleo a presión atmosférica, gasóleo a vacío y/o cualquier combinación, como corriente de alimentación para el craqueo de vapor. Generalmente, la nafta comprende hidrocarburos C₆-C₉ no aromáticos. Los hidrocarburos no aromáticos pueden ser hidrocarburos acíclicos y cíclicos de cadena lineal y ramificada, y en particular hidrocarburos cíclicos tales como metilciclopentadieno.

- 40 La composición de hidrocarburos contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 por ciento en peso de al menos un agente de co-ebullición de benceno, es decir, hidrocarburos no aromáticos C₆⁺ que tienen un punto de ebullición dentro de 10 °C a una presión de aproximadamente 101,3 kPa-a con respecto al punto de ebullición del benceno. Algunas composiciones de hidrocarburo contienen cantidades diferentes de agentes de co-ebullición de benceno, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 por ciento en peso de al menos un agente de co-ebullición de benceno o de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 por ciento en peso de al menos un agente de co-ebullición de benceno. También en algunas composiciones de hidrocarburo, los hidrocarburos no aromáticos C₆⁺ presentes en la composición de hidrocarburos tienen un punto de ebullición dentro de 5 °C a una presión de 101,3 kPa con respecto al punto de ebullición del benceno.

- 50 Ejemplos de agentes de co-ebullición de benceno que pueden estar presentes en la corriente de alimentación de hidrocarburos hasta la unidad de propilación incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano y dimetilciclopentano.

Pretratamiento de la Corriente de Alimentación

- 55 La corriente de alimentación de hidrocarburos usada en el proceso de la presente divulgación puede contener impurezas tale como, por ejemplo, olefinas, dienos, compuestos que contiene azufre, compuestos que contienen

nitrógeno y sus combinaciones. Preferentemente, se retira al menos una parte de una o más de estas impurezas de la corriente de alimentación de composición de hidrocarburos antes de la propilación de benceno para ampliar la longitud de ciclo del catalizador y para reducir la formación de agentes de co-ebullición de cumeno en el producto del reactor de propilación.

5 Las técnicas para retirar estas impurezas resultan conocidas por los expertos en la técnica. Se pueden retirar las impurezas que contienen nitrógeno y azufre por medio de hidroprocesado. Las técnicas de hidroprocesado son bien conocidas en la técnica y, con frecuencia, resultan necesarias para permitir que la nafta del dispositivo de craqueo de vapor que se mezcla con la gasolina cumpla las especificaciones de Estados Unidos para gasolinas de bajo contenido en azufre. El hidroprocesado se lleva a cabo tratando la corriente de hidrocarburos con hidrógeno en presencia de un catalizador sobre soporte en condiciones de hidrotratamiento. Normalmente, el catalizador está formado por un metal del Grupo 6 con uno o más metales del Grupo 8, 9 ó 10 como promotores sobre un soporte refractario. En una realización preferida, se hidrotrea la nafta del dispositivo de craqueo de vapor para reducir los niveles de azufre a menos que 5 ppmp, los niveles de nitrógeno a menos que 1 ppmp, y los niveles de olefina y dieno a menos que 2500 ppmp. El hidroprocesado produce una nafta a partir de craqueo de vapor con niveles muy similares de impurezas con respecto a la nafta producida a partir de reformado de nafta. Las técnicas para la retirada posterior de olefinas y dienos (a partir bien del reformado o bien de la nafta hidroprocesada del dispositivo de craqueo de vapor) se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.781.023 y 6.500.996. Una técnica preferida para retirar olefinas y dienos implica poner en contacto la corriente de alimentación de la composición de hidrocarburos que contiene olefinas/dienos con un catalizador de tamiz molecular cristalino que comprende MCM-22.

También se pueden retirar las impurezas que contiene nitrógeno y azufre poniendo en contacto la corriente de alimentación de la composición de hidrocarburos que contiene nitrógeno y azufre con un absorbente en condiciones de absorción eficaces para retirar al menos una parte de las impurezas que contienen nitrógeno/azufre. Ejemplos de absorbentes apropiados incluyen materiales de arcilla y compuestos de alúmina. Las condiciones de absorción preferidas incluyen una temperatura desde temperatura ambiente hasta 500 °C, más preferentemente desde temperatura ambiente hasta 200 °C, o del modo más preferido desde temperatura ambiente hasta 100 °C; una presión suficiente para mantener las condiciones de fase líquida, una velocidad espacial horaria en peso de 0,5 h⁻¹ a aproximadamente 100 h⁻¹, más preferentemente desde aproximadamente 0,5 h⁻¹ hasta aproximadamente 10 h⁻¹, del modo más preferido desde 1,0 h⁻¹ hasta 4,0 h⁻¹, dependiendo de la corriente de alimentación de composición de hidrocarburos que sea objeto de tratamiento.

Proceso

Agente(s) de alquilación apropiado(s) que se puede(n) usar en la presente divulgación comprende(n) compuesto(s) de alqueno, compuesto(s) de alcohol y/o alquilbenceno(s) y sus mezclas. Otros agentes alquilantes apropiados que se pueden usar en el proceso de la presente divulgación generalmente incluyen cualquier compuesto orgánico alifático o aromático que tenga uno o más grupos alifáticos alquilantes disponibles capaces de reaccionar con el compuesto aromático alquilable. Ejemplos de agentes alquilantes apropiados comprenden olefina C₃; alcanos C₃, éteres C₂-C₂₀, por ejemplo éteres C₂-C₅ incluyendo dimetiléter y dietiléter; aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, y n-valeroaldehído; y haluros de alquilo tales como cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruros de propilo, cloruros de butilo y cloruros de pentilo, compuesto(s) aromático(s) polialquilado(s), por ejemplo, bencenos bi-alquilados (por ejemplo, bi-etilbencenos(s) o bi-isopropilbencenos) y benceno(s) trialquilado(s) (por ejemplo, tri-etilbencenos o tri-isopropilbencenos) y similares. De este modo, preferentemente, el agente alquilante puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en olefinas C₂-C₅, alcanos C₁-C₅, bi-etilbenceno(s), bi-isopropilbenceno(s), tri-etilbenceno(s) y/o tri-isopropilbenceno(s). El agente alquilante incluye una corriente de alimentación de alqueno concentrado (por ejemplo, olefinas de calidad de polímero) y una corriente de alimentación de alqueno diluido (por ejemplo, gas residual de craqueo catalítico). Preferentemente, el agente alquilante incluye propileno, alcohol propílico, polipropilbenceno o cualquiera de sus mezclas.

En algunas realizaciones, el proceso de la presente divulgación se lleva a cabo en una fase líquida al menos parcial en condiciones que incluyen una temperatura de hasta aproximadamente 250 °C, por ejemplo, hasta aproximadamente 170 °C, por ejemplo, de hasta aproximadamente 10 °C hasta aproximadamente 170 °C, dentro del intervalo de aproximadamente 110 °C hasta aproximadamente 170 °C, una presión suficiente para mantener la mezcla de benceno y propileno en una fase líquida al menos parcial, normalmente de al menos 101,3 kPa-a, al menos 689,5 kPa-a, por ejemplo, de aproximadamente 689,5 kPa-a a aproximadamente 6,89 MPa-a, una proporción molar de propileno con respecto a benceno dentro del intervalo de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 1:1, preferentemente de aproximadamente 0,01 a 0,5; y una velocidad espacial horaria en peso de la corriente de alimentación dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 250 h⁻¹, preferentemente de aproximadamente 1 a 50 h⁻¹, más preferentemente de aproximadamente 5 a 10 h⁻¹. Las condiciones preferidas incluyen una temperatura de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 150 °C, una presión de aproximadamente 1,37 MPa-a a aproximadamente 2,76 MPa-a, una proporción molar de propileno con respecto a benceno de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,5:1 y una velocidad espacial horaria en peso de la corriente de alimentación de aproximadamente 0,5 a 2 h⁻¹. De manera más preferible, la proporción molar de

propileno con respecto a benceno se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 0,02:1 a aproximadamente 0,04:1. Del modo más preferido, la proporción molar de propileno con respecto a benceno es de aproximadamente 0,03.

5 En algunas realizaciones, el proceso de la presente divulgación se lleva a cabo manteniendo la mezcla de benceno y propileno en fase sustancialmente líquida, de manera opcional en fase líquida, en condiciones que incluyen una temperatura de hasta aproximadamente 250 °C, por ejemplo, de hasta aproximadamente 170 °C, por ejemplo, de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 170 °C; en el intervalo de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 170 °C, una presión suficiente para mantener la mezcla de benceno y propileno en fase sustancialmente líquida, de manera opcional en fase líquida, normalmente al menos 689,5 kPa-a, por ejemplo, desde aproximadamente 689,5 kPa-a hasta aproximadamente 6,89 MPa-a, una proporción molar de propileno con respecto a benceno dentro del intervalo de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 1:1, preferentemente desde aproximadamente 0,01 a 0,5; y una velocidad espacial horaria en peso de la corriente de alimentación dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 250 h⁻¹, preferentemente desde aproximadamente 1 a 50 h⁻¹, más preferentemente desde aproximadamente 5 a 10 h⁻¹. Las condiciones preferidas incluyen una temperatura desde aproximadamente 120 °C a aproximadamente 150 °C, una presión desde aproximadamente 1,37 MPa-a a aproximadamente 2,76 Mpa-a, una proporción molar de propileno con respecto a benceno de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,5:1, y una velocidad espacial horaria en peso de la corriente de alimentación desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 2 h⁻¹. Más preferentemente, la proporción molar de propileno con respecto a benceno se encuentra dentro del intervalo desde aproximadamente 0,02:1 hasta aproximadamente 0,4:1. Del modo más preferido, la proporción en moles de propileno con respecto a benceno es de aproximadamente 0,03.

Las proporciones de agente alquilante, por ejemplo propileno, con respecto a benceno especificadas para su uso en el proceso de la presente invención se refieren a la proporción molar de agente alquilante, por ejemplo propileno, con respecto a benceno en la entrada del reactor. Por ejemplo, en el caso de un reactor que tenga más que un lecho de catalizador, por ejemplo, cuatro lechos, con una corriente de alimentación que se inyecta en cada lecho, la proporción molar de propileno con respecto a benceno inyectada en cada lecho estará dentro del intervalo especificado, es decir, la proporción molar de propileno con respecto a benceno estará dentro del intervalo definido por un número menor y un número elevado. Por cualquier intervalo específico definido por un número menor y un número elevado, el número menor será igual o menor que el número terminal elevado. Se puede definir un intervalo útil de la presente divulgación por medio de cualquier combinación de dos números seleccionados entre el grupo que consiste en 0,001:1, 0,01:1, 0,015:1, 0,2:1, 0,025:1, 0,3:1, 0,31:1, 0,35:1, 0,4:1, 0,45:1, 0,5:1, 0,55:1, 0,6:1, 0,65:1, 0,7:1, 0,75:1, 0,8:1, 0,85:1, 0,9:1, 0,95:1 y 1:1. Ejemplos de un intervalo típico son de 0,001:1 a 0,75:1, de 0,01:1 a 0,6:1, de 0,02:1 a 0,5:1; de 0,02:1 a 0,4:1; de 0,02:1 a 0,3:1 y de 0,02:1 a 0,1:1.

El proceso de la presente divulgación genera un producto de cumeno que contiene al menos 99,50% en peso de cumeno basado en el peso del producto. Preferentemente, el proceso de la presente divulgación genera un producto de cumeno que contiene al menos 99,90% en peso de cumeno, basado en el peso del producto, más preferentemente el producto de cumeno presenta una pureza de al menos 99,95% en peso, y del modo más preferido el producto de cumeno tiene una pureza de al menos 99,985% en peso. Con el fin de mejorar la pureza del producto de cumeno, se puede mezclar el producto con un producto de cumeno de pureza más elevada. Por ejemplo, se puede aumentar un producto de cumeno que tenga una pureza de 99,95% en peso hasta una pureza de 99,97% en peso por medio de mezcla de las cantidades apropiadas de producto de cumeno de alta pureza (producto de cumeno de 100%) con el producto de pureza 99,95.

Las temperaturas de destilación para las separaciones, por ejemplo, la separación de polipropilbencenos de cumeno, son conocidas por parte de las personas expertas en la técnica y dependen de la composición de las corrientes de alimentación, por ejemplo, la composición de la corriente de alimentación de polipropilbenceno/cumeno.

El proceso de la presente divulgación incluye la recuperación de polipropilbencenos en forma de fracción separada y uso de los polipropilbencenos recuperados en forma de componente de mezcla para gasolinas con el fin de aumentar el valor de octanaje de la gasolina.

El efluente procedente de la zona de reacción comprende el cumeno deseado, el benceno que no ha reaccionado, cualquier propileno que no ha reaccionado (se espera que la conversión de propileno sea de al menos 90% en moles, preferentemente, de aproximadamente 98-99,9999% en moles) y el componente de alcano y otras impurezas. En una realización, se alimenta al menos una parte del efluente en otra zona de reacción en la que se añade propileno adicional para que tenga lugar la reacción con el benceno que no ha reaccionado con un catalizador de alquilación. Además, al menos una parte del efluente de cualquier(a) de la(s) zona(s) de reacción se puede alimentar de forma directa o indirecta en la unidad de transalquilación.

Además de las zonas de reacción, y aguas arriba de las mismas, normalmente se puede ubicar un lecho de protección reactivo o no reactivo susceptible de derivación en un reactor separado del reactor de alquilación. Dicho lecho de protección también se puede cargar con un catalizador de alquilación o transalquilación, que puede ser el mismo o diferente del catalizador usado en la(s) zona(s) de reacción. Dicho lecho de protección se mantiene a partir

de condiciones ambientales, o en condiciones apropiadas de alquilación o transalquilación. Se hacen pasar al menos una parte de benceno y al menos una parte del propileno a través del lecho de protección reactivo o no reactivo antes de la entrada en la zona de reacción. Estos lechos de protección no solo sirven para ejercer un efecto sobre la reacción de alquilación deseada, sino también se usan para retirar cualesquiera impurezas reactivas de las corrientes de alimentación de la composición de hidrocarburos, tales como compuestos de nitrógeno que, de lo contrario, podrían envenenar el resto de catalizador de alquilación o transalquilación. Por tanto, el catalizador del lecho de protección reactivo o no reactivo se pueden someter a una regeneración y/o sustitución más frecuente que el resto de catalizador de alquilación o transalquilación, y además típicamente el lecho de protección está provisto de un circuito de derivación de manera que se puede(n) alimentar la(s) corriente(s) de alimentación directamente a las zonas de reacción conectadas en serie del reactor, al tiempo que el lecho de protección se encuentra fuera de servicio. Se puede operar el lecho de protección reactivo o no reactivo según un modo de operación en co-corriente de flujo ascendente o descendente.

Típicamente, la(s) zona(s) de reacción del proceso de la presente invención se operan de manera que se consiga una conversión esencialmente completa del propileno. No obstante, para algunas aplicaciones, puede resultar deseable operar a una conversión de propileno por debajo de 100%. El empleo de un reactor de acabado por separado aguas abajo de la(s) zona(s) de reacción puede resultar deseable en determinadas condiciones. El reactor de acabado también contendría catalizador de alquilación o transalquilación, que podría ser el mismo o diferente del reactor usado en las otras zonas de reacción del(de los) reactor(es) de alquilación o transalquilación y de puede mantener en condiciones de alquilación o transalquilación en fase al menos parcialmente líquida o de manera alternativa en condiciones de alquilación o transalquilación en fase vapor. Los compuestos aromáticos polialquilado de los efluentes se pueden separar para transalquilación con compuesto(s) aromático(s) alquilable(s). El compuesto aromático alquilado se prepara por medio de transalquilación entre compuestos aromáticos polialquilados y el compuesto aromático alquilable.

El(los) reactor(es) de alquilación o transalquilación usado(s) en el proceso de la presente invención pueden se altamente selectivos con respecto al producto monoalquilado deseado, tal como cumeno, pero típicamente produce(s) especies al menos parcialmente polialquiladas. En una realización, se somete al menos una parte del efluente procedente de la zona de reacción de alquilación final a una etapa de separación para recuperar el(los) compuesto(s) aromático(s) polialquilado(s). En otra realización, se suministra al menos una parte del compuesto aromático polialquilado a un reactor de transalquilación que puede estar separado del reactor de alquilación. El reactor de alquilación produce un efluente que contiene un producto monoalquilado adicional por medio de reacción de las especies polialquiladas con un compuesto aromático alquilable. Se puede separar al menos una parte de estos efluentes con el fin de recuperar el compuesto aromático alquilado (compuesto aromático monoalquilado y/o compuesto aromático polialquilado).

Cuando el sistema de alquilación incluye un lecho de protección reactivo, se mantiene, al menos de forma parcial, bajo condiciones de fase líquida. Preferentemente, el lecho de protección opera a una temperatura de aproximadamente 120 a 285 °C, preferentemente, una temperatura desde aproximadamente 150 a 260 °C, una presión de 689 a 4601 kPa-a), preferentemente, una presión de 1500 a 4137 kPa-a, un WHSV basado en propileno total y la cantidad total de catalizador del reactor total de 0,1 a 10 h⁻¹, preferentemente, de 0,2 a 2 h⁻¹, más preferentemente de 0,5 a 1 h⁻¹, o un WHSV basado en el propileno total y benceno total, y una cantidad total de catalizador para el reactor total de 10 a 100 h⁻¹, preferentemente, de 20 a 50 h⁻¹, y una proporción molar de benceno con respecto a propileno de aproximadamente 1 a aproximadamente 100, preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80.

La reacción de transalquilación puede tener lugar, al menos parcialmente, en condiciones de fase líquida. Las condiciones particulares para llevar a cabo, al menos parcialmente, la transalquilación en fase líquida de compuesto(s) aromático(s) polialquilado(s), por ejemplo, poliisopropilbenceno(s), con benceno pueden incluir una temperatura de aproximadamente 100° a aproximadamente 300 °C, una presión de 696 a 4135 kPa-a, un WHSV basado en el peso de la corriente de alimentación de(de los) compuesto(s) aromático(s) polialquilado(s) en la zona de reacción de alquilación de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 h⁻¹ y una proporción molar de benceno con respecto a compuesto(s) aromático(s) polialquilado(s) de 1:1 a 30:1, preferentemente de 1:1 a 10:1, más preferentemente de 1:1 a 5:1.

En otra realización, la reacción de transalquilación puede tener lugar en condiciones de fase vapor. Las condiciones particulares para llevar a cabo la transalquilación en fase de vapor de compuesto(s) aromático(s) polialquilado(s), polisopropilbenceno(s), con benceno pueden incluir una temperatura de aproximadamente 350 a aproximadamente 450 °C, una presión de 696 a 1601 kPa-a, un WHSV basado en el peso de la corriente de alimentación de compuesto(s) aromático(s) polialquilado(s) en la zona de reacción de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 h⁻¹, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 h⁻¹, y una proporción molar de benceno con respecto a compuesto(s) aromático(s) polialquilado(s) de 1:1 a 5:1, preferentemente de 2:1 a 3:1.

Ejemplo 1

5 Se llevaron a cabo los ensayos con una corriente de alimentación de composición de hidrocarburos formada por 66% en peso de benceno y 34% en peso de 2-metil-hexano. Polipropileno estuvo presente en la corriente de alimentación de composición de hidrocarburos en cantidades tales que la proporción molar de propileno con respecto a benceno de la corriente de alimentación varió de 0,20 a 1,0. Se llevó a cabo el ensayo haciendo pasar la corriente de alimentación sobre un catalizador MCM-22 a una temperatura de 130 °C y una presión suficiente para mantener el benceno en la fase líquida. La Figura 5 muestra las impurezas de oligómero de propileno y muestra impurezas de oligómero de propileno significativamente menores en la práctica de la presente divulgación.

Ejemplo 2

10 Los ensayos se llevaron a cabo con una corriente de alimentación de composición de hidrocarburos formada por 66% en peso de benceno y 34% en peso de 2-metil-hexano. Propileno estuvo presente en la corriente de alimentación en varias cantidades, es decir, la proporción molar de propileno con respecto a benceno fue de 1,0; 0,5 y 0,25. El ensayo se llevó a cabo haciendo pasar la corriente de alimentación sobre un catalizador MCM-22 a una temperatura de 130 °C y a una presión suficiente para mantener el benceno en la fase líquida. Las Figuras 6 a 8 muestran los resultados de los ensayos. La Figura 6, que representa el grado de isomerización de 2-metilhexano con respecto a 3-metilhexano, muestra que la práctica de la presente divulgación tiene como resultado una isomerización mínima de 2-metilhexano hasta 3-metilhexano. La Figura 7, que representa la cantidad de impureza de n-propilbenceno con varias velocidades espaciales, muestra que la cantidad de formación de n-propilbenceno no se vio modificada de forma significativa por la velocidad espacial. La Figura 8, que representa la selectividad de cumeno frente a la conversión de benceno, muestra que la práctica de la presente divulgación tiene como resultado por un lado una conversión de benceno elevada y por otro, una elevada selectividad de cumeno.

25

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para generar un producto de cumeno que tiene una pureza de al menos 99,50% en peso basado en el peso de cumeno presente en el producto que usa una composición de hidrocarburos producida a partir de un reformado, no habiendo experimentado dicha composición de hidrocarburos extracción alguna, comprendiendo dicho proceso:
- 5 (a) proporcionar un reformado que comprende: (i) hidrocarburos C₅-; (ii) benceno; (iii) hidrocarburos aromáticos C₇+; y (iv) de 1 a 75 por ciento en peso, basado en el peso de reformado, de al menos un hidrocarburo no aromático C₆+ que tiene un punto de ebullición dentro de 10 °C a una presión de aproximadamente 101,3 kPa-a con respecto al punto de ebullición de benceno;
- 10 (b) retirar los hidrocarburos C₄- y los hidrocarburos aromáticos C₇+ del reformado por medio de destilación para formar dicha composición de hidrocarburos;
- 15 (c) alquilar el benceno presente en la composición de hidrocarburos sin extracción del reformado con propileno en una fase al menos parcialmente líquida con un catalizador que comprende al menos uno de un material cristalino de la familia MCM-22 y un tamiz molecular de zeolita beta, en condiciones que incluyen una temperatura dentro del intervalo de 110 °C a 170 °C, una presión suficiente para mantener la mezcla de benceno y propileno en una fase al menos parcialmente líquida, una proporción molar de propileno con respecto a benceno dentro del intervalo de aproximadamente 0,001:1 a 0,75:1 y una velocidad espacial horaria en peso de corriente de alimentación dentro del intervalo de 0,1 a 10 h⁻¹; y
- 20 (d) destilar el producto de la etapa (c) para generar un producto de cumeno que tiene una pureza de al menos 99,50 por ciento basado en el peso de cumeno presente en el producto.
- 2.- El proceso citado en la reivindicación 1, en el que las condiciones de alquilación incluyen una temperatura de 120 °C a 150 °C, una presión de 1,479 MPa-a a 2,859 MPa-a, una proporción molar de propileno con respecto a benceno de 0,1:1 a 0,5:1, y una velocidad espacial horaria en peso de corriente de alimentación de 0,5 a 2 h⁻¹.
- 25 3.- El proceso citado en la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha proporción en peso de propileno con respecto a benceno es de 0,2:1 a 0,4:1.
- 4.- El proceso citado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha proporción molar de propileno con respecto a benceno es de aproximadamente 0,3.
- 5.- El proceso que se cita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material cristalino de la familia MCM-22 está seleccionado entre el grupo que consiste en MCM-22, MCM-36, MCM-49 y MCM-56.
- 30 6.- El proceso que se cita en la reivindicación 5, en el que dicho material cristalino de la familia de MCM-22 es MCM-22.
- 7.- El proceso que se cita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el reformado se genera por medio de reformado catalítico de nafta.
- 35 8.- El proceso que se cita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho reformado se genera por medio de craqueo de hidrocarburos.
- 9.- El proceso que se cita en la reivindicación 8, en el que dicho craqueo se consigue por medio de craqueo de vapor.
- 10.- El proceso citado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicha pureza de dicho producto de cumeno es de al menos 99,90%, basado en el peso de cumeno presente en el producto.
- 40 11.- El proceso que se cita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicha corriente de alimentación de la composición de hidrocarburos contiene impurezas seleccionadas entre el grupo que consiste en olefinas, dienos, compuestos que contienen azufre, compuestos que contienen nitrógeno y sus mezclas y al menos una parte de al menos una de dichas impurezas es retirada de la corriente de alimentación de composición de hidrocarburos antes del contacto con dicho catalizador.
- 45 12.- El proceso que se cita en la reivindicación 11, en el que la composición de hidrocarburos está sustancialmente libre de hidrocarburos C₄- y de hidrocarburos aromáticos C₇+ y comprende:
- (i) benceno;
- 50 (ii) de 1 a 75% en peso, basado en el peso de la composición de hidrocarburos, de al menos un hidrocarburo no aromático C₆+ que tiene un punto de ebullición de 10 °C a una presión de 101,3 kPa-a con respecto al punto de ebullición de benceno;

(iii) menos que 5 ppmp de azufre,

(iv) menos que 1 ppmp de nitrógeno; y

(v) menos que 2500 ppmp de olefinas y dienos.

- 5 13.- El proceso que se cita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho al menos un hidrocarburo no aromático C_6+ se encuentra presente en dicha corriente de alimentación de composición de hidrocarburos en una cantidad de 10 a 50% en peso de al menos un hidrocarburo no aromático C_6+ que tiene un punto de ebullición dentro de 10 °C a una presión de 101,3 kPa-a con respecto al punto de ebullición de benceno.

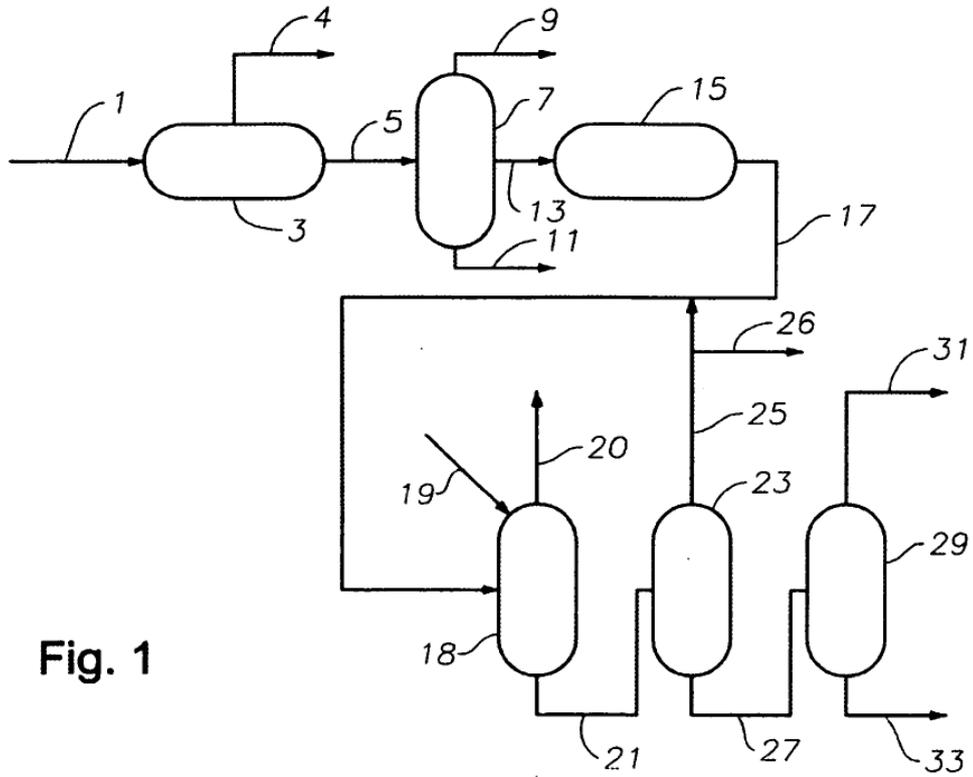


Fig. 1

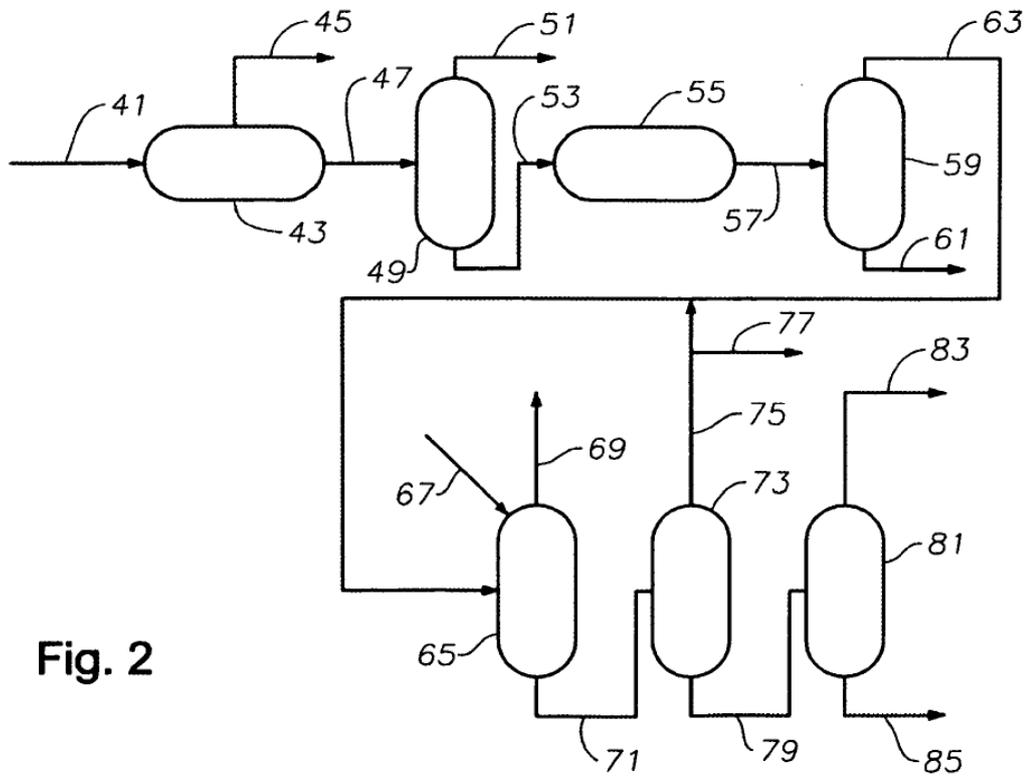


Fig. 2

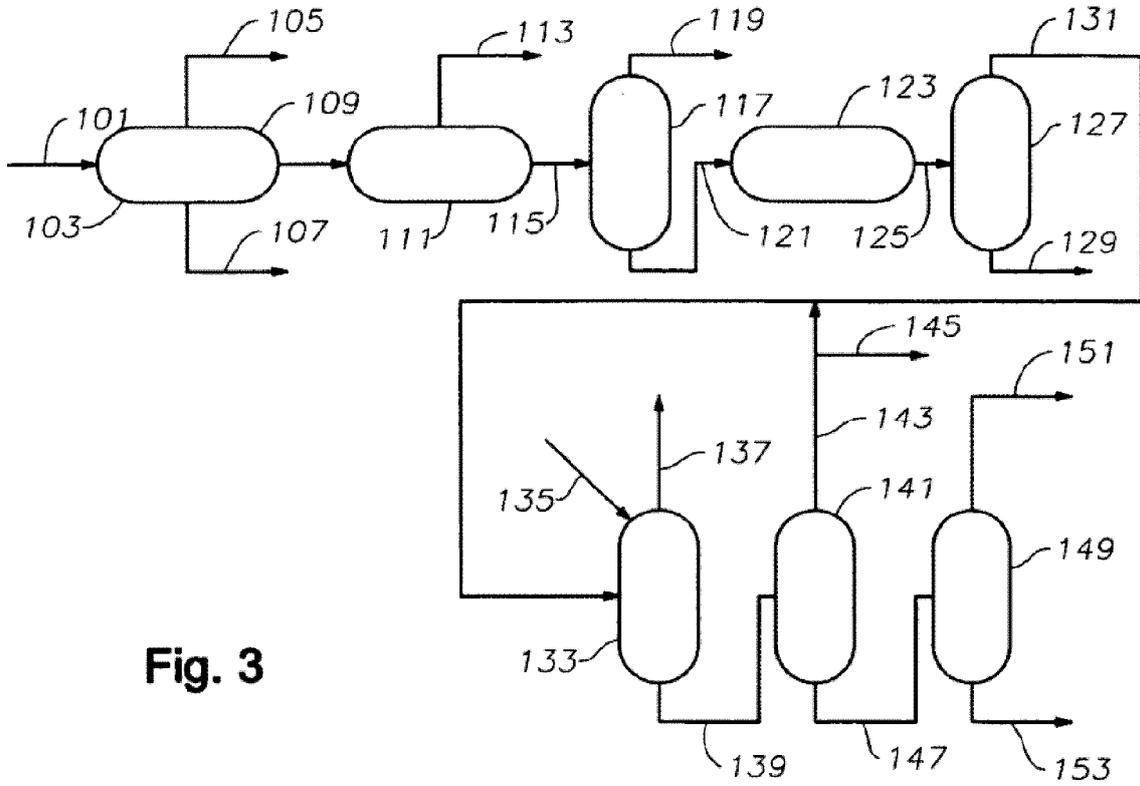


Fig. 3

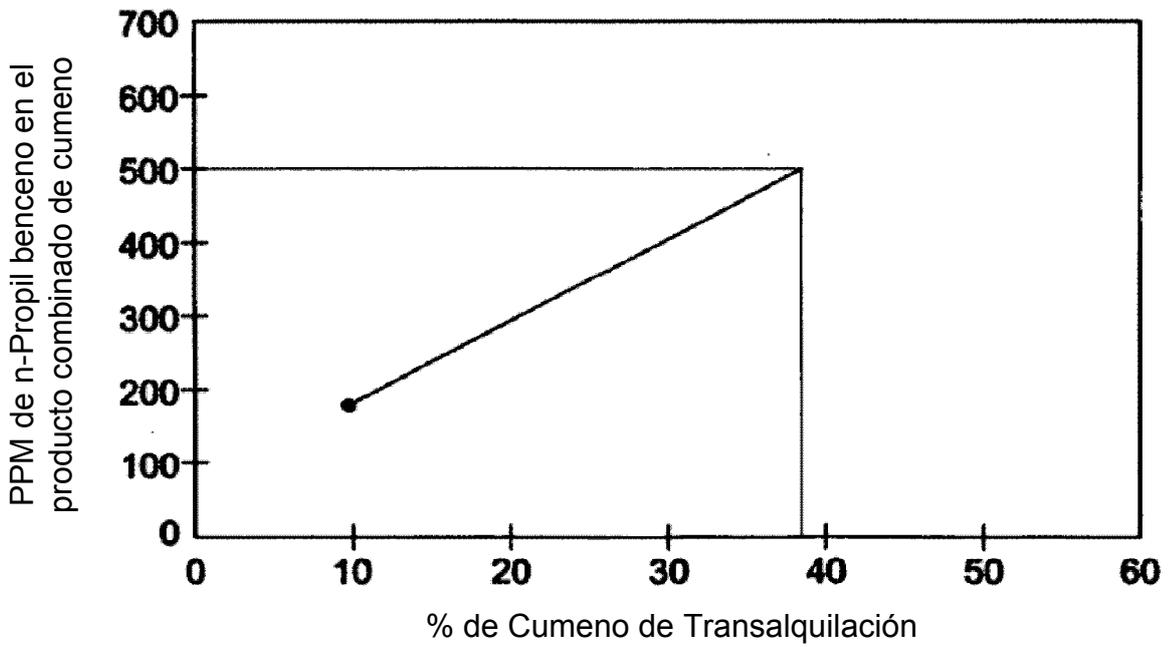


Fig. 4

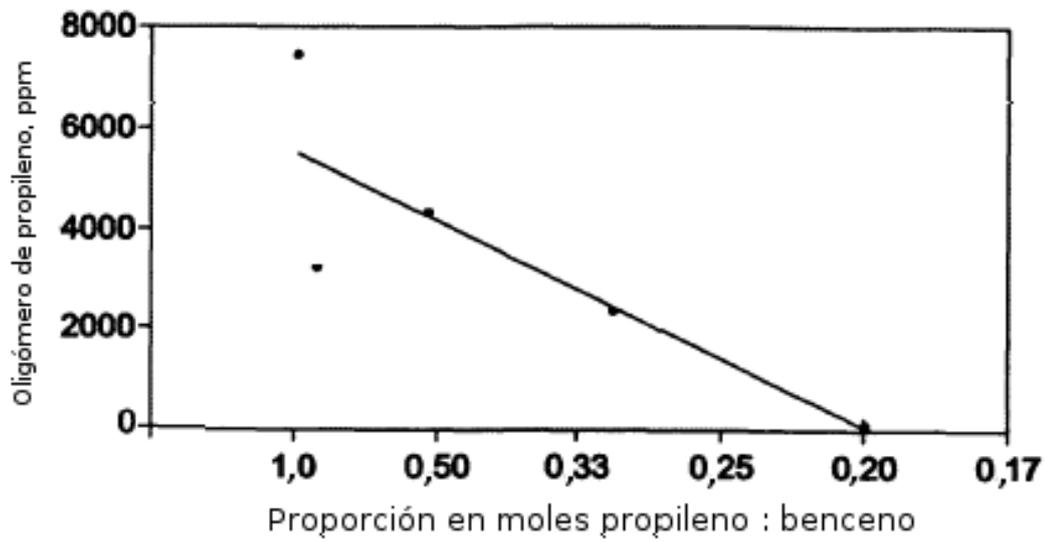


Fig. 5

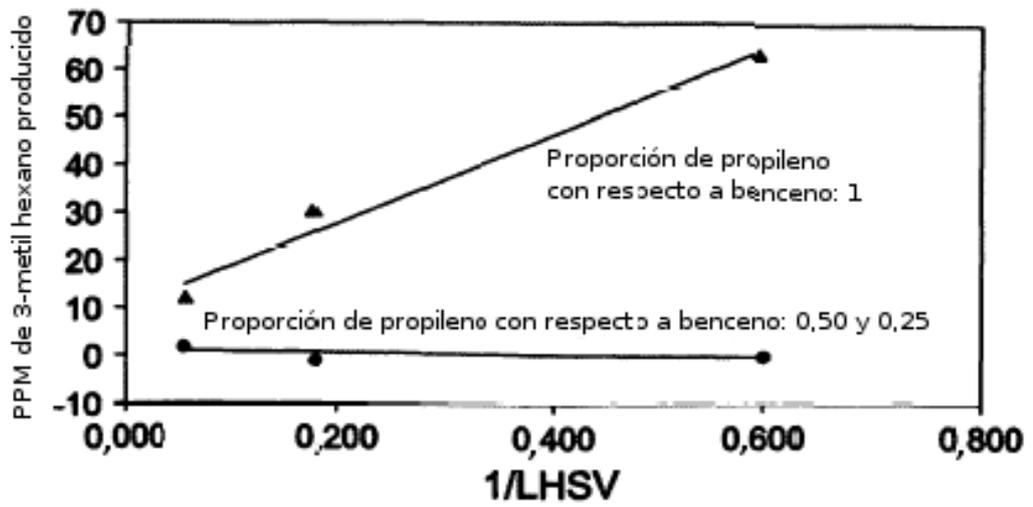


Fig. 6

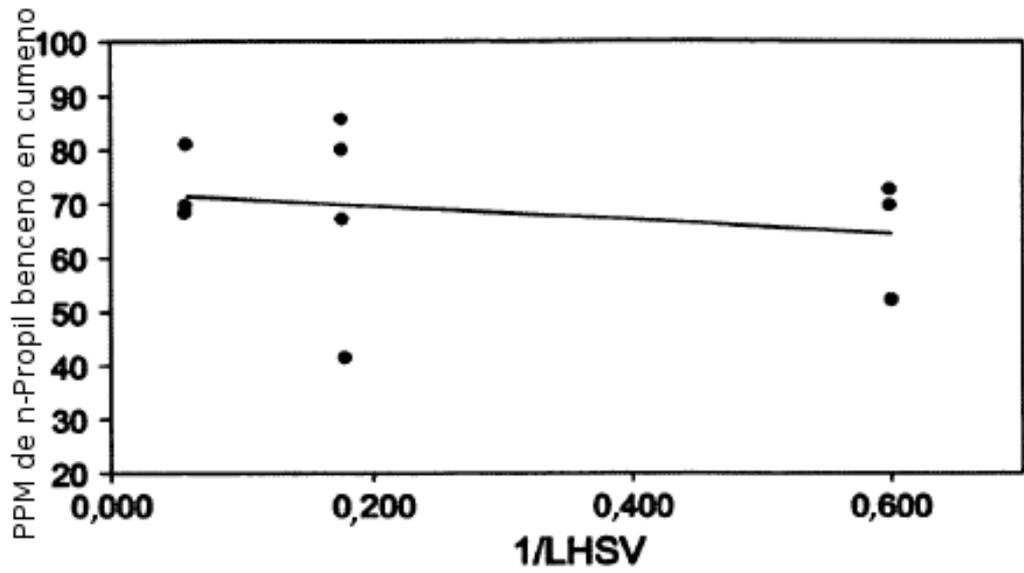


Fig. 7

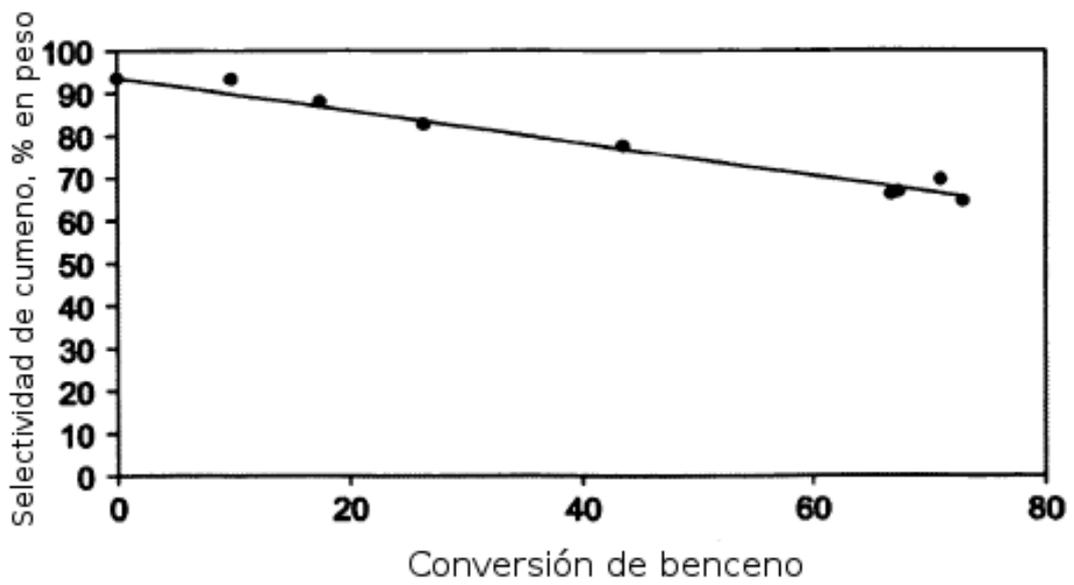


Fig. 8