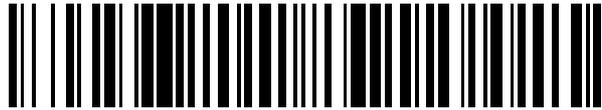


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 036**

51 Int. Cl.:

C07C 2/66

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2006 E 06736556 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 1866267**

54 Título: **Producción de alquil-aromáticos utilizando alqueno diluido**

30 Prioridad:

31.03.2005 US 666809 P

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

16.02.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CLARK, MICHAEL, C. y
MAERZ, BRIAN**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 529 036 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 alquil-aromáticos utilizando alqueno diluido

Área

5 La presente invención hace referencia a un proceso para la producción de productos aromáticos alquilados, en particular etilbenceno y cumeno.

Antecedentes

10 El etilbenceno es una materia prima clave en la producción de estireno y se produce mediante la reacción de etileno y benceno en presencia de un catalizador de alquilación ácido. Las plantas de producción de etilbenceno más antiguas, aquellas construidas habitualmente antes de 1980, utilizaban AlCl_3 o BF_3 como catalizador de alquilación ácido. Las plantas construidas después de 1980 han utilizado, en general, catalizadores ácidos a base de zeolitas como catalizador de alquilación.

15 Los procesos de fabricación del etilbenceno comercial requieren, habitualmente, el uso de etileno concentrado que tiene una pureza que sobrepasa el 80% mol. Por ejemplo, un etileno de calidad polimérica tiene una pureza que sobrepasa el 99% mol. de etileno. Sin embargo, la purificación de las corrientes de etileno para lograr calidad química o polimérica es un proceso costoso, y de ahí que exista un interés considerable en el desarrollo de procesos que puedan operar con corrientes de etileno diluido o de calidad inferior. Una fuente de corriente de etileno diluido es el gas residual procedente de craqueo catalítico fluido o de una unidad de craqueo en fase de vapor de una refinería de petróleo. La corriente de etileno diluido, después de la eliminación de impurezas reactivas, tales como propileno, contienen habitualmente aproximadamente un 10-80 % mol. de etileno, siendo el resto etano, hidrógeno, metano, 20 y/o benceno.

Se utilizan tres tipos de sistemas de reactor de etilación para producir etilbenceno, concretamente, sistemas de reactor de fase de vapor, sistemas de reactor de fase líquida y sistemas de reactor de fase mixta.

25 En sistemas de reactor de fase de vapor, la reacción de etilación del benceno y etileno se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 350 a 450 °C, y una presión de 690-3534 Kpa-a (6-35 kg/cm²-g) en un catalizador zeolítico de múltiples lechos fijos. El etileno reacciona exotérmicamente con benceno para formar etilbenceno, aunque también ocurren reacciones no deseables. Aproximadamente un 15% mol. del etilbenceno formado reacciona adicionalmente con etileno para formar isómeros de di-etilbenceno (DEB), isómeros de trietilbenceno (TEB) y productos aromáticos más pesados. Todos estos productos de reacciones no deseables se denominan comúnmente como bencenos polietilados (PEB).

30 A modo de ejemplo, la etilación de fase de vapor del benceno sobre zeolita ZSM-5 de aluminosilicato cristalino se revela en las Patentes estadounidenses Nos. 3.751.504 (Keown et al.), 3.751.506 (Burrress), y 3.755.483 (Burrress).

35 En la mayoría de los casos, los sistemas de etilación de fase de vapor utilizan alimentaciones de etileno de calidad polimérica. Más aún, aunque se han construido y se encuentran actualmente en operación procesos de fase de vapor comerciales que emplean alimentaciones de etileno diluido, los costes de inversión asociados con estos procesos son elevados.

40 En los últimos años la tendencia en la industria ha sido cambiar de los reactores de fase de vapor a reactores de fase líquida. Los reactores de fase líquida operan a una temperatura de aproximadamente 150-280 °C, lo cual está por debajo de la temperatura crítica del benceno (290 °C). La velocidad de la reacción de etilación es inferior en comparación con la fase de vapor, pero la temperatura nominal inferior de la reacción de fase líquida habitualmente compensa económicamente los aspectos negativos asociados con un volumen más elevado del catalizador.

45 La etilación de fase líquida del benceno utilizando zeolita beta como catalizador se revela en la Patente estadounidense N° 4.891.458 y en las publicaciones de Patentes Europeas Nos. 0432814 y 0629549. Más recientemente, se ha revelado que la MCM-22 y sus análogos estructurales tienen utilidad en estas reacciones de alquilación/ transalquilación, por ejemplo, Patente estadounidense N° 4.992.606 (MCM-22), Patente estadounidense N° 5.258.565 (MCM-36), Patente estadounidense N° 5.371.310 (MCM-49), Patente estadounidense N° 5.453.554 (MCM-56), Patente estadounidense N° 5.149.894 (SSZ-25); Patente estadounidense N° 6.077.498 (ITQ-1); Publicación de Patente Internacional Nos. WO97/17290 y WO01/21562 (ITQ-2).

50 Las plantas de etilbenceno de fase líquida comerciales emplean, habitualmente, etileno de calidad polimérica. Más aún, aunque las plantas pueden diseñarse para aceptar corrientes de etileno que contienen etano de hasta 30% mol. incrementando la presión operativa, los costes asociados con el diseño y la operación de estas plantas han demostrado ser significativos.

La tecnología ha sido desarrollada también para la producción de etilbenceno en una fase mixta utilizando destilación reactiva. Un proceso de este tipo se describe en la Patente estadounidense N° 5.476.978. Los procesos de fase mixta pueden ser utilizados con corrientes de etileno diluido ya que la temperatura de reacción del reactor de etilación se encuentra por debajo del punto de condensación de la mezcla de etileno/benceno, pero por encima del punto de ebullición. Los diluyentes de la alimentación de etileno, etano e hidrógeno, permanecen esencialmente en la fase de vapor. El benceno en el reactor se divide entre la fase de vapor y la fase líquida, y los productos de reacción de etilbenceno y PEB permanecen esencialmente en la fase líquida.

La patente estadounidense N° 6.252.126 revela un proceso de fase mixta para la producción de etilbenceno mediante reacción de una corriente de etileno diluido que contiene de 3 a 50 % mol. de etileno con una corriente de benceno que contiene 75 a 100 % en peso de benceno. La reacción se realiza en una sección de etilación isotérmica de un reactor, que además incluye una sección de separación o stripping del benceno, donde el benceno sin reaccionar se separa térmicamente de los productos de etilación. El tráfico integrado, de vapor a contracorriente y líquido, se mantiene entre la sección de etilación y la sección de stripping del benceno.

La Solicitud de patente N° de serie 10/252.767 y la publicación relacionada WO2004/026797 revelan un proceso para la producción de etilbenceno haciendo reaccionar el benceno con una corriente de etileno diluido que contiene del 20 al 80 % en peso de etileno y etano. La reacción tiene lugar en una de una serie de zonas de reacción conectadas en serie en presencia de un catalizador de alquilación que incluye un tamiz molecular tal como la MCM-22. La temperatura y la presión de la zona de reacción son tales que la materia prima de benceno y del etileno diluido se encuentra en condiciones de fase líquida. Los productos intermedios entre las zonas de reacción se enfrían y una parte de alcano, por ejemplo, etano, en los productos intermedios se elimina para mantener la fase líquida al evitar la acumulación de etano de una zona a otra. Se proporciona un ejemplo comparativo de un proceso simulado realizado en un reactor de lecho fijo adiabático y que no tiene eliminación de etano entre etapas. La conversión de etileno en el cuarto lecho fue únicamente del 88.0%.

La presente invención hace referencia a un proceso para la producción de un compuesto aromático alquilado en un reactor de fase predominantemente líquida, con una materia prima de alqueno que contiene alqueno y al menos 1% mol. de alcano sin eliminación de alcano entre zonas.

Resumen de la invención

En un modo de realización, la presente invención hace referencia a un proceso para la producción de un compuesto aromático alquilado en un reactor que tiene una pluralidad de zonas de reacción que incluyen una primera zona de reacción y una segunda zona de reacción, donde el proceso comprende las etapas de:

(a) introducir una primera materia prima y una segunda materia prima en la primera zona de reacción, en donde la primera zona de reacción comprende un compuesto o compuestos aromáticos alquilables, en donde la segunda materia prima comprende un alqueno y al menos 1% mol. de alcano;

(b) poner en contacto la primera materia prima y la segunda materia prima con un primer catalizador en la primera zona de reacción para producir un primer efluente, donde la primera zona de reacción se mantiene bajo condiciones tales que la primera zona de reacción es de fase predominantemente líquida, en donde el primer efluente comprende un compuesto aromático alquilado y alcano;

(c) enfriar el primer efluente sin separación del alcano del primer efluente;

(d) suministrar al menos una parte del primer efluente enfriado y una tercera materia prima a la segunda zona de reacción, en donde la tercera materia prima comprende un alqueno; y

(e) poner en contacto al menos una parte del primer efluente enfriado y la tercera materia prima con un segundo catalizador en la segunda zona de reacción para producir un segundo efluente, donde la segunda zona de reacción se mantiene bajo condiciones tales que la segunda zona de reacción es de fase predominantemente líquida.

En otro modo de realización, el proceso comprende otra etapa de separación del primer y segundo efluente para recuperar el compuesto aromático alquilado. En aún otro modo de realización, el proceso comprende otra etapa de separación de al menos una parte del líquido en el fondo de la zona de reacción previamente a que el líquido salga para su enfriamiento. En aún otro modo de realización, el proceso comprende otra etapa de alimentación de al menos una parte de efluente en forma de vapor y/o líquido en el fondo de una zona de reacción previamente a que el líquido salga para su enfriamiento hacia una zona de reacción aguas abajo.

En aún otro modo de realización, el proceso comprende una etapa adicional de poner en contacto la primera materia prima y la cuarta materia prima con un catalizador de alquilación en un reactor previo bordeable aguas arriba del reactor, en donde la cuarta materia prima comprende un alqueno. En otro modo de realización, el proceso

comprende una etapa adicional de poner en contacto la segunda materia prima del reactor bajo condiciones de alquilación con un catalizador de alquilación en un reactor de acabado aguas abajo del reactor.

5 En un aspecto del anterior modo de realización, el primer y segundo catalizador es un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, zeolita beta, faujasita, mordenita, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, zeolita Y, Y ultraestable (USY), Y desaluminizada Y, tipo Y intercambiada con tierras raras (REY), ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20, y cualquier combinación de los mismos. En un modo de realización preferido, el primer y segundo catalizador tienen al menos una composición del catalizador. En un modo de realización alternativo, al menos una zona de reacción tiene una primera composición de catalizador y al menos otra zona de reacción tiene una segunda composición de catalizador.

10 En aún otro aspecto de cualquiera de los modos de realización anteriores, las condiciones en las etapas (b) y (e) incluyen una temperatura de 100 a 285 °C (212 a 500 °F) y una presión de 689 a 4601 kPa-a (100 a 667 psia).

15 En otro modo de realización de esta invención, la segunda, la tercera, y la cuarta materia prima comprenden una mezcla de un primer componente alqueno y un segundo componente alqueno. El primer componente alqueno comprende de un 80% mol a un 100% mol de alquenos. El segundo componente alqueno comprende del 20% al 80% mol. de alqueno.

20 En un aspecto de cualquiera de los modos de realización anteriores, la segunda, la tercera, y la cuarta materia prima se realizan 1) mezclando el primer componente alqueno y el segundo componente alqueno; y 2) ajustando el componente mezclado a las condiciones de las etapas (b) y/o (e). En otro aspecto de cualquiera de los modos de realización anteriores, la segunda materia prima se realiza 1) ajustando el primer componente alqueno y el segundo componente alqueno independientemente de las condiciones de las etapas (b) o (e); y 2) mezclando el primer componente alqueno acondicionado y el segundo componente alqueno acondicionado.

25 En un modo de realización alternativo de esta invención, los procesos mencionados anteriormente son adecuados para la renovación de una planta existente de etilbenceno o cumeno con un reactor de alquilación de fase a vapor, líquida o mixta. En aún otro modo de realización de esta invención, los procesos mencionados anteriormente son adecuados para la renovación de una planta existente de $AlCl_3$ o BF_3 , etilbenceno o cumeno.

En un modo de realización preferido, el compuesto aromático alquilado comprende etilbenceno, la primera materia prima comprende benceno, y la segunda, la tercera y la cuarta materia prima comprende una mezcla de etileno, metano, y etano.

30 En otro modo de realización preferido, el compuesto aromático alquilado comprende cumeno, la primera materia prima comprende benceno, y la segunda, la tercera y la cuarta materia prima comprende una mezcla de propileno, propano, metano, y etano.

En aún otro modo de realización preferido, dicho segundo efluente comprende dicho compuesto aromático alquilado y dicho compuesto o compuestos aromáticos polialquilados y el proceso además comprende;

35 (a) separar al menos una parte del primer y/o segundo efluente para recuperar el compuesto o compuestos aromáticos polialquilados para formar una corriente de alimentación de transalquilación; y

(b) poner en contacto al menos una parte de la corriente de alimentación de transalquilación con una cuarta materia prima en presencia de un catalizador de transalquilación para producir un efluente de transalquilación bajo condiciones de transalquilación, en donde la cuarta materia prima comprende un compuesto o compuestos aromáticos alquilables, el efluente de transalquilación que comprende el compuesto aromático alquilado.

40 El modo de realización anterior puede comprender además la etapa de separación del efluente de transalquilación para recuperar el compuesto aromático alquilado.

45 En un aspecto de los modos de realización anteriores, el catalizador de transalquilación es un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, zeolita beta, faujasita, mordenita, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, zeolita Y, Y ultraestable (USY), Y desaluminizada Y, tipo Y intercambiada con tierras raras (REY), ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20, y cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto de los modos de realización anteriores, las condiciones de transalquilación de la zona de transalquilación incluyen temperatura de 100 a 450 °C (212 a 842 °F) y una presión de 689 a 4601 kPa-a (100 a 667 psia).

En un modo de realización preferido, el compuesto aromático alquilado comprende etilbenceno. En otro modo de realización preferido, el compuesto aromático alquilado comprende cumeno.

50 Descripción de los dibujos

Las figuras 1 y 2 son diagramas de flujo de un proceso para producir etilbenceno de acuerdo con los ejemplos de la invención.

Descripción detallada de los modos de realización preferidos

Descripción detallada del proceso

5 En referencia a un modo de realización de la presente invención según se ilustra en la Figura 1, un reactor 20 tiene tres zonas de reacción, una primera zona de reacción 35, una segunda zona de reacción 47, y una tercera zona de reacción 59. Una primera materia prima que comprende un compuesto aromático alquilable, se alimenta a través de un conducto 7 y el conducto adicional 9, a un lecho protector reactivo bordeable 25 (guard bed). Un primer componente alqueno que comprende alqueno concentrado a través del conducto 1 es premezclado con un segundo componente alqueno que comprende alqueno diluido a través del conducto 3, para formar una segunda materia prima que comprende un alqueno y al menos 1% mol. de alcano. La segunda materia prima se alimenta a través del conducto 13, al lecho protector reactivo bordeable 25. Una parte tanto de la primera materia prima como de la segunda materia prima pueden bordear el lecho protector reactivo 25 a través del conducto 19. El lecho protector reactivo 25 puede contener un catalizador de alquilación, por ejemplo, MCM-22. El lecho protector reactivo 25 habitualmente opera a o cerca de una conversión de alqueno del 100%, pero puede operar a una conversión inferior, de manera que el efluente del lecho protector reactivo 25 que sale a través del conducto 27 está compuesto de un compuesto aromático alquilado (por ejemplo, etilbenceno o cumeno), cualquier alqueno sin reaccionar (por ejemplo, etileno), un compuesto aromático alquilable sin reaccionar (por ejemplo benceno), e impurezas ligeras sin reaccionar (por ejemplo, hidrógeno, nitrógeno, metano, y etano). El efluente del lecho protector reactivo en el conducto 27 se combina adicionalmente con la corriente en el conducto 19, y a continuación se pasa a un intercambiador de calor 21 a través del conducto 23. Un efluente del intercambiador de calor 21 se alimenta a la zona de reacción 35 a través del conducto 33. La materia prima adicional se alimenta a la zona de reacción 35 a través del conducto 31. Las condiciones (temperatura y presión) de la zona de reacción 35 son tales que las materias primas mezcladas se encuentran predominantemente en fase líquida. La zona de reacción 35 se rellena con un catalizador de alquilación, por ejemplo, MCM-22. El compuesto aromático alquilable sin reaccionar en la corriente del conducto 33, es alquilado con el alqueno en la segunda materia prima adicional en el conducto 31. Un efluente de la zona de reacción 35 se extrae de la zona de reacción 35 a través del conducto 37. Las condiciones de la zona de reacción 35 son tales que la zona de reacción 35 se mantiene predominantemente en fase líquida. El catalizador de alquilación de la zona de reacción 35 es operado habitualmente a o cerca de una conversión de etileno del 100%.

30 Un efluente de la zona de reacción 35 se extrae de la zona de reacción 35 a través del conducto 37, se pasa a un intercambiador de calor 39, previamente a la inyección en la zona de reacción 47 a través del conducto 41. Una parte del efluente de la zona de reacción 35 puede bordear el intercambiador de calor 39 a través del conducto 45. La segunda materia prima adicional se alimenta a la zona de reacción 47 a través del conducto 43. Las condiciones de la zona de reacción 47 son tales que la zona de reacción 47 se mantiene en fase predominantemente líquida. El catalizador de alquilación de la zona de reacción 47 opera habitualmente a o cerca de un 100% de conversión de etileno. Un efluente de la zona de reacción 47 se extrae de la zona de reacción 47 a través del conducto 49, se pasa al intercambiador de calor 51, previamente a su inyección en la zona de reacción 59 a través del conducto 53. Nuevamente, una parte del efluente de la zona de reacción 47 puede bordear el intercambiador de calor 51 a través del conducto 57, y la segunda materia prima adicional se alimenta a la zona de reacción 59 a través del conducto 55. Las condiciones de la zona de reacción 59 son tales que la zona de reacción 59 se mantiene en fase predominantemente líquida. El catalizador de alquilación de la zona de reacción 59 opera habitualmente a o cerca de un 100% de conversión de etileno. Un efluente de la zona de reacción 59 se extrae de la zona de reacción 59 a través del conducto 61, se pasa al intercambiador de calor 62 previamente a su inyección en un reactor de acabado bordeable 67 a través del conducto 64. Nuevamente, una parte del efluente de la zona de reacción 59 puede bordear el intercambiador de calor 62 a través del conducto 66 y una segunda materia prima adicional se alimenta a un reactor de acabado bordeable 67 a través del conducto 63. Las condiciones del reactor de acabado bordeable 67 son tales que el reactor de acabado bordeable 67 se mantiene en fase predominantemente líquida. Una parte de la alimentación al reactor de acabado bordeable 67 puede bordear el reactor de acabado bordeable 67 a través del conducto 71. El catalizador de alquilación del reactor de acabado bordeable 67 opera habitualmente a o cerca de un 100% de conversión de etileno.

El efluente del conducto 69 de la zona de reacción 67 que se combina con la corriente de desviación a través del conducto 71, abandona a través del conducto 73 el reactor de acabado bordeable 67. La corriente en el conducto 73 que contiene el efluente aromático alquilado deseado, además de cualquier alqueno sin reaccionar, compuesto aromático alquilable sin reaccionar, compuestos aromáticos polialquilados, metano, y etano se alimenta adicionalmente a través del conducto 75 a un bloque de separación 77. El benceno sin reaccionar se separa y se extrae a través del conducto 97, recirculando hacia las zonas de reacción. Un efluente de cabeza del bloque de separación 77 que contiene benceno y fracciones ligeras (por ejemplo, etano, y metano), se extrae del bloque de separación 77 a través del conducto 79 hacia un separador o stripper 81, donde el benceno se separa y se extrae a través del conducto 87. Las fracciones ligeras se eliminan a través del conducto 83. Los hidrocarburos pesados que comprenden compuestos aromáticos polialquilados separados del bloque de separación 77 se extraen del bloque de

separación 77 a través del conducto 89 hacia un bloque de separación 91 adicional, donde los compuestos aromáticos polialquilados se separan y se extraen a través del conducto 85 hacia el stripper 81, opcionalmente con compuestos aromáticos polialquilados adicionales a través del conducto 82. Los compuestos aromáticos polialquilados combinados separan el componente benceno en el stripper 81. Una corriente de fondo del stripper 81 se extrae a través del conducto 87 y se combina adicionalmente con la primera materia prima adicional a través del conducto 99. La corriente se alimenta a un reactor de transalquilación 103 a través del conducto 101. Los reactores de transalquilación 103 operan bajo condiciones tales que un 20-100% en peso, preferiblemente 40 a 80 % en peso, de compuestos aromáticos polialquilados en la corriente del conducto 101, se convierten en un compuesto aromático alquilado. Un efluente en el conducto 105 de los reactores de transalquilación se combina con el efluente del conducto 73 del reactor de acabado bordeable 67 a medida que pasa al bloque de separación 77. El compuesto aromático alquilado se separa como una corriente de efluente extraída a través del conducto 93.

En referencia a otro modo de realización de la presente invención según se ilustra en la Figura 2, un reactor 221 tiene tres zonas de reacción, una zona de reacción 235, una zona de reacción 247, y una zona de reacción 259. Una primera materia prima que comprende un compuesto aromático alquilable se alimenta, a través del conducto 207 y adicionalmente a través del conducto 209, a un lecho protector reactivo bordeable 225. Una segunda materia prima que comprende alqueno y al menos un 1% mol. de alcano se alimenta a un lecho protector reactivo 225 a través del conducto 213. La segunda materia prima es una mezcla de un primer componente alqueno que comprende alqueno concentrado y/o un segundo componente alqueno que comprende alqueno diluido. Una parte de tanto la primera materia prima como la segunda materia prima puede bordear el lecho protector reactivo 225 a través del conducto 219. El lecho protector reactivo 225 puede contener un catalizador de alquilación, por ejemplo MCM-22. El lecho protector reactivo 225 opera habitualmente a o cerca de un 100% de conversión de alqueno, pero puede operar a una conversión inferior, de manera que un efluente del conducto 227 que abandona el lecho protector reactivo 225 esté compuesto por un compuesto aromático alquilado (por ejemplo, etilbenceno o cumeno), cualquier alqueno sin reaccionar (por ejemplo, etileno), un compuesto aromático alquilable sin reaccionar (por ejemplo, benceno), e impurezas ligeras sin reaccionar (por ejemplo, hidrógeno, nitrógeno, metano, y etano). El efluente del lecho protector reactivo en el conducto 227 se combina adicionalmente con la corriente del conducto 219, y a continuación se pasa a un intercambiador de calor 221 a través del conducto 223, antes de pasar a la zona de reacción 235 a través del conducto 233. La segunda materia prima adicional se alimenta a la zona de reacción a través del conducto 231. La segunda materia prima adicional es una mezcla de un primer componente alqueno que comprende etileno concentrado y/o un segundo componente alqueno que comprende alqueno diluido, que puede ser diferente en su composición de la segunda materia prima que se alimenta a través del conducto 213. Las condiciones (temperatura y presión) de la zona de reacción 235 son tales que las materias primas mezcladas están en fase predominantemente líquida. La zona de reacción 235 está rellena con un catalizador de alquilación, por ejemplo, MCM-22. El compuesto aromático alquilable sin reaccionar en la alimentación del conducto 233 es alquilado con el alqueno en la segunda materia prima adicional a través del conducto 231. Un efluente de la zona de reacción 235 se extrae de la zona de reacción 235 a través del conducto 237. El catalizador de alquilación de la zona de reacción 235 opera habitualmente a o cerca de un 100% de conversión de etileno.

El efluente de la zona de reacción 235 se extrae de la zona de reacción 235 a través del conducto 237, se pasa a un intercambiador de calor 239 previamente a la inyección en la zona de reacción 247 a través del conducto 241. Una parte del efluente de la zona de reacción 235 puede bordear el intercambiador de calor 239 a través del conducto 245. Otra segunda materia prima adicional se alimenta a la zona de reacción 247 a través del conducto 243. Las condiciones de la zona de reacción 247 son tales que la zona de reacción 247 se mantiene en fase predominantemente líquida. El catalizador de alquilación de la zona de reacción 247 opera habitualmente a o cerca de un 100% de conversión de etileno. Un efluente de la zona de reacción 247 se extrae de la zona de reacción 247 a través del conducto 249, se pasa a un intercambiador de calor 251 previamente a la inyección en la zona de reacción 259 a través del conducto 253. Nuevamente, una parte del efluente de la zona de reacción 247 puede bordear el intercambiador de calor 251 a través del conducto 257, y la segunda materia prima adicional se alimenta a la zona de reacción 259 a través del conducto 255. Las condiciones de la zona de reacción 259 son tales que la zona de reacción 259 se mantiene en fase predominantemente líquida. El catalizador de alquilación de la zona de reacción 259 opera habitualmente a o cerca de un 100% de conversión de etileno. Un efluente de la zona de reacción 259 se extrae de la zona de reacción 259 a través del conducto 261, se pasa al intercambiador de calor 262 previamente a la inyección en un reactor de acabado bordeable 267 a través del conducto 264. Nuevamente, una parte del efluente de la zona de reacción 259 puede bordear el intercambiador de calor 262 a través del conducto 266, y una segunda materia prima adicional se alimenta al reactor de acabado bordeable 267 a través del conducto 263. Las condiciones del reactor de acabado bordeable 267 son tales que el reactor de acabado bordeable 267 se mantiene en fase predominantemente líquida. Una parte de la alimentación al reactor de acabado bordeable 267 puede bordear el reactor de acabado bordeable 267 a través del conducto 271. El catalizador del reactor de acabado bordeable 267 opera habitualmente a o cerca de un 100% de conversión de etileno.

Un efluente en el conducto 269 de la zona de reacción 269 se combina con la corriente que se desvía a través del conducto 271 que contiene el producto aromático alquilado deseado, además de cualquier alqueno sin reaccionar, un compuesto aromático alquilable sin reaccionar, compuestos aromáticos polialquilados, metano, etano. La corriente combinada se extrae a través del conducto 273 y adicionalmente a través del conducto 290 que alimenta a

un bloque de separación 277. Un efluente de cabeza del bloque de separación 277 que contiene benceno y fracciones ligeras (por ejemplo, etano, y metano), se extrae del bloque de separación 277 a través del conducto 179 hacia un stripper 281, donde el benceno se separa y se extrae a través del conducto 287. Las fracciones ligeras se eliminan a través del conducto 283. Los hidrocarburos pesados que comprenden el benceno sin reaccionar y los compuestos aromáticos polialquilados separados del bloque de separación 277, se extraen del bloque de separación 277 a través del conducto 289 hacia un bloque de separación 296, donde el benceno sin reaccionar se separa como un efluente de cabeza y recircula a través del conducto 297. Una corriente de fondo que comprende compuestos aromáticos polialquilados se extrae a través del conducto 298 hacia un bloque de separación 291 adicional. Los compuestos aromáticos polialquilados se separan y se extraen a través del conducto 285 hacia un stripper 281, y opcionalmente se combinan con compuestos aromáticos polialquilados adicionales a través del conducto 282. Los compuestos aromáticos polialquilados separan el componente benceno en el stripper 281, y extraído a través del conducto 287 se combina adicionalmente con una primera materia prima adicional a través del conducto 299. La corriente combinada se alimenta a un reactor de transalquilación 303 a través del conducto 301. Los reactores de transalquilación 303 operan bajo condiciones tales que un 20-100% en peso, preferiblemente 40 a 80% en peso, de los compuestos aromáticos polialquilados se convierten a compuestos aromáticos alquilados. El efluente del conducto 305 de los reactores de transalquilación se combina con el efluente del conducto 273 del reactor 267 a medida que pasa hacia el bloque de separación 277. El compuesto aromático alquilado se separa como una corriente de efluente extraído a través del conducto 293.

Materias primas

La primera materia prima comprende un compuesto aromático alquilable. El término "aromático" en referencia a los compuestos alquilables que son útiles en la presente patente debe entenderse de acuerdo con su alcance reconocido en el arte que incluye compuestos mono- y polinucleares sustituidos y no sustituidos. Los compuestos de carácter aromático que poseen un heteroátomo, son también de utilidad siempre que no actúen como venenos catalíticos bajo las condiciones de reacción seleccionadas.

Los compuestos aromáticos sustituidos que pueden ser alquilados en la presente invención, deben poseer al menos un átomo de hidrógeno directamente enlazado al núcleo aromático. Los anillos aromáticos pueden ser sustituidos con uno o más grupos alquilo, arilo, alcarilo, alcoxi, ariloxi, cicloalquilo, haluro, y/u otros grupos que no interfieran con la reacción de alquilación.

Hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen benceno, naftaleno, antraceno, naftaceno, perileno, coroneno, y fenantreno, siendo el benceno preferido.

Compuestos aromáticos sustituidos por alquilo adecuados incluyen tolueno, xileno, isopropilbenceno, propilbenceno normal, alfa-metilnaftaleno, etilbenceno, mesitileno, dureno, cimenos, butilbenceno, pseudocumeno, o-dietilbenceno, m-dietilbenceno, p-dietilbenceno, isoamilbenceno, isohexilbenceno, pentaetilbenceno, pentametilbenceno; 1,2,3,4-tetraetilbenceno; 1,2,3,5-tetrametilbenceno, 1,2,4-trietilbenceno; 1,2,3-trimetilbenceno, m-butiltolueno; p-butiltolueno; 3,5-dietiltolueno; o-etiltolueno; p-etiltolueno; m-propiltolueno; 4-etil-m-xileno; dimetilnaftaleno; etilnaftaleno; 2,3-dimetilantraceno; 9-etilantraceno; 2-metilantraceno; o-metilantraceno; 9,10-dimetilfenantreno; y 3-metil-fenatreno. Hidrocarburos alquilaromáticos peso molecular más elevado pueden también ser utilizados como materiales de partida e incluyen hidrocarburos aromáticos tales como los producidos por la alquilación de hidrocarburos aromáticos con oligómeros de olefina. Con frecuencia se hace referencia a tales productos en el arte como alquilados, e incluyen hexilbenceno, nonilbenceno, dodecilbenceno, pentadecilbenceno, hexiltolueno, noniltolueno, dodeciltolueno, pentadeciltolueno, etc. Muy a menudo el alquilado se obtiene como una fracción de alto punto de ebullición en la cual el grupo alquilo acoplado al núcleo aromático varía en tamaño desde aproximadamente C₆ a aproximadamente C₁₂.

El reformado que contiene cantidades sustanciales de benceno, tolueno y/o xileno constituye una alimentación particularmente útil para el proceso de alquilación de la presente invención. Aunque el proceso está particularmente dirigido a la producción de etilbenceno de calidad polimérica y etileno diluido, es igualmente aplicable a la producción de otros compuestos alquilaromáticos C₇-C₂₀, tales como cumeno, además de alquilaromáticos + C₆, tales como alquilbencenos C₈-C₁₆ lineales o casi lineales.

La segunda materia prima comprende un compuesto alqueno. Habitualmente, la segunda materia prima incluye materia prima de alqueno concentrado (por ejemplo, grado alqueno) y materia prima de alqueno diluido (por ejemplo, gas residual de craqueo catalítico).

El agente alquilante de alqueno concentrado de la materia prima útil en el proceso de esta invención incluye una alimentación de alqueno compuesta de al menos un 80% mol. del alqueno, y preferiblemente al menos un 99% mol. a un 100% mol.

El agente alquilante diluido de la materia prima útil en el proceso de la presente invención incluye una alimentación de alqueno diluido que contiene al menos un alqueno y de manera opcional al menos un alcano. Por ejemplo, cuando el alqueno es etileno, el alcano puede ser etano y/o metano. Habitualmente, la alimentación de alqueno comprende al menos 10% mol. del alqueno, preferiblemente de un 20 a un 80% mol. del alqueno. Una alimentación particularmente útil es la corriente de etileno diluido obtenida como un gas residual de la unidad de craqueo catalítico fluido de una refinería de petróleo.

En un modo de realización de la invención, la segunda materia prima incluye únicamente una materia de alqueno concentrado. En otro modo de realización de la invención, la segunda materia prima incluye únicamente una materia prima de alqueno diluido. En aún otro modo de realización de la invención, la segunda materia prima es una mezcla de una pluralidad de materias primas que tienen alqueno y alcano, por ejemplo, al menos una materia prima de alqueno concentrado que tiene al menos un 80% mol de alqueno y al menos una materia prima de alqueno diluido que tiene un 10-80% mol. de alqueno.

En un modo de realización, una pluralidad de materias primas que tienen alqueno puede ser premezcladas antes de llevarlas a las condiciones adecuadas para la reacción de alquilación. En otro modo de realización de la invención, una pluralidad de materias primas que tienen alqueno pueden ser acondicionadas, por separado, a las condiciones adecuadas antes de alimentarlas a la zona o zonas de reacción. La cantidad relativa de cada materia prima de alqueno acondicionado por separado que va a ser mezclada y alimentada a la zona o zonas de reacción, varía en base a las condiciones de reacción, al catalizador (actividad y cantidad), y a la velocidad espacial por hora. En un modo de realización, las primeras pocas zonas de reacción del reactor se alimentan con una segunda materia prima que tiene un contenido más elevado de alqueno que el de la segunda materia prima para las segundas pocas zonas de reacción.

Reacciones de alquilación y transalquilación

La zona de alquilación opera predominantemente en fase líquida. En un modo de realización, las condiciones de entrada de la parte de entrada de la zona de reacción incluye una temperatura de 100 a 260 °C (212 a 500 °F) y una presión de 689 a 4601 kPa-a (100 a 667 psia), preferiblemente, una presión de 1500 a 3500 kPa-a (218 a 508 psia). Las condiciones de la zona de reacción aguas abajo incluyen una temperatura de 150 a 285 °C (302 a 545 °F) y una presión de 689 a 4601 kPa-a (100 a 667 psia), preferiblemente, una presión de 1500 a 3000 kPa-a (218 a 435 psia), una velocidad espacial en peso por hora o WHSV (por sus siglas en inglés) basada en alqueno para el reactor total de 0,1 a 10 h⁻¹, preferiblemente, 0,2 a 2 h⁻¹, más preferiblemente, 0,5 a 1 h⁻¹, o una WHSV basada tanto en el alqueno como en el benceno para el reactor total de 10 a 100 h⁻¹, preferiblemente, 20 a 50 h⁻¹. Habitualmente la temperatura es más elevada en la parte aguas abajo de la zona de reacción que en la parte de la entrada de la zona de reacción, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de alquilación. El compuesto aromático alquilable es alquilado con el alqueno en la segunda materia prima en presencia de un catalizador de alquilación, en un reactor que tiene al menos dos zonas de reacción. Las zonas de reacción se sitúan habitualmente en una única cuba del reactor, pero puede incluir una zona de reacción que incluya un lecho de catalizador de alquilación, situado en cubas separadas que pueden ser bordeables y que puede operar como un lecho protector reactivo. La composición del catalizador utilizado en el lecho protector reactivo puede ser diferente de la composición del catalizador utilizado en el reactor de alquilación. La composición del catalizador utilizado en el lecho protector reactivo puede tener múltiples composiciones de catalizador. Al menos la primera zona de reacción de alquilación, y normalmente cada zona de reacción de alquilación, opera bajo condiciones efectivas para causar la alquilación del compuesto aromático alquilable con el componente alqueno de la segunda materia prima en presencia de un catalizador de alquilación.

El efluente de la primera zona de reacción de alquilación (primer producto) comprende el producto aromático alquilado deseado, un compuesto aromático alquilable sin reaccionar, cualquier alqueno sin reaccionar (la conversión de alqueno se espera que sea al menos de un 90% mol., preferiblemente aproximadamente un 98-99,9999 % mol.), y el componente alcano y otras impurezas. La temperatura, presión, y composición del efluente es tal que el efluente se mantiene predominantemente en fase líquida cuando el efluente sale de la zona de reacción. La temperatura del efluente es habitualmente más elevada que la temperatura de la alimentación porque la reacción de alquilación es en general exotérmica. Para mantener la siguiente zona de reacción en fase líquida, el efluente se elimina de la primera zona de reacción y se enfría. El efluente puede también enfriarse mediante un sistema de enfriamiento interno entre las zonas de reacción. La etapa de enfriamiento no elimina ningún alcano sin reaccionar excepto en caso de fuga o pérdida debido al equipo y a la operación. Al menos una parte del efluente se alimenta a la segunda zona de reacción de alquilación, donde se añade una segunda materia prima adicional para la reacción con el compuesto alquilable sin reaccionar con un segundo catalizador. Cuando el proceso emplea más de dos zonas de reacción de alquilación, el efluente de cada zona se alimenta a la siguiente zona con una segunda materia prima adicional. El efluente de la segunda zona de reacción contiene más alcano sin reaccionar y más compuesto aromático alquilado. Además, al menos una parte del efluente de la segunda zona de reacción de alquilación y/o otras zonas puede ser alimentada directa o indirectamente a una unidad de transalquilación.

El término "fase predominantemente líquida" utilizado en la presente patente ha de entenderse como una fase con al menos un 95% en peso de fase líquida, preferiblemente un 98% en peso, más preferiblemente un 99% en peso, y de mayor preferencia un 99,5% en peso.

5 Además de, y aguas arriba de, las zonas de alquilación, el sistema de reacción de alquilación puede además incluir un lecho protector reactivo bordeable situado normalmente en un pre-reactor separado del resto del reactor de alquilación. El lecho protector reactivo puede también cargarse con un catalizador de alquilación, que puede ser el mismo o diferente del catalizador utilizado en el sistema de reacción de alquilación de múltiples etapas. El lecho protector reactivo se mantiene desde bajo condiciones ambientes o hasta condiciones de alquilación. Al menos una parte del compuesto aromático alquilable y habitualmente al menos una parte de la segunda materia prima se hace pasar a través del lecho protector reactivo previamente a su entrada en la primera zona de reacción de las zonas de reacción de alquilación en el reactor. El lecho protector reactivo no solo sirve para influir en la reacción de alquilación deseada, sino que también se utiliza para eliminar cualquier impureza reactiva en las alimentaciones, tales como compuestos de nitrógeno, que podrían de otro modo envenenar el resto del catalizador de alquilación. El catalizador en el lecho protector reactivo está, por lo tanto, sujeto a una regeneración y/o reemplazo más frecuente que el resto del catalizador de alquilación y de ahí que el lecho protector esté habitualmente provisto de un circuito de desviación, de manera que la materia prima de alquilación pueda ser alimentada directamente a las zonas de reacción de alquilación conectadas en serie en el reactor cuando el lecho protector está fuera de servicio. El lecho protector reactivo opera en fase predominantemente líquida y en una operación de flujo ascendente o descendente paralelo.

20 El reactor de alquilación utilizado en el proceso de la presente invención opera normalmente para lograr esencialmente una conversión completa del alqueno en la segunda materia prima. Sin embargo, para algunas aplicaciones, puede ser deseable operar a una conversión de alqueno por debajo del 100%. El empleo de un reactor de acabado separado, aguas abajo del reactor de alquilación de múltiples zonas puede ser deseable bajo ciertas condiciones. El reactor de acabado contendría además un catalizador de alquilación, que podría ser el mismo o diferente del catalizador utilizado en el reactor de alquilación y podría ser operado bajo condiciones de alquilación de fase predominantemente líquida.

El reactor de alquilación utilizado en el proceso de la presente invención es sumamente selectivo para el producto alquilado deseado, tal como etilbenceno, pero normalmente produce al menos algunas especies polialquiladas. Por tanto, el efluente de la zona de reacción de alquilación final se suministra a un reactor de transalquilación que se encuentra normalmente separado del reactor de alquilación. El reactor de transalquilación produce un producto alquilado adicional haciendo reaccionar las especies polialquiladas con el compuesto aromático.

35 Las condiciones particulares para llevar a cabo la alquilación de fase líquida del benceno con etileno pueden incluir una temperatura de aproximadamente 120 a 285 °C, preferiblemente una temperatura desde aproximadamente 150 hasta 260 °C, una presión de 689 a 4601 kPa-a (100 a 667 psia), preferiblemente, una presión de 1500 a 3000 kPa-a (218 a 435 psia), una WHSV basada en etileno para el reactor total de 0,1 a 10 h⁻¹, preferiblemente 0,2 a 2 h⁻¹, más preferiblemente 0,5 a 1 h⁻¹, o una WHSV basada en tanto etileno como benceno para el reactor total de 10 a 100 h⁻¹, preferiblemente de 20 a 50 h⁻¹, y una relación molar del benceno con respecto al etileno de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.

40 Las condiciones particulares para realizar la alquilación de fase predominantemente líquida de benceno con propileno puede incluir una temperatura de aproximadamente 80 a 160 °C, una presión de aproximadamente 680 a aproximadamente 4800 kPa-a; preferiblemente desde aproximadamente 100 a 140 °C y una presión de aproximadamente 2000 a 3000 kPa-a, una WHSV basada en propileno de aproximadamente 0,1 a 10 hr⁻¹, y una relación molar de benceno con respecto a etileno de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10.

45 Cuando el sistema de alquilación incluye un lecho protector reactivo, opera bajo al menos condiciones de fase líquida parciales. El lecho protector operará preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 120 a 285 °C, preferiblemente una temperatura de aproximadamente 150 a 260 °C, una presión de 689 a 4601 kPa-a (100 a 667 psia), preferiblemente una presión de 1500 a 3000 kPa-a (218 a 435 psia), una WHSV basada en etileno para el reactor total de 0,1 a 10 h⁻¹, preferiblemente 0,2 a 2 h⁻¹, más preferiblemente 0,5 a 1 h⁻¹, o una WHSV basada tanto en etileno como en benceno para el reactor total de 10 a 100 h⁻¹, preferiblemente 20 a 50 h⁻¹, y una relación molar de benceno con respecto a etileno de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.

Los compuestos aromáticos polialquilados en los efluentes pueden separarse para la transalquilación con un compuesto o compuestos aromáticos alquilables. El compuesto aromático alquilable se realiza mediante transalquilación entre compuestos aromáticos polialquilados y el compuesto aromático alquilable.

55 La reacción de transalquilación tiene lugar bajo condiciones de fase predominantemente líquida. Las condiciones particulares para llevar a cabo la transalquilación de fase predominantemente líquida de polietilbencenos con benceno puede incluir una temperatura de aproximadamente 150° a aproximadamente 260 °C, una presión de 696 a 4137 kPa-a (101 a 600 psia), una WHSV basada en el peso de la alimentación de polietilbenceno(s) a la zona de

reacción de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 100 h⁻¹ y una relación molar de benceno con respecto al polietilbenceno(s) de 1:1 a 30:1, preferiblemente 1:1 a 10:1, más preferiblemente 1:1 a 5:1.

En otro modo de realización, la reacción de transalquilación tiene lugar bajo condiciones de fase de vapor. Las condiciones particulares para realizar la transalquilación de fase de vapor de polietilbencenos con benceno pueden incluir una temperatura de aproximadamente 350 a aproximadamente 450 °C, una presión de 696 a 1601 kPa-a (101 a 232 psia), una WHSV basada en el peso de la alimentación de polietilbenceno(s) a la zona de reacción de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 hr⁻¹, preferiblemente de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 hr⁻¹, y una relación molar de benceno con respecto al polietilbenceno(s) de 1:1 a 5:1, preferiblemente 2:1 a 3:1.

En un modo de realización alternativo de esta invención, los procesos mencionados anteriormente son adecuados para renovar una planta existente de etilbenceno o cumeno con un reactor de alquilación de fase a vapor, líquida o mixta. En particular, el proceso de esta invención puede ser utilizado para renovar una planta existente de etilbenceno o cumeno utilizando etileno o propileno de calidad polimérica o de calidad química con una mínima cantidad de nuevos equipos, tales como, compresores extra para la segunda materia prima, una columna de separación extra para gas ligero y sustancias aromáticas, y otros equipos.

15 Catalizadores

El catalizador de alquilación y transalquilación utilizado en el proceso de la invención no es de importancia extrema pero normalmente comprende al menos uno de MCM-22, MCM-49, MCM-36, MCM-56, zeolita beta, faujasita, mordenita, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2 y opcionalmente tamices moleculares SAPO (por ejemplo, SAPO-34 y SAPO-41).

La MCM-22 y su uso para catalizar la síntesis de alquiloaromáticos, incluyendo etilbenceno, se describe en las patentes estadounidenses Nos. 4.992.606; 5.077.445; y 5.334.795. La PSH-3 se describe en la Patente estadounidense N° 4.439.409. La SSZ-25 y su uso en la alquilación de aromáticos, se describe en la Patente estadounidense N° 5.149.894. La ERB-1 se describe en la Patente europea N° 0293032. La ITQ-1 se describe en la patente estadounidense N° 6.077.498. La ITQ-2 se describe en la Publicación de Patente Internacional N° WO97/17290 y WO01/21562. La MCM-36 se describe en las Patentes estadounidenses Nos. 5.250.277 y 5.292.698. La patente estadounidense N° 5.258.565 describe la síntesis de alquiloaromáticos, incluyendo etilbenceno, utilizando un catalizador que comprende MCM-36. La MCM-49 se describe en la Patente estadounidense N° 5.236.575. El uso de MCM-49 para catalizar la síntesis de alquiloaromáticos, incluyendo etilbenceno, se describe en las Patentes estadounidenses Nos. 5.508.065 y 5.371.310. La MCM-56 se describe en la Patente estadounidense N° 5.362.697. El uso de la MCM-56 para catalizar la síntesis de alquiloaromáticos incluyendo etilbenceno se describe en las Patentes estadounidenses Nos. 5.557.024 y 5.453.554.

De manera alternativa, el catalizador de transalquilación y alquilación puede comprender un tamiz molecular de poro medio con un índice de limitación (Constraint index) de 2-12 (según se define en la Patente estadounidense n° 4.016.218), que incluye ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, y ZSM-48. La ZSM-5 se describe en detalle en las Patentes estadounidenses Nos. 3.702.886 y Re. 29.948. La ZSM-11 se describe en detalle en la Patente estadounidense N° 3.709.979. La ZSM-12 se describe en la Patente estadounidense N° 3.832.449. La ZSM-22 se describe en la Patente estadounidense N° 4.556.477. La ZSM-23 se describe en la Patente estadounidense N° 4.076.842. La ZSM-35 se describe en la Patente estadounidense N° 4.016.245. La ZSM-48 se describe más en particular en la Patente estadounidense N° 4.234.231.

Como una alternativa adicional, el catalizador de transalquilación y alquilación puede comprender un tamiz molecular de poro grande con un índice de limitación menor de 2. Tamices moleculares de poro grande adecuados incluyen zeolita beta, zeolita Y, Y ultraestable (USY), Y desaluminizada (Deal Y), mordenita, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, y ZSM-20. La zeolita ZSM-14 se describe en la patente estadounidense N° 3.923.636. La zeolita ZSM-20 se describe en la patente estadounidense N° 3.972.983. La zeolita beta se describe en la patente estadounidense N° 3.308.069, y en Re. N° 28.341. El tamiz molecular ultraestable Y (USY) bajo en sodio se describe en las patentes estadounidenses Nos. 3.293.192 y 3.449.070. La zeolita desaluminizada Y (Deal Y) puede prepararse mediante el método que se encuentra en la patente estadounidense N° 3.442.795. La zeolita UHP-Y se describe en la patente estadounidense N° 4.401.556. La zeolita tipo Y intercambiada con tierras raras (REY) se describe en la patente estadounidense N° 3.524.820. La mordenita es un material de origen natural pero se encuentra también disponible en formas sintéticas, tales como TEA-mordenita (es decir, mordenita sintética preparada a partir de una mezcla de reacción que comprende un agente de dirección tetraetilamonio). La TEA-mordenita se revela en las patentes estadounidenses Nos. 3.766.093 y 3.894.104.

El mismo catalizador puede ser utilizado tanto en la zona de transalquilación como en las zonas de alquilación de la presente invención. Preferiblemente, sin embargo, se eligen catalizadores para las diferentes zonas de alquilación y la zona de transalquilación, para que sean diseñados específicamente para las reacciones en particular catalizadas en las mismas. En un modo de realización de la presente invención, se utiliza un catalizador de actividad estándar por ejemplo, 50% zeolita y 50% aglomerante, en los lechos de catalizador de alquilación de temperatura más alta, y

se utiliza un catalizador de una actividad más elevada por ejemplo, 75% zeolita y 25% aglomerante, en los lechos de catalizador de alquilación de temperatura inferior, mientras que se utiliza un catalizador de transalquilación adecuado en la zona de transalquilación. En un modo de realización de este tipo, cualquier zona del reactor de acabado podría incluir un lecho de catalizador MCM-22 para la operación de fase predominantemente líquida.

- 5 En el proceso de la invención, la reacción de alquilación en al menos la primera, y habitualmente en cada una de las zonas de reacción de alquilación tiene lugar bajo condiciones de fase predominantemente líquida, de tal manera que el compuesto aromático alquilable está en fase predominantemente líquida.

La invención será descrita más particularmente en referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

10 Ejemplo 1: Alquilación de fase líquida

El siguiente ejemplo es una simulación por ordenador de la etilación de benceno con etileno en fase líquida. Los resultados de la simulación fueron obtenidos utilizando un paquete de programas numérico propietario. Se calculó el equilibrio vapor-líquida, la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (con coeficientes de interacción optimizados).

- 15 La alimentación a cada lecho de catalizador está caracterizada por la relación B/E (relación molar de benceno con respecto a etileno) y la relación E/E (relación molar de etileno con respecto a etano). La muy alta relación E/E es una indicación de una materia prima de etileno con una pureza de etileno de calidad polimérica. Este caso se configura para operar en la fase líquida con una relación E/E elevada. Las temperaturas y presiones de las corrientes de alimentación y de efluente a cada lecho son suficientes para permitir toda la operación de fase líquida en el lecho de catalizador. Los resultados de la simulación se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

		Conversión de Etileno (%)	Rendimiento acumulado EB (% mol.)	Relación B/E	Relación E/E	Fracción Líquida	T (°C)	P (kPa-a)
Lecho 1	Alimentación	-		21,0	261	1	222,2	4270
	Efluente	100	4,8	-	-	1	246,3	4220
Lecho 2	Alimentación	-		20,0	229	1	242,6	4210
	Efluente	100	9,0	-	-	1	265	4165
Lecho 3	Alimentación	-		19,1	218	1	222,9	4035
	Efluente	100	13,0	-	-	1	246,4	3980
Lecho 4	Alimentación	-		18,1	183	1	242,9	3980
	Efluente	100	16,9	-	-	1	264,9	3915
Lecho 5	Alimentación	-		17,2	166	1	223,5	3715
	Efluente	100	20,6	-	-	1	246,4	3660
Lecho 6	Alimentación	-		16,3	152	1	243,1	3660
	Efluente	100	24,1	-	-	1	264,7	3590

Ejemplo 2: Alquilación de fase líquida con materias primas de etileno mixtas

- 25 El siguiente ejemplo es una simulación por ordenador de etilación de benceno de fase mixta/fase líquida mediante el proceso de la presente invención. El caso se configura para operar en fase líquida. Las temperaturas y presiones de las corrientes de alimentación y de efluente a cada lecho son suficientes para permitir una operación de fase líquida en el lecho de catalizador. Los resultados de la simulación se muestran en la Tabla 2.

- 30 La opción 1 para la modificación de la planta tras la adición de etileno diluido tiene las características que se muestran en la Tabla 2. La alimentación a cada lecho de catalizador está caracterizada por la relación B/E (relación molar de benceno con respecto a etileno), y la relación E/E (relación molar de etileno con respecto a etano). La

relación E/E es significativamente inferior que en el caso base (ejemplo 1), lo que indica una mayor concentración de etano y representa corrientes de etileno diluido y/o corrientes mixtas de etileno diluido y de calidad polimérica/química. Los contenidos totales de esta configuración de etileno diluido operan en fase líquida (después de que se permita suficiente tiempo de contacto aguas abajo de los inyectores de etileno/etano para permitir que el etileno/etano se disuelva completamente en el líquido. Las temperaturas y presiones de las corrientes de alimentación y de efluente a cada lecho son suficientes para permitir toda la operación de fase líquida en el lecho de catalizador.

La relación E/E disminuye de un lecho a otro en el reactor, ya que mientras que el etileno se consume, el etano se acumula en el reactor. Además, la temperatura media de cada par de lechos de catalizador disminuye a lo largo del reactor para compensar el aumento de etano y la presión reducida, debido a la caída de presión a través de los lechos de catalizador. De esta manera, se mantiene una fase líquida total incluso en presencia de cantidades significativas de etano, que, si se mantienen en las condiciones del caso base, causarían que la mezcla de reacción estuviera en un estado de fase mixta (líquida/vapor).

Tabla 2

		Conversión de Etileno (%)	Rendimiento acumulado EB (% mol.)	Relación B/E	Relación E/E	Fracción Líquida	T (°C)	P (kPa-a)
Lecho 1	Alimentación			15,9	4,5	1	225,7	4270
	Efluente	100	6			1	256,3	4220
Lecho 2	Alimentación			36,5	3,2	1	253,2	4210
	Efluente	100	8,2			1	264,8	4165
Lecho 3	Alimentación			13,6	2,1	1	179,9	3925
	Efluente	100	13,5			1	214,9	3870
Lecho 4	Alimentación			17,0	1,2	1	211,8	3870
	Efluente	100	17,2			1	235,8	3805
Lecho 5	Alimentación			14,5	1,0	1	180,4	3635
	Efluente	100	21			1	208,1	100
Lecho 6	Alimentación			31,2	0,42	1	206,9	3580
	Efluente	100	22,5			1	218,5	3510

Ejemplo 3: Alquilación de fase líquida con materias primas de etileno mixtas

La opción 2 para la modificación de la planta tras la adición de etileno diluido tiene las características que se muestran en la Tabla 3. La alimentación a cada lecho de catalizador está caracterizada por la relación B/E (relación molar de benceno con respecto a etileno), y la relación E/E (relación molar de etileno con respecto a etano). La relación E/E es significativamente inferior que en el caso base (ejemplo 1), lo que indica una mayor concentración de etano y representa corrientes de etileno diluido y/o corrientes mixtas de etileno diluido y de calidad polimérica/química. Los contenidos totales de esta configuración de etileno diluido operan en fase líquida (después de que se permita suficiente tiempo de contacto aguas abajo de los inyectores de etileno/etano para permitir que el etileno/etano se disuelva completamente en el líquido. Las temperaturas y presiones de las corrientes de alimentación y de efluente a cada lecho son suficientes para permitir toda la operación de fase líquida en el lecho de catalizador.

De forma similar al ejemplo 2, la relación E/E disminuye de un lecho a otro en el reactor, ya que mientras que el etileno se consume, el etano se acumula en el reactor. Además, la temperatura media de cada par de lechos de catalizador disminuye a lo largo del reactor para compensar el aumento de etano y la presión reducida, debido a la caída de presión a través de los lechos de catalizador. De esta manera, se mantiene una fase líquida total incluso en presencia de cantidades significativas de etano, que, si se mantienen en las condiciones del caso base, causarían que la mezcla de reacción estuviera en un estado de fase mixta (líquida/vapor).

De forma diferente al ejemplo 2, la relación E/E de los lechos más cercanos a la entrada es significativamente mayor que la relación E/E de esos mismos lechos en el ejemplo 2. Esto indica que se introduce más etileno de calidad

química/polimérica en los lechos de entrada y que se introduce más alimentación de etileno diluido en los lechos de salida. Conforme a esto, la temperatura de los lechos 2 & 4 en particular, son mucho más elevadas que la temperatura de estos mismos lechos en el ejemplo 2. Los lechos de catalizador 1 & 2 tienden a estar cercanos en temperatura tanto en el ejemplo 2 como en el ejemplo 3 debido a la cantidad total de C2 (etileno y etano).

5

Tabla 3

		Conversión de Etileno (%)	Rendimiento acumulado EB (% mol.)	Relación B/E	Relación E/E	Fracción Líquida	T (°C)	P (kPa-a)
Lecho 1	Alimentación			15,1	15,0	1	214,2	4320
	Efluente	100	6,4			1	247,7	4270
Lecho 2	Alimentación			20,9	6,7	1	243,8	4210
	Efluente	100	10,2			1	264,7	4165
Lecho 3	Alimentación			14,6	6,4	1	222	4035
	Efluente	100	15,2			1	251,6	3980
Lecho 4	Alimentación			21,0	3,5	1	248,3	3980
	Efluente	100	18,3			1	266,3	3915
Lecho 5	Alimentación			14,4	1,2	1	179,6	3685
	Efluente	100	21,5			1	207,3	3630
Lecho 6	Alimentación			41,9	0,31	1	206	3630
	Efluente	100	22,5			1	214,5	3560

Cuando se detallan en la presente patente límites numéricos inferiores y límites numéricos superiores, se contemplan los rangos desde cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de un compuesto aromático alquilado en un reactor que tiene una pluralidad de zonas de reacción que incluyen una primera zona de reacción y una segunda zona de reacción, donde dicho proceso comprende las etapas de:
- 5 (a) introducir una primera materia prima y una segunda materia prima en dicha zona de reacción, en donde dicha primera materia prima comprende un compuesto o compuestos aromáticos alquilables, en donde dicha segunda materia prima comprende un alqueno y al menos un 1% en peso de alcano;
- 10 (b) poner en contacto dicha primera materia prima y dicha segunda materia prima con un primer catalizador en dicha primera zona de reacción para producir un primer efluente, donde dicha primera zona de reacción se mantiene bajo condiciones tales que dicha primera zona de reacción es de fase predominantemente líquida, en donde dicho primer efluente comprende un compuesto aromático alquilado y alcano;
- (c) enfriar dicho primer efluente sin separación de dicho alcano de dicho primer efluente;
- (d) suministrar al menos una parte de dicho primer efluente enfriado y una tercera materia prima a dicha segunda zona de reacción, en donde dicha tercera materia prima comprende un alqueno; y
- 15 (e) poner en contacto dicha al menos una parte del primer efluente enfriado y dicha tercera materia prima con un segundo catalizador en dicha segunda zona de reacción para producir un segundo efluente, donde dicha segunda zona de reacción se mantiene bajo condiciones tales que dicha segunda zona de reacción es de fase predominantemente líquida.
- 20 2. Proceso según la reivindicación 1, en donde dichos primer y segundo catalizadores son un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en MCM-22, MCM-36, MCM-49 y MCM-56, zeolita beta, faujasita, mordenita, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, zeolita Y, Y ultraestable (USY), Y desaluminizada, tipo Y intercambiada con tierras raras (REY), ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20, o cualquier combinación de los mismos.
- 25 3. Proceso según la reivindicación 1 en donde dichas condiciones en las etapas (b) y (c) incluyen una temperatura de 120 a 285 °C y una presión de 689 a 4601 kPa-a (100 a 667 psia), y una WHSV basada en el peso del alqueno de 0,1 a 10 h⁻¹.
4. Proceso según la reivindicación 1 en donde dichas segunda y tercera materias primas comprenden un primer componente alqueno y un segundo componente alqueno.
5. Proceso según la reivindicación 4 en donde dicho primer componente alqueno comprende un 99% mol. a un 100% mol. de dichos alquenos.
- 30 6. Proceso según la reivindicación 4 en donde dicho segundo componente alqueno comprende al menos un 20% mol. de alqueno.
7. Proceso según la reivindicación 4 en donde dicho segundo componente alqueno comprende de un 20 a un 80% mol. de alqueno.
- 35 8. Proceso según la reivindicación 1 en donde dicha segunda materia prima tiene la misma composición que dicha tercera materia prima.
9. Proceso según la reivindicación 1, que además comprende la etapa de:
- (f) separar dicho segundo efluente para recuperar dicho compuesto aromático alquilado.
- 40 10. Proceso según la reivindicación 1 en donde dicho compuesto aromático alquilado comprende etilbenceno, dicha primera materia prima comprende benceno, y dicha segunda materia prima y dicha tercera materia prima comprenden una mezcla de etileno y etano.
11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde dicho compuesto aromático alquilado comprende cumeno, dicha primera materia prima comprende benceno, y dicha segunda materia prima y dicha tercera materia prima comprenden una mezcla de propileno y propano.

12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende la etapa adicional de poner en contacto dicha primera materia prima y una cuarta materia prima con un catalizador de alquilación en un reactor previo bordeable, aguas arriba de dicho reactor, en donde dicha cuarta materia prima comprende un alqueno.
- 5 13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende la etapa adicional de poner en contacto dicho segundo efluente bajo condiciones de alquilación con un catalizador de alquilación en un reactor de acabado, aguas debajo de dicho reactor.
14. Proceso según se reivindica en las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicho segundo efluente comprende dicho compuesto aromático alquilado y compuestos aromáticos polialquilados, y dicho proceso además comprende;
- 10 (a) separar al menos una parte de dichos primer y/o segundo efluentes para recuperar dicho compuesto o compuestos aromáticos polialquilados para formar una corriente de alimentación de transalquilación; y
- (b) poner en contacto al menos una parte de dicha corriente de alimentación de transalquilación con una cuarta materia prima en presencia de un catalizador de transalquilación para producir un efluente de transalquilación bajo condiciones de transalquilación, en donde dicha cuarta materia prima comprende un compuesto o compuestos aromáticos alquilables, dicho efluente de transalquilación que comprende dicho compuesto aromático alquilado.
- 15
15. Proceso según la reivindicación 14, que además comprende las etapas de:
- (c) separar dicho efluente de transalquilación para recuperar dicho compuesto aromático alquilado.
16. Proceso según la reivindicación 14, en donde dicho catalizador de transalquilación es un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en MCM-22, MCM-36, MCM-49 y MCM-56, zeolita beta, faujasita, mordenita, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, zeolita Y, Y ultraestable (USY), Y desaluminizada, tipo Y intercambiada con tierras raras (REY), ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20, o cualquier combinación de los mismos.
- 20
17. Proceso según la reivindicación 14, en donde dichas condiciones de transalquilación incluyen una temperatura de 150 a 260 °C y una presión de 696 a 4137 kPa-a (101 a 600 psia), una WHSV basada en el peso de dichos compuestos aromáticos polialquilados de aproximadamente 0,5 a 100 h⁻¹, una relación molar de dicho compuesto aromático alquilable con respecto a dichos compuestos aromáticos polialquilados de 1:1 a 10:1.
- 25
18. Proceso según las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicho compuesto aromático alquilado es etilbenceno.
19. Proceso según las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicho compuesto aromático alquilado es cumeno.

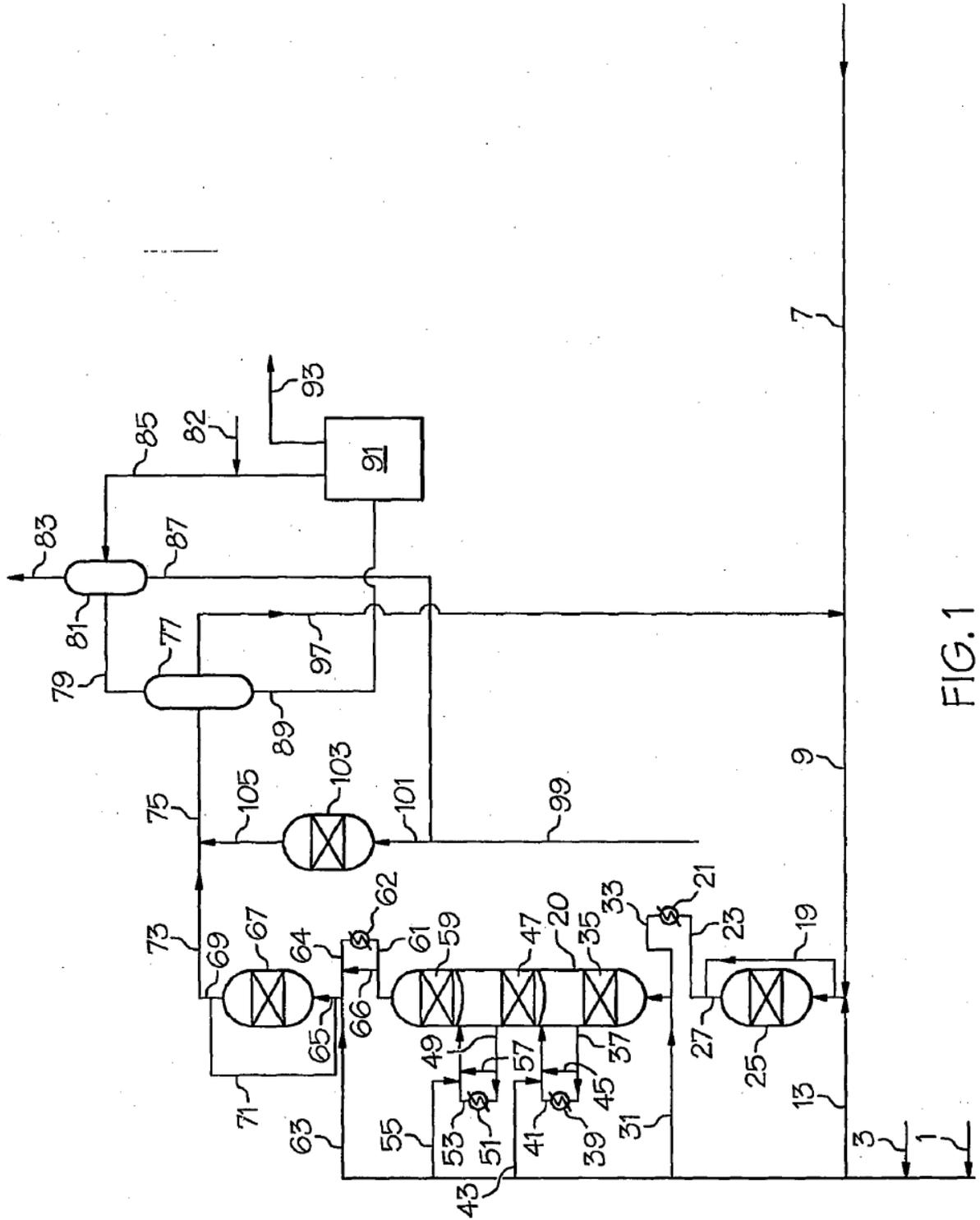


FIG. 1

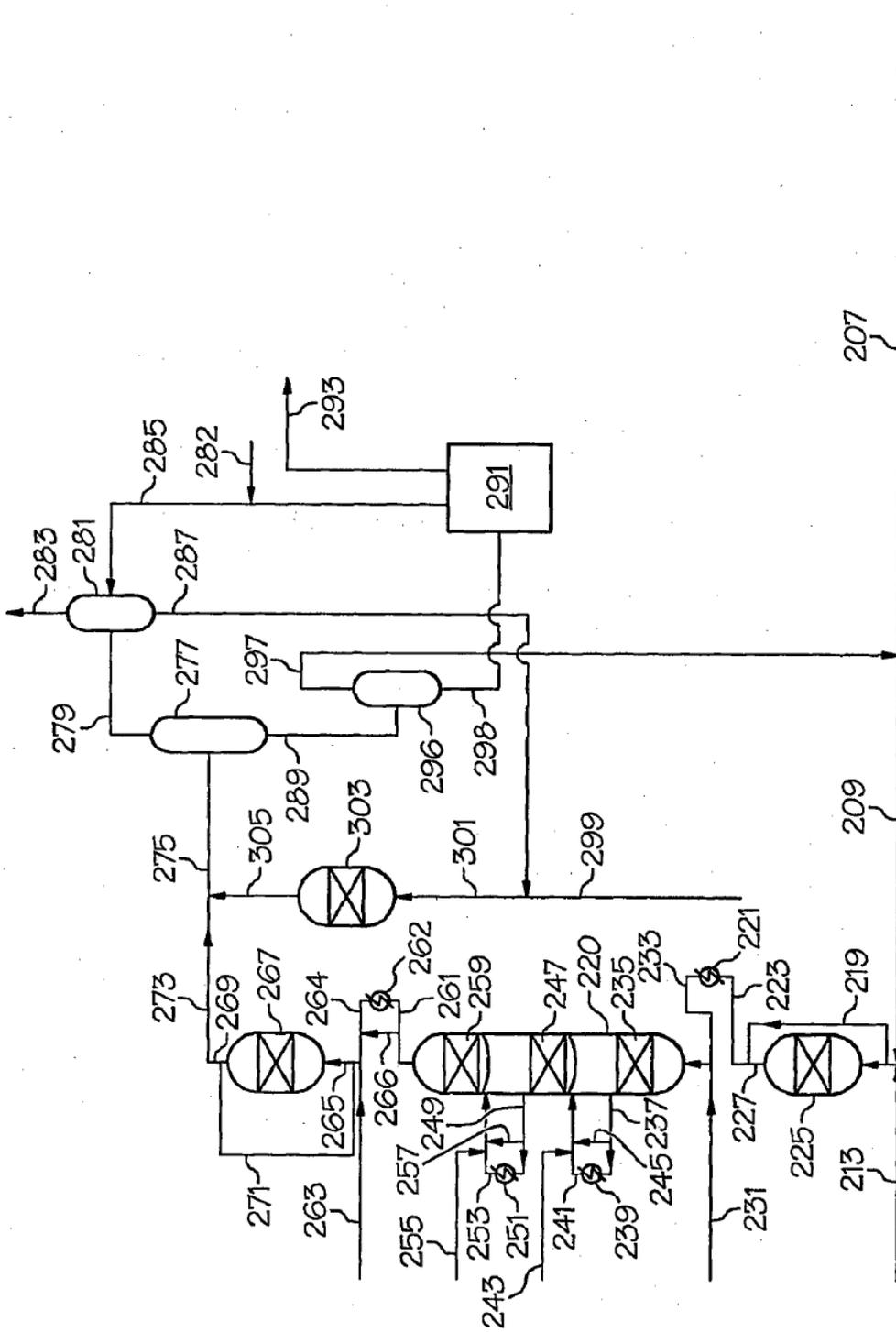


FIG. 2