

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 507**

51 Int. Cl.:

C07C 7/13 (2006.01)
B01D 15/08 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)
B01D 53/00 (2006.01)
B01D 53/79 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)
C07C 2/66 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2013** **PCT/US2013/052056**
87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014** **WO14018752**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2013** **E 13748157 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016** **EP 2850048**

54 Título: **Proceso de alquileración de compuestos aromáticos**

30 Prioridad:

26.07.2012 US 201261675949 P

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

20.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MAERZ, BRIAN;
HUBBELL, DOUGLAS;
BHANDARKAR, MARUTI y
NANDA, VIJAY

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 609 507 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

Proceso de alquilación de compuestos aromáticos

5 Campo

Esta invención se refiere a un proceso de alquilación de compuestos aromáticos.

Antecedentes

10

En la alquilación de compuestos aromáticos, un compuesto aromático, tal como benceno, se pone en contacto con una olefina, tal como etileno o propileno, en presencia de un catalizador para producir un compuesto aromático alquilado, tales como etilbenceno o cumeno. A escala comercial, en general es necesario pasar la olefina y las alimentaciones de compuestos aromáticos a través de una o más unidades de tratamiento previo para reducir el nivel de ciertas impurezas que se cree que se adsorben por los catalizadores de proceso, con la reducción de su actividad. Normalmente, dichas unidades de tratamiento previo incluyen uno o más lechos adsorbentes, convenientemente compuestos de un tamiz molecular o alúmina activada, que adsorben selectivamente las impurezas nocivas en la alimentación. Cada lecho adsorbente se somete a un ciclo entre un ciclo de adsorción en el que se utiliza el lecho para eliminar las impurezas perjudiciales de una o más alimentaciones de alquilación, y un ciclo de reactivación, en el que un gas inerte caliente, tal como nitrógeno, se hace pasar a través del lecho para desorber las impurezas nocivas contenidas en el lecho. Puesto que una sola pasada del gas inerte a través del lecho adsorbente es antieconómica, muchas plantas utilizan un sistema de recirculación de gases para reducir el uso de gas inerte, tal como en las patentes US2012/090465, EP0046141 y US4273621, que desvelan todas ellas la recirculación de gases inertes.

25

Dichos sistemas de recirculación de gases normalmente incluyen un compresor, un calentador, un refrigerador, un enfriador, y un separador de gas/líquido. En el diseño de dichos sistemas está implícita la suposición de que en el gas inerte que sale de la unidad de tratamiento previo habrá presentes compuestos condensables, y que al menos una porción de las impurezas nocivas desorbidas durante cada pasada a través de la unidad de tratamiento previo saldrá del sistema en el líquido recogido en el separador de gas/líquido. El gas inerte procedente del separador se comprime, se calienta, y se devuelve a la unidad de tratamiento previo. Normalmente solo se purga una pequeña parte de la circulación de gas inerte, por lo que sería ineficiente rechazar las impurezas perjudiciales únicamente en la corriente de purga. Un problema con este proceso conocido es que las impurezas perjudiciales pueden seguir desorbiéndose mucho después de que todos los compuestos condensables se hayan desorbido y condensado. Como resultado, el gas inerte reciclado todavía puede contener cantidades significativas de impurezas perjudiciales y así puede ser incapaz de efectuar la reactivación completa del lecho adsorbente. De acuerdo con la invención, este problema se puede mejorar o superar, mediante la adición de un fluido condensable al efluente de gas inerte procedente de los lechos adsorbentes durante los ciclos de reactivación. El fluido condensable proporciona un medio en el que se pueden eliminar las impurezas perjudiciales en el separador de gas/líquido, por lo que el gas inerte reciclado al lecho adsorbente tiene un nivel de impurezas mucho más bajo que el que se obtiene sin la adición del líquido condensable.

40

Resumen

45 En un aspecto, la invención reside en un proceso para alquilar un hidrocarburo aromático con una olefina, el proceso que comprende:

- (a) pasar un material de alimentación seleccionado entre el hidrocarburo aromático y la olefina a través de una unidad de tratamiento previo que contiene un adsorbente tal que el adsorbente elimina las impurezas contenidas por el material de alimentación;
- (b) detener el paso de dicho material de alimentación a través de la unidad de tratamiento previo;
- (c) hacer pasar un gas inerte calentado a través de la unidad de tratamiento previo tal que el gas inerte desorbe impurezas del adsorbente para producir una corriente efluente de gas inerte que contiene las impurezas desorbidas;
- (d) añadir un fluido condensable a al menos parte de la corriente efluente de gas inerte de tal manera que al menos una parte de las impurezas contenidas en el mismo se condensa con dicho fluido para dejar una corriente de gas inerte purificado; y
- (e) reciclar la corriente de gas inerte purificado a (c).

50

En general, el paso (a) se lleva a cabo a una primera temperatura y el gas inerte se calienta en (c) a una segunda

temperatura al menos 50 °C más alta que la primera temperatura. Normalmente, cuando el material de alimentación es dicho hidrocarburo aromático, la primera temperatura es de aproximadamente 100 °C a 170 °C, preferentemente de aproximadamente 110 °C a 130 °C. Cuando el material de alimentación es dicha olefina, la primera temperatura es de aproximadamente 20 °C a 100 °C, preferentemente de aproximadamente 40 °C a 70 °C.

5

En una forma de realización, el gas inerte comprende nitrógeno y el fluido condensable se selecciona entre residuos de plantas de etilbenceno, residuos de plantas de cumeno, etilbenceno, cumeno, benceno, agua y mezclas de los mismos.

10 Normalmente, el hidrocarburo aromático comprende benceno y la olefina comprende etileno o propileno.

Convenientemente, las impurezas en dicho al menos un material de alimentación se seleccionan entre compuestos inorgánicos u orgánicos que contienen átomos de nitrógeno, azufre, fósforo, o de oxígeno.

15 Convenientemente, el efluente de gas inerte se pasa a través de un enfriador refrigerado por líquido a un separador de gas/líquido en el que dichas impurezas se eliminan con el fluido condensado. En una forma de realización, se añade el fluido condensable inerte a la corriente de gas aguas arriba del enfriador. En otra forma de realización, se añade el fluido condensable a la corriente de gas inerte aguas abajo del enfriador pero aguas arriba del separador de gas/líquido.

20

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1 (a) y (b) son diagramas esquemáticos de una unidad de tratamiento previo para la eliminación de impurezas a partir de un material de alimentación de hidrocarburo aromático a un proceso de alquilación de compuestos aromáticos.

25

La Figura 2 es un diagrama de flujo del sistema de recirculación de gases de la unidad de tratamiento previo que se muestra en la Figura 1.

Descripción detallada de las formas de realización

30

En la presente memoria se describe un proceso de alquilación de compuestos aromáticos en los que uno o ambos de los materiales de alimentación de hidrocarburos olefínicos y aromáticos se tratan previamente para eliminar las impurezas nocivas mediante el paso del material de alimentación a través de al menos una unidad de tratamiento previo que contiene un adsorbente eficaz para adsorber selectivamente las impurezas del material de alimentación.

35

Las impurezas adsorbidas se eliminan posteriormente del adsorbente por reactivación con un gas inerte calentado y a continuación se añade un fluido condensable al gas inerte para ayudar en la separación de las impurezas desorbidas del gas inerte y producir una corriente purificada de gas inerte. La corriente de gas inerte purificado se vuelve a calentar y se recicla al proceso de reactivación.

40

El proceso de tratamiento previo descrito se puede utilizar con cualquier hidrocarburo aromático o material de alimentación olefínica a un proceso de alquilación de compuestos aromáticos, pero en general se usa en la purificación de alimentaciones de benceno y/o etileno a un proceso catalizado por zeolita para la producción de etilbenceno o en la purificación de alimentaciones de benceno y/o propileno a un proceso catalizado por zeolita para la producción de cumeno. Ejemplos de dichos procesos se describen en, por ejemplo, las patentes de Estados

45

Unidos n.º 5.334.795 y 7.868.215, todo su contenido que se incorporan en el presente documento por referencia.

Cuando los dos materiales de alimentación de hidrocarburos olefínicos y aromáticos se tratan previamente, se emplean unidades de tratamiento previo separadas para cada material de alimentación.

50

Los adsorbentes empleados en la o cada unidad de tratamiento previo dependerán de si el material de alimentación a tratar es una olefina o un hidrocarburo aromático y de la naturaleza de las impurezas específicas. Las impurezas típicas que pueden ser perjudiciales para el catalizador de alquilación de zeolita incluyen compuestos inorgánicos y orgánicos que contienen átomos de nitrógeno, azufre, fósforo, o de oxígeno. Por ejemplo, las impurezas particularmente perjudiciales que se encuentran en materiales de alimentación de benceno comerciales incluyen

55

morfolina, N-formilmorfolina, N-metilpirrolidona, dietilenglicol, monoetanolamina, dietanolamina, y para-dioxano, mientras que las impurezas específicas en alimentaciones de etileno y propileno incluyen amoníaco, dimetilformamida, dimetilamina, acetonitrilo, metanol y etilenglicol. Los materiales de alimentación aromáticos y olefínicos típicos pueden contener de 0,05 a 2 ppm en peso de estas impurezas. Los adsorbentes adecuados para la eliminación de estas impurezas se pueden reactivar e incluyen alúmina activada y tamices moleculares, tales como

la zeolita 13X.

Se puede proporcionar un lecho individual de adsorbente en la o cada unidad de tratamiento previo o se pueden disponer múltiples lechos apilados de los mismos adsorbentes o adsorbentes diferentes en la(s) unidad(es) de tratamiento previo. Asimismo, cuando una pluralidad de unidades de tratamiento previo están dispuestas en serie, se pueden proporcionar los mismos adsorbentes o adsorbentes diferentes en las distintas unidades.

En general, las condiciones de la o cada unidad de tratamiento previo se seleccionan de manera que la adsorción de las impurezas específicas se maximice sin dar lugar a reacciones secundarias no deseadas con el material de alimentación. Por lo tanto, cuando el material de alimentación es un hidrocarburo aromático, tal como benceno, la temperatura de tratamiento es de aproximadamente 100 °C a 170 °C, preferentemente de aproximadamente 110 °C a 130 °C. Cuando el material de alimentación es una olefina, tal como etileno o propileno, la temperatura de tratamiento es de aproximadamente 20 °C a 100 °C, preferentemente de aproximadamente 40 °C a 70 °C. En estas condiciones y utilizando los adsorbentes mencionados anteriormente el nivel de impurezas en el material de alimentación se puede reducir a niveles de aproximadamente 0,01 a 0,1 ppm en peso.

Cuando se agota el adsorbente en cualquier unidad de tratamiento previo determinada, la unidad se circunvala y, normalmente, el material de alimentación se dirige a una unidad diferente. En el caso de un material de alimentación de benceno, cuando se agota el adsorbente, el contenido líquido de la unidad de tratamiento previo saca a presión del tren de destilación del sistema de alquilación de compuestos aromáticos asociado. En el caso de un adsorbente de etileno agotado, el contenido de la unidad de tratamiento previo se despresuriza hacia una antorcha. Cuando se ha eliminado el contenido de la unidad de tratamiento previo, se inicia la reactivación del adsorbente agotado haciendo pasar un gas inerte calentado, tal como nitrógeno, a través del adsorbente. La temperatura del gas se ajusta de tal manera que se consiga que la temperatura del lecho de adsorbente aumente de 20 a 30 °C por hora hasta una temperatura objetivo máxima del lecho, normalmente al menos 50 °C más alta, tal como de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 200 °C más alta, que la temperatura empleada durante la etapa de adsorción.

El gas inerte caliente arrastra las impurezas del adsorbente y las impurezas desorbidas se eliminan de la unidad de tratamiento previo con el gas inerte. Después de salir de la unidad de tratamiento previo, el gas inerte que contiene las impurezas se enfría y se introduce en un separador de gas/líquido donde las impurezas se eliminan antes de que el gas inerte se recircule a la unidad de tratamiento previo. Cuando el flujo de salida de la unidad de tratamiento previo ya no contiene impurezas condensables (es decir, la tasa de acumulación de líquido en el separador de gas/líquido se reduce próxima a cero) se añade un fluido condensable al gas inerte aguas arriba del separador de gas/líquido con el fin de ayudar en la condensación adicional de las impurezas de la corriente de gas inerte. Los fluidos condensables adecuados se seleccionan entre residuos de plantas de etilbenceno, residuos de plantas de cumeno, etilbenceno, cumeno, benceno, agua y mezclas de los mismos, prefiriéndose el agua.

La invención se describirá ahora más en particular con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales la Figura 1 ilustra una unidad de tratamiento previo para la eliminación de impurezas de un material de alimentación de benceno, mientras que la Figura 2 ilustra el sistema de recirculación de gases inertes asociado a la unidad de tratamiento previo de la Figura 1. La unidad de tratamiento previo que se muestra en la Figura 1 se somete a ciclos entre un ciclo de adsorción, que se muestra en la Figura 1 (a), en el que la unidad adsorbe impurezas de un material de alimentación hidrocarbonado de benceno, y un ciclo de reactivación como se muestra en la Figura 1 (b), en el que serán eliminadas las impurezas adsorbidas durante el ciclo de adsorción anterior.

En particular, como se muestra en la Figura 1 (a), durante cada ciclo de adsorción, se bombea benceno fresco, que contiene impurezas, desde un depósito de alimentación 11 a través de una columna de secado (12) a una unidad de tratamiento previo (13). La unidad (13) contiene un lecho (14) de un adsorbente, que se mantiene a una primera temperatura de aproximadamente 110 a 130 °C durante cada ciclo de adsorción. La alimentación de benceno se bombea en un extremo de la unidad de tratamiento previo (13) y fluye a través del lecho adsorbente (14), donde se eliminan al menos parte de las impurezas, antes de que una corriente de benceno tratado salga por el extremo opuesto de la unidad (13) a través de la línea (15).

Después de que el lecho (14) haya captado una cantidad predeterminada de impurezas, se considera que el adsorbente está agotado y se circunvala el suministro de benceno fresco a la unidad (11) y se introduce en otra unidad de tratamiento previo (no mostrado). Entonces, después de que el lecho (14) esté sustancialmente purgado de benceno, se inicia un ciclo de reactivación. Como se muestra en las Figuras 1 (b) y 2, durante cada ciclo de reactivación, se comprime un gas inerte en un compresor (21) y a continuación se pasa a través de un calentador

(22) antes de introducirse por la línea (23) a la unidad de tratamiento previo (13). El gas inerte calentado fluye a través del lecho adsorbente (14) a contracorriente respecto al flujo de benceno líquido a través del lecho durante cada ciclo de adsorción, y aumenta la temperatura del lecho a una segunda temperatura que generalmente es de al menos 50 °C más alta, tal como de 50 a 200 °C más alta, que la primera temperatura. En una forma de realización, la segunda temperatura es de aproximadamente 200 a 300 °C. En estas condiciones, el gas inerte desorbe las impurezas eliminadas del benceno durante el ciclo de adsorción anterior de modo que una corriente de gas inerte calientes que contiene impurezas sale de la unidad de tratamiento previo (13) a través de la línea (24). La corriente de gas inerte caliente a continuación se enfría en un enfriador de aire (25) seguido de un intercambiador de calor refrigerado por agua (26) de manera que los compuestos condensables, que incluyen las impurezas desorbidas del lecho (14), se condensan y se separan del gas inerte. Como resultado, sale una corriente mixta en fase gas/líquido del intercambiador de calor (26) y se introduce por la línea (27) a un separador de gas/líquido (28), donde se extrae el componente líquido y se purga a través de la línea (29).

Con el fin de maximizar la eliminación de impurezas en el separador de gas/líquido (28), cuando la producción de líquido en el separador (28) ha disminuido próxima a cero, se añade un fluido condensable, tal como agua, a la corriente de gas inerte en uno o más puntos entre la unidad de tratamiento previo (13) y el separador de gas/líquido (28). Los puntos adecuados se muestran en la Figura 2 e incluyen a través de la línea (31) aguas arriba del enfriador de aire (25), a través de la línea (32) aguas abajo del enfriador de aire (25) pero aguas arriba del intercambiador de calor 26 y a través de la línea (33) aguas abajo del intercambiador de calor (26) pero aguas arriba del separador de gas/líquido (28).

Después de descartar el componente condensado líquido en el separador gas/líquido (28), se purga la corriente de gas inerte, una pequeña porción de la corriente de gas inerte, generalmente menos del 20 % en volumen del gas inerte que sale del separador (28), a través de la línea (34). El resto de la corriente de gas inerte se combina con gas inerte de relleno, introducido a través de la línea (35), y se recicla al compresor (21). Cada ciclo de reactivación se continúa hasta que el lecho adsorbente regresa a entre aproximadamente el (50) y aproximadamente 90 % de su capacidad adsorbente inicial, que normalmente requiere de aproximadamente 8 a aproximadamente 72 horas.

Aunque la unidad de tratamiento previo que se muestra en los dibujos está destinada a la eliminación de las impurezas del material de alimentación de hidrocarburos aromáticos para un proceso de alquilación de compuestos aromáticos, se podría utilizar una disposición similar para la eliminación de impurezas a partir del componente de olefina de la alimentación.

En la práctica, una planta de alquilación de compuestos aromáticos normalmente tendrá una pluralidad de unidades de tratamiento previo dispuestas de modo que al menos una unidad de tratamiento previo se encuentre siempre en modo de adsorción mientras que la(s) otra(s) unidad(es) de tratamiento previo estén en modo de reactivación, lo que permite la purificación continua de la alimentación de benceno.

La invención se describirá ahora más en particular con referencia al siguiente Ejemplo.

Ejemplo 1

Se hace pasar un material de alimentación de benceno a través de una unidad de tratamiento previo que contiene un lecho de adsorbente de tamices molecular 13X que opera a una temperatura de 110 °C para reducir las impurezas nitrogenadas en la alimentación a menos de 0,05 ppm en peso. Después de 90 días en la corriente, la concentración de impurezas nitrogenadas excede el valor objetivo, y el adsorbente se considera agotado. Se detiene el suministro de benceno y, después de drenar el benceno líquido de la unidad de tratamiento previo, se pasa una corriente de nitrógeno comprimido y calentado a través del lecho a contracorriente respecto a la dirección de flujo para el ciclo de adsorción para aumentar la temperatura del lecho a 260 °C y para desorber las impurezas nitrogenadas del lecho. La corriente de nitrógeno caliente que contiene impurezas que sale del lecho se enfría primero en un enfriador de aire a una temperatura de 65 °C y a continuación a 15 °C en un intercambiador de calor refrigerado por agua fría de modo que los compuestos condensables se condensan y se separan del nitrógeno. La corriente mixta resultante en fase de nitrógeno/líquido se introduce entonces en un separador de gas/líquido, en el que el componente líquido se retira para dejar una corriente de nitrógeno purificado, que se recicla a la unidad de tratamiento previo. El proceso de reactivación se termina después de un período de 36 horas. Se analizó una muestra del adsorbente para el contenido de impurezas nitrogenadas residuales.

En ensayos separados se repite el proceso anterior, pero en un ensayo se añade una corriente de agua líquida a la corriente mixta en fase de nitrógeno/líquido antes de que este último entre en el separador de gas/líquido. El proceso

de reactivación se termina después de 36 horas y se toma una muestra del adsorbente y se analiza como se ha descrito anteriormente. Se comprueba que la adición de agua disminuye la cantidad de impurezas nitrogenadas retenidas por el adsorbente después de la reactivación de un 50 % en comparación con el ensayo sin la adición de agua.

5

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para alquilar un hidrocarburo aromático con una olefina, el proceso que comprende:
 - 5 (a) pasar un material de alimentación seleccionado entre el hidrocarburo aromático y la olefina a través de una unidad de tratamiento previo que contiene un adsorbente tal que el adsorbente elimina las impurezas contenidas por el material de alimentación;
 - (b) detener el paso de dicho material de alimentación a través de la unidad de tratamiento previo;
 - (c) hacer pasar un gas inerte calentado a través de la unidad de tratamiento previo tal que el gas inerte desorbe
 - 10 impurezas del adsorbente para producir una corriente efluente de gas inerte que contiene las impurezas desorbidas;
 - (d) añadir un fluido condensable a al menos parte de la corriente efluente de gas inerte de tal manera que al menos una parte de las impurezas contenidas en el mismo se condensa con dicho fluido para dejar una corriente de gas inerte purificado; y
 - (e) reciclar la corriente de gas inerte purificado a (c).
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el paso (a) se lleva a cabo a una primera temperatura y el gas inerte se calienta en (c) a una segunda temperatura al menos 50 °C más alta que la primera temperatura.
3. El proceso de la reivindicación 2, en el que el material de alimentación es dicho hidrocarburo
- 20 aromático y dicha primera temperatura es de 100 °C a 170 °C.
4. El proceso de la reivindicación 2, en el que el material de alimentación es dicho hidrocarburo aromático y dicha primera temperatura es de 110 °C a 130 °C.
- 25 5. El proceso de la reivindicación 2, en el que el material de alimentación es dicha olefina y dicha primera temperatura es de 20 °C a 100 °C.
6. El proceso de la reivindicación 2, en el que el material de alimentación es dicha olefina y dicha primera
- 30 temperatura es de 40 °C a 70 °C.
7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas inerte comprende nitrógeno.
8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido condensable se
- 35 selecciona entre residuos de plantas de etilbenceno, residuos de plantas de cumeno, etilbenceno, cumeno, benceno, agua y mezclas de los mismos.
9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de alimentación de hidrocarburo aromático comprende benceno y el material de alimentación de olefina comprende etileno o
- 40 propileno.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las impurezas en dicho al menos un material de alimentación se seleccionan entre compuestos inorgánicos u orgánicos que contienen átomos de nitrógeno, azufre, fósforo, o de oxígeno.
- 45 11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y que comprende además la reacción del hidrocarburo aromático y la olefina en presencia de un catalizador de alquilación de zeolita después del tratamiento previo (a).
- 50 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente de efluente de gas inerte se pasa a través de un enfriador refrigerado por líquido a un separador de gas/líquido en el que dichas impurezas se eliminan parcialmente junto con el fluido condensado.
13. El proceso de la reivindicación 12, en el que el fluido condensable se añade a la corriente de efluente
- 55 de gas inerte aguas arriba del enfriador.
14. El proceso de la reivindicación 12, en el que el fluido condensable se añade a la corriente de efluente de gas inerte aguas abajo del enfriador pero aguas arriba del separador de gas/líquido.

FIG. 1(a)

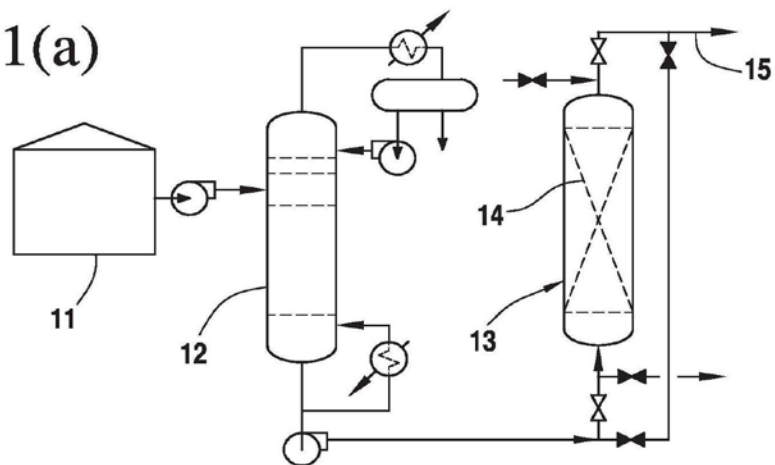


FIG. 1(b)

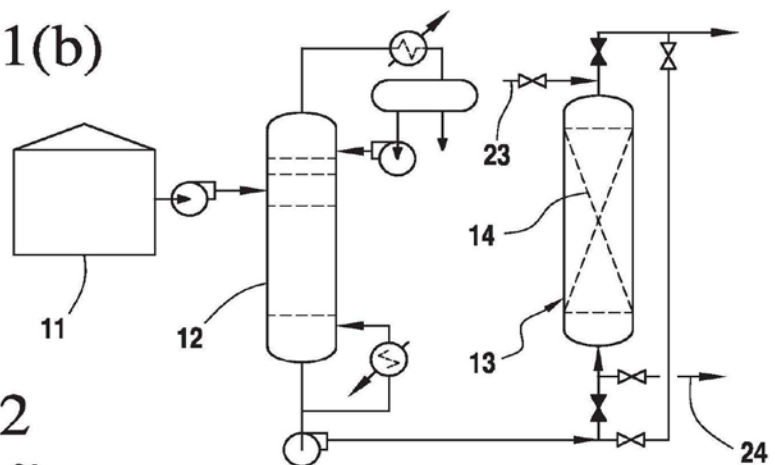


FIG. 2

