

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 615 554**

(51) Int. Cl.:

C10G 29/20 (2006.01)
C07C 2/66 (2006.01)
C07C 6/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2007 PCT/US2007/008708**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2007 WO07133353**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2007 E 07755093 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2029696**

(54) Título: **Producción de alquilaromáticos en múltiples etapas en fase mixta**

(30) Prioridad:

10.05.2006 US 431677

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.06.2017

(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:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 615 554 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).

DESCRIPCION

Producción de alquilaromáticos en múltiples etapas en fase mixta

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir compuestos alquilaromáticos, particularmente etilbenceno.

Antecedentes de la invención

El etilbenceno es una materia prima clave en la producción de estireno y se produce por la reacción de etileno y benceno en presencia de un catalizador ácido. Las plantas de producción de etilbenceno más antiguas, construidas típicamente antes de 1980, utilizaban AlCl_3 o BF_3 como catalizador ácido. En general, las plantas más nuevas han 10 estado cambiando a catalizadores ácidos basados en zeolita.

Los procedimientos comerciales de fabricación de etilbenceno requieren típicamente el uso de etileno de calidad polimérica, que tiene una pureza superior al 99,9% en moles. Sin embargo, la purificación de corrientes de etileno hasta calidad polimérica es un procedimiento costoso y por lo tanto existe un interés considerable en el desarrollo de procedimientos que puedan operar con corrientes de etileno de calidad inferior. Una de dichas fuentes de etileno es 15 el etileno diluido obtenido como un gas que se desprende de la unidad de craqueo catalítico fluido o de craqueo de vapor de una refinería de petróleo que, después de la eliminación de las impurezas reactivas, tales como propileno, contiene típicamente aproximadamente 20-80% en peso de etileno, siendo el resto etano junto con cantidades menores de hidrógeno, metano y benceno. Otra fuente diluida de etileno es la corriente de alimentación a un divisor de destilación de etileno/etano.

20 Se utilizan tres tipos de sistemas de reactor de etilación para producir etilbenceno, a saber, sistemas de reactor en fase de vapor, sistemas de reactor de fase líquida y sistemas de reactor de fase mixta.

En los sistemas de reactor en fase de vapor, la reacción de etilación de benceno y etileno se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 380-420°C y a una presión de 9-15 kg/cm²g en varios lechos fijos de zeolita. El etileno reacciona de forma exotérmica con el benceno para formar etilbenceno, aunque también se producen 25 reacciones indeseables en cadena y secundarias. Aproximadamente el 15% del etilbenceno formado reacciona adicionalmente con etileno para formar isómeros de dietilbenceno (DEB), isómeros de triethylbenceno (TEB) y productos aromáticos más pesados. Todos estos productos de reacción en cadena se denominan comúnmente como bencenos polietilados (PEB). Además de las reacciones de etilación, la formación de isómeros de xileno como 30 productos en trazas se produce por reacciones secundarias. Esta formación de xileno en procedimientos en fase de vapor puede producir un producto de etilbenceno con aproximadamente 0,05-0,20% en peso de xilenos. Los xilenos aparecen como una impureza en el producto de estireno subsiguiente, y generalmente se consideran indeseables.

Con el fin de minimizar la formación de PEB, se aplica un exceso estequiométrico de benceno, aproximadamente 35 400-900% por pasada, dependiendo de la optimización del procedimiento. El efluente procedente del reactor de etilación contiene aproximadamente 70-85% en peso de benceno sin reaccionar, aproximadamente 12-20% en peso de producto de etilbenceno y aproximadamente 3-4% en peso de PEB. Para evitar una pérdida de rendimiento, los PEB se convierten de nuevo en etilbenceno mediante transalquilación con benceno adicional, normalmente en un reactor de transalquilación separado.

A modo de ejemplo, la etilación en fase de vapor de benceno sobre la zeolita de aluminosilicato cristalina ZSM-5 se describe en las patentes estadounidenses Nos. 3.751.504 (Keown et al.), 3.751.506 (Burress) y 3.755.483 (Burress).

40 En la mayoría de los casos, los sistemas de etilación en fase de vapor utilizan alimentaciones de etileno de calidad polimérico. Además, aunque se han elaborado procedimientos comerciales en fase de vapor que emplean alimentaciones diluidas de etileno y están actualmente en operación, los costes de inversión asociados con estos procedimientos son elevados y los productos contienen altas concentraciones de impurezas de xileno.

45 En los últimos años, la tendencia en la industria ha sido desplazarse de los reactores de fase de vapor a los reactores de fase líquida. Los reactores de fase líquida funcionan a una temperatura de aproximadamente 180-270°C, que está por debajo la temperatura crítica del benceno (aproximadamente 290°C). Una ventaja del reactor de fase líquida es la formación muy baja de xilenos y otros subproductos indeseables. La velocidad de la reacción de etilación es normalmente más baja en comparación con la fase de vapor, pero la menor temperatura de diseño de la reacción en fase líquida normalmente compensa económicamente los efectos negativos asociados con el mayor 50 volumen de catalizador. De este modo, debido a la cinética de las temperaturas de etilación más bajas, resultantes del catalizador en fase líquida, la velocidad de las reacciones en cadena que forman PEB es considerablemente menor; es decir, aproximadamente 5-8% del etilbenceno se convierte en PEB en reacciones en fase líquida frente al

15-20% convertido en reacciones en fase de vapor. Por lo tanto, el exceso estequiométrico de benceno en sistemas en fase líquida es típicamente 150-400%, en comparación con 400-900% en fase vapor.

- La etilación en fase líquida de benceno usando la zeolita Beta como catalizador se describe en la patente estadounidense No. 4.891.458 y en las publicaciones de patente europea Nos. 0432814 y 0629549. Más recientemente, se ha descrito que MCM-22 y sus análogos estructurales tienen utilidad en reacciones de alquilación y/o transalquilación, véase, por ejemplo, la patente estadounidense No. 4.992.606 (MCM-22), la patente estadounidense No. 5.258.565 (MCM-36), la patente estadounidense No. 5.371.310 (MCM-49), la patente estadounidense No. 5.453.554 (MCM-56), la patente estadounidense No. 5.149.894 (SSZ-25); la patente estadounidense No. 6.077.498 (ITQ - 1); y la patente estadounidense No. 6.231.751 (ITQ-2).
- Las plantas de etilbenceno de fase líquida comercial emplean normalmente etileno de calidad polimérica. Además, aunque las plantas pueden estar diseñadas para aceptar corrientes de etileno que contienen hasta un 30% en moles de etano aumentando la presión de operación, los costes adicionales asociados con el diseño, la construcción y la operación de estas plantas son significativos.
- También se ha desarrollado tecnología para la producción de etilbenceno en una fase mixta usando destilación reactiva. Tal procedimiento se describe en la patente estadounidense No. 5.476.978. Pueden usarse procedimientos en fase mixta con corrientes de etileno diluidas ya que la temperatura de reacción del reactor de etilación está por debajo del punto de rocío de la mezcla diluida de etileno/benceno, pero muy por encima del punto de burbuja. Los diluyentes de la alimentación de etileno, etano, metano e hidrógeno, permanecen esencialmente en la fase de vapor. El benceno en el reactor se divide entre fase de vapor y fase líquida, y los productos de reacción de etilbenceno y PEB permanecen esencialmente en la fase líquida. Sin embargo, las unidades de destilación reactivas son complejas y costosas y el catalizador es propenso a la desactivación como resultado de la producción de oligómeros de etileno.
- La patente estadounidense No. 6.252.126 divulga un procedimiento en fase mixta para producir etilbenceno por reacción de una corriente de etileno diluida que contiene de 3 a 50% en moles de etileno con una corriente de benceno que contiene 75 a 100% en peso de benceno a una temperatura de al menos 10°C, por debajo del punto de ebullición del benceno a la presión a la que se mantiene la reacción. La reacción se lleva a cabo en una sección de etilación isotérmica de un recipiente de reactor que también incluye una sección de separación de benceno, en la que el benceno sin reaccionar se separa térmicamente de los productos de etilación. Se mantiene un tráfico de vapor y líquido a contracorriente integrado entre la sección de etilación y la sección de separación de benceno.
- La patente estadounidense No. 6.995.295 describe un procedimiento en fase mixta para producir etilbenceno a partir de una alimentación combinada de etileno/etano usando un sistema de reacción de múltiples etapas que comprende una pluralidad de zonas de reacción de alquilación conectadas en serie que contienen cada una un catalizador de alquilación. El procedimiento emplea separación entre etapas de etano y/u otros diluyentes de la alimentación sin reaccionar para aumentar la relación del volumen de líquido al volumen de vapor y, por tanto, la conversión de etileno en las zonas de reacción de alquilación corriente abajo. Sin embargo, existe el interés en desarrollar procedimientos de alquilación en fase mixta en los que los costes de capital y de operación se reducen, por ejemplo, por la omisión de equipo auxiliar para efectuar la separación entre etapas de diluyentes y/o impurezas en la alimentación.
- Aunque la explicación anterior se ha centrado en la producción de etilbenceno, se apreciará que comentarios similares se aplican a la producción de otros compuestos alquilaromáticos, tales como cumeno y sec-butilbenceno, en los que el grupo alquilante comprende otros alquenos inferiores (C_2-C_5), tales como propileno y 1-buteno y/o 2-buteno. En particular, existe el interés en desarrollar procedimientos para producir cumeno a partir de corrientes de propileno diluidas y para producir sec-butilbenceno a partir de corrientes de olefinas diluidas C_4 en las que se operan una o más etapas de alquilación con el benceno dividido entre la fase líquida y la fase vapor.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, se ha encontrado ahora que, en un procedimiento de alquilación de aromáticos que utiliza una alimentación diluida de alqueno, controlando las condiciones operativas del procedimiento dentro de cada zona de reacción para alquilación o transalquilación de tal manera que la relación del volumen de líquido al volumen de vapor de alimentación esté en el intervalo de 0,5 a 10, la conversión de alqueno en dichas zonas puede maximizarse y la producción de subproducto se minimiza sin necesidad de separación entre etapas de alcano de la alimentación que no ha reaccionado. También se ha encontrado que, mientras que la mayoría de los catalizadores de alquilación o catalizador de transalquilación son menos activos a las temperaturas más bajas requeridas para la alquilación en fase líquida, el MCM-22 y sus análogos estructurales son más activos en la fase líquida que en la fase vapor, permitiendo por lo tanto optimizar la conversión en un sistema de reactor de alquilación o transalquilación de fase mixta que funciona en relaciones altas del volumen de líquido con respecto al volumen de vapor.

Sumario de la invención

En un aspecto, la presente invención reside en un procedimiento para producir un compuesto alquilaromático en un sistema de reacción de etapas múltiples que comprende al menos una primera y una segunda zonas de reacción conectadas en serie que contienen cada una un catalizador de alquilación, comprendiendo el procedimiento:

5 (a) introducir una primera alimentación que comprende un compuesto aromático alquilable y una segunda alimentación que comprende un alqueno y uno o más alcanos en dicha primera zona de reacción;

(b) operar dicha primera zona de reacción en condiciones efectivas para causar la alquilación de dicho compuesto aromático alquilable por dicho alqueno, siendo dichas condiciones tales que parte de dicho compuesto aromático alquilable esté en la fase de vapor y parte esté en la fase líquida;

10 (c) retirar de dicha primera zona de reacción un efluente que comprende dicho compuesto alquilaromático, compuesto aromático alquilable sin reaccionar, cualquier alqueno sin reaccionar y dicho alcano; y

(d) sin eliminar dicho alcano de dicho efluente, suministrar dicho efluente y dicho alqueno a la segunda zona de reacción; y

15 (e) operar dicha segunda zona de reacción en condiciones efectivas para provocar la alquilación de dicho compuesto aromático alquilable por dicho alqueno, siendo dichas condiciones tales que parte de dicho compuesto aromático alquilable esté en la fase de vapor y parte esté en la fase líquida;

en el que las condiciones de operación en (b) y (e) son tales que la relación del volumen de líquido con respecto al volumen de vapor en cada una de dichas primera y segunda zonas de reacción es de 0,5 a 10 y en el que dichos primero y segundo catalizadores de alquilación incluyen un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49, MCM-56 y mezclas de los mismos.

20 Preferiblemente, las condiciones de operación en (b) y (e) son tales que la relación del volumen de líquido con respecto al volumen de vapor en cada una de dichas primera y segunda zonas de reacción es de 0,5 a 5, tal como de 0,5 a 2,0, por ejemplo de 0,5 a 1.

Típicamente, la segunda alimentación comprende al menos 20% en peso de dicho alqueno, tal como de 20 a 80% en peso de dicho alqueno. Típicamente, el o cada alcano en dicha segunda alimentación tiene el mismo número, o 25 menos, de átomos de carbono que dicho alqueno.

En una realización, dicho compuesto aromático alquilable comprende benceno y dicha segunda alimentación comprende etileno. Convenientemente, dichas condiciones en la etapa (a) incluyen una temperatura de 120 a 270°C y una presión de 675 a 8.300 kPa.

30 En otra realización, dicho compuesto aromático alquilable comprende benceno y dicha segunda alimentación comprende propileno. Convenientemente, dichas condiciones en la etapa (a) incluyen una temperatura de 80 a 180°C y una presión de 675 a 4.000 kPa.

En otra realización más, dicho compuesto aromático alquilable comprende benceno y dicha segunda alimentación comprende 1-buteno y/o 2-buteno. Convenientemente, dichas condiciones en la etapa (a) incluyen una temperatura de 50 a 250°C y una presión de 445 a 3.550 kPa.

35 Convenientemente, dicho catalizador de alquilación se selecciona del grupo que consiste en MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49, MCM-56 y mezclas de los mismos. Dicho catalizador de alquilación incluye opcionalmente además faujasita, mordenita, TEA-mordenita, zeolita Beta, zeolita Y, Y Ultra estable (USY), Y desaluminizada (Deal Y) ZSM-3, ZSM-4, ZSM-5, ZSM-18 o ZSM-20.

40 En una realización, la invención proporciona un procedimiento para producir etilbenceno a partir de una alimentación que comprende benceno, etileno y etano en un sistema de reacción de múltiples etapas, comprendiendo dicho sistema de reacción al menos una primera y una segunda zonas de reacción de alquilación conectadas en serie que contienen cada una un catalizador de alquilación y al menos una zona de reacción de transalquilación que comprende un catalizador de transalquilación, comprendiendo el procedimiento:

45 (a) operar dicha primera zona de reacción de alquilación en condiciones efectivas para causar la alquilación de dicho benceno por dicho etileno, siendo dichas condiciones tales que parte de dicho benceno está en la fase de vapor y parte está en la fase líquida;

(b) retirar de dicha primera zona de reacción de alquilación un efluente que comprende dicho etilbenceno, benceno sin reaccionar, cualquier etileno sin reaccionar, polietilbenceno y dicho etano;

- (c) sin eliminar dicho etano de dicho efluente, suministrar dicho efluente a dicha segunda zona de reacción de alquilación; y
- (d) operar dicha segunda zona de reacción de alquilación bajo condiciones efectivas para causar la alquilación de dicho benceno por dicho etileno, siendo dichas condiciones tales que parte de dicho benceno está en la fase de vapor y parte está en la fase líquida;
- 5 (e) separar dicho polietilbenceno de dicho efluente de dicha segunda zona de reacción de alquilación, y
- (f) poner en contacto por lo menos una porción de dicho polietilbenceno con benceno adicional en presencia de un catalizador de transalquilación en condiciones de transalquilación en dicha zona de transalquilación, para formar etilbenceno adicional;
- 10 en el que las condiciones de operación en (a) y (d) son tales que la relación entre el volumen de líquido y el volumen de vapor en cada una de dichas primera y segunda zonas de reacción primera y segunda es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10; y
- 15 en el que el catalizador de alquilación en cada una de dichas primera y segunda zonas de reacción de alquilación incluye un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49, MCM-56 y sus mezclas y dicho catalizador de transalquilación en dicha zona de reacción de transalquilación incluye un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ZMM-4, ZMM-4, MCM-56, MCM-49, MCM-56, zeolita Beta, zeolita Y, Y Ultra Estable (USY), Y desaluminizada (Deal Y), mordenita, TEA-mordenita, ZSM-3 ZSM-4, ZSM-5, ZSM-18, y ZSM-20, y mezclas de los mismos.
- 20 En una realización adicional, la invención proporciona un procedimiento para producir cumeno a partir de una alimentación que comprende benceno, propileno y propano en un sistema de reacción de múltiples etapas, comprendiendo dicho sistema de reacción por lo menos una primera y una segunda zonas de reacción de alquilación conectadas en serie que contienen cada una un catalizador de alquilación y al menos una zona de reacción de transalquilación que contiene un catalizador de transalquilación, comprendiendo el procedimiento:
- 25 (a) operar dicha primera zona de reacción de alquilación en condiciones eficaces para provocar la alquilación de dicho benceno por dicho propileno, siendo dichas condiciones tales que parte de dicho benceno está en la fase de vapor y parte está en la fase líquida;
- (b) retirar de dicha primera zona de reacción de alquilación un efluente que comprende dicho cumeno, benceno sin reaccionar, cualquier propileno sin reaccionar, poliisopropilbenceno y dicho propano;
- 30 (c) sin retirar dicho propano de dicho efluente, suministrar dicho efluente a dicha segunda zona de reacción de alquilación; y
- (d) operar dicha segunda zona de reacción de alquilación bajo condiciones efectivas para causar la alquilación de dicho benceno por dicho propileno, siendo dichas condiciones tales que parte de dicho benceno está en la fase de vapor y parte está en la fase líquida;
- 35 (e) separar dicho poliisopropilbenceno de dicho efluente de dicha segunda zona de reacción de alquilación, y
- (f) poner en contacto al menos una porción de dicho poliisopropilbenceno con benceno adicional en presencia de un catalizador de transalquilación bajo condiciones de transalquilación en dicho sistema de transalquilación, para formar cumeno adicional;
- 40 en el que las condiciones operativas en (a) y (d) son tales que la relación entre el volumen de líquido y el volumen de vapor en cada una de dichas primera y segunda zonas de reacción es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10; y
- 45 en el que el catalizador de alquilación en cada una de dichas primera y segunda zonas de reacción de alquilación incluye un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49, MCM-56 y sus mezclas y dicho catalizador de transalquilación en dicha zona de reacción de transalquilación incluye un tamiz molecular seleccionado independientemente del grupo que consiste en MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49, MCM-56, zeolita Beta, zeolita Y, Y Ultra estable (USY), Y desaluminizada (Deal Y), mordenita, TEA-mordenita, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-5, ZSM-18 y ZSM-20, y mezclas de los mismos.

En otra realización adicional, la invención proporciona un procedimiento para producir sec-butilbenceno a partir de una alimentación que comprende benceno, 1-buteno y/o 2-buteno y butano en un sistema de reacción de múltiples etapas, comprendiendo dicho sistema de reacción al menos una primera y una segunda zonas de reacción de alquilación conectadas en serie que contienen cada una un catalizador de alquilación y al menos una zona de transalquilación que comprende un catalizador de transalquilación, comprendiendo el procedimiento:

5 (a) operar dicha primera zona de reacción de alquilación en condiciones efectivas para provocar la alquilación de dicho benceno por dicho 1-buteno y/o 2-buteno, siendo dichas condiciones tales que parte de dicho benceno está en la fase de vapor y parte está en la fase líquida;

10 (b) retirar de dicha primera zona de reacción de alquilación un efluente que comprende dicho sec-butilbenceno, benceno sin reaccionar, cualquier 1-buteno y/o 2-buteno sin reaccionar, polibutilbenceno y dicho butano;

(c) sin retirar dicho butano de dicho efluente, suministrar dicho efluente a dicha segunda zona de reacción de alquilación; y

15 (d) operar dicha segunda zona de reacción de alquilación en condiciones efectivas para provocar la alquilación de dicho benceno por dicho 1-buteno y/o 2-buteno, siendo dichas condiciones tales que parte de dicho benceno está en la fase de vapor y parte está en la fase líquida;

(e) separar dicho polibutilbenceno de dicho efluente de dicha segunda zona de reacción de alquilación, y

(f) poner en contacto al menos una porción de dicho polibutilbenceno con benceno adicional en presencia de un catalizador de transalquilación bajo condiciones de transalquilación en dicho sistema de transalquilación, para formar sec-butilbenceno adicional,

20 en el que las condiciones de operación en (a) y (d) son tales que la relación del volumen de líquido con respecto al volumen de vapor en cada una de dichas primera y segunda zonas de reacción es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10; y

en el que el catalizador de alquilación en cada una de dichas primera y segunda zonas de reacción de alquilación incluye un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2,

25 MCM-36, MCM-49, MCM-56 y sus mezclas y dicho catalizador de transalquilación en dicha zona de transalquilación incluye un tamiz molecular seleccionado independientemente del grupo que consiste en MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49, MCM-56, zeolita Beta, zeolita Y, Y Ultra estable (USY), Y desaluminizada (Deal Y), mordenita, TEA-mordenita, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-5, ZSM-18 y ZSM-20, y mezclas de los mismos.

Descripción de los dibujos

30 La Figura 1 es un diagrama de flujo de un procedimiento para producir etilbenceno de acuerdo con una realización de la invención.

Las Figuras 2 a 4 son gráficas que representan la relación en peso del producto de dietilbenceno (DEB) a etilbenceno (EB) contra la relación del volumen de líquido con respecto al volumen de vapor para el segundo, tercero y cuarto lechos de catalizador respectivamente en el procedimiento de planta piloto para alquilación de benceno con una alimentación mixta de etileno y etano descritos en el Ejemplo.

Descripción detallada de las realizaciones

La presente invención proporciona un procedimiento en fase mixta para producir compuestos alquilaromáticos a partir de una materia prima de alqueno diluido, en el que la materia prima también incluye un alcano y típicamente otras impurezas. Aunque el procedimiento se dirige particularmente a la producción de etilbenceno a partir de etileno diluido, es igualmente aplicable a la producción de otros compuestos alquilaromáticos C₂-C₆, tales como cumeno y sec-butilbenceno, así como alquilaromáticos C₆₊, tales como alquilbencenos lineales C₈-C₁₆. Cuando la materia prima es etileno diluido, las impurezas presentes normalmente incluirán etano, metano y/o hidrógeno.

El procedimiento implica hacer reaccionar un compuesto aromático alquillable con la materia prima de alqueno diluido en un sistema de reacción de etapas múltiples que comprende al menos una primera y una segunda, y normalmente al menos tres zonas de reacción de alquilación conectadas en serie que contienen cada una un catalizador de alquilación y que se localizan típicamente en un único recipiente de reacción. Cada zona de reacción de alquilación se hace funcionar en condiciones efectivas no sólo para provocar la alquilación del compuesto aromático con el alqueno en presencia del catalizador de alquilación, sino también para dar lugar a que el compuesto aromático esté parcialmente en fase de vapor y parcialmente en fase líquida. Más particularmente, como se explicará con más detalle a continuación, se controlan las condiciones operativas en cada zona de reacción de tal

manera que la relación del volumen de líquido con respecto al volumen de vapor en cada zona de reacción es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10, por ejemplo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, tal como de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,0, por ejemplo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1. Al determinar la relación de volumen de líquido con respecto al vapor en una zona de reacción dada, el volumen total de todos los reactivos en la fase líquida en la zona de reacción (por ejemplo, benceno líquido y cualquier etileno y/o etano disueltos) se divide por el volumen total de todos los reactivos en la fase de vapor en la zona de reacción (por ejemplo, etileno, etano y benceno en fase de vapor).

El efluente de cada zona de reacción de alquilación comprende el compuesto alquilaramático deseado, compuesto aromático alquilable sin reaccionar, cualquier alqueno sin reaccionar (se espera que la conversión de alqueno total sea de 98-99,99%) y la impureza de alcano. Cada efluente de la zona de reacción de alquilación, excepto el de la zona de reacción de alquilación final, se pasa después a la zona de reacción de alquilación subsiguiente, donde se añade materia prima de alqueno diluido adicional para reacción con el compuesto aromático que no ha reaccionado. Sin embargo, a diferencia del procedimiento descrito en la patente estadounidense No. 6.995.295, el efluente de cada zona de reacción de alquilación se pasa directamente a la zona de reacción subsiguiente sin eliminación previa del alcano u otros diluyentes del efluente eliminando así la necesidad de algún equipo costoso.

Además, y corriente arriba de las zonas de reacción de alquilación conectadas en serie, el sistema de reacción puede incluir también un lecho de protección reactivo apto para derivación, que normalmente se encuentra en un reactor previo separado del resto de la zona de reacción de alquilación, pero es parte del sistema de reacción. El lecho de protección reactivo también está cargado con un catalizador de alquilación, que puede ser el mismo o diferente del catalizador usado en el sistema de reacción multietapa conectado en serie, y se mantiene bajo condiciones ambientales o hasta condiciones de alquilación. El compuesto aromático alquilable y al menos una porción de la materia prima de alqueno diluido se hacen pasar a través del lecho de protección reactivo antes de la entrada en la primera zona de las zonas de reacción de alquilación conectadas en serie. El lecho de protección reactivo no sólo sirve para efectuar la reacción de alquilación deseada, sino que también se usa para eliminar cualquier impureza reactiva en la alimentación, tales como compuestos de nitrógeno, que de otro modo podrían envenenar el resto del catalizador de alquilación. Por lo tanto, el catalizador en el lecho de protección está sujeto a una regeneración y/o sustitución más frecuente que el resto del catalizador de alquilación y por lo tanto el lecho de protección está normalmente provisto de un circuito de derivación de modo que las materias primas de alquilación se pueden alimentar directamente a las zonas de reacción de alquilación conectadas en serie cuando el lecho protector está fuera de servicio. El lecho de protección reactivo puede funcionar en toda la fase líquida o en fase mixta en la operación de flujo ascendente o de flujo descendente en la misma corriente.

El sistema de reacción de múltiples etapas, conectado en serie, utilizado en el procedimiento de la invención, se opera normalmente para conseguir una conversión esencialmente completa del alqueno en la materia prima de alqueno diluido. Sin embargo, para algunas aplicaciones, puede ser deseable operar a una conversión de alqueno inferior al 100% y emplear un reactor de acabado separado corriente abajo del sistema de reacción de etapas múltiples conectado en serie. El reactor de acabado también contendría catalizador de alquilación, que podría ser el mismo o diferente del catalizador usado en el sistema de reacción en múltiples etapas conectado en serie y podría funcionar bajo condiciones de alquilación en fase de vapor, fase líquida o fase mixta.

En una realización de la invención, el sistema de reacción multietapa conectado en serie usado en el procedimiento de la invención es altamente selectivo para el producto monoalquilado deseado, tal como etilbenceno, pero normalmente produce al menos algunas especies polialquiladas, tales como dietilbenceno. Así, el efluente de la etapa de alquilación final comprende el producto monoalquilado deseado y la especie polialquilada junto con el alqueno sin reaccionar (si lo hay), el compuesto aromático alquilado sin reaccionar y el alcano. Este efluente se pasa a un esquema de separación en el que el alcano, el alqueno sin reaccionar, el compuesto aromático alquilado sin reaccionar y el producto monoalquilado deseado se separan en serie.

En una realización de la invención, el sistema de reacción de múltiples etapas incluye además al menos una zona de transalquilación que tiene un catalizador de transalquilación. La especie polialquilada restante se alimenta a la zona de transalquilación, que puede estar o no separada de la zona de alquilación, donde se produce producto monoalquilado adicional haciendo reaccionar la especie polialquilada con compuesto aromático adicional en presencia del catalizador de transalquilación.

Reactivos

Los reactivos utilizados en el procedimiento de la invención incluyen un compuesto aromático alquilable y un agente alquilante de alqueno diluido.

El término "aromático" en referencia a los compuestos alquilables que son útiles en la presente invención debe entenderse de acuerdo con su alcance reconocido en la técnica que incluye compuestos mono- y polinucleares sustituidos y no sustituidos con alquilo. Los compuestos de carácter aromático que poseen un heteroátomo son también útiles siempre y cuando no actúen como venenos para el catalizador en las condiciones de reacción

seleccionadas.

Los compuestos aromáticos sustituidos que pueden estar alquilados en la presente memoria deben poseer al menos un átomo de hidrógeno unido directamente al núcleo aromático. Los anillos aromáticos pueden estar 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 preferido el benceno.

Generalmente, los grupos alquilo que pueden estar presentes como sustituyentes en el compuesto aromático contienen desde aproximadamente 1 hasta 22 átomos de carbono y usualmente desde aproximadamente 1 hasta 8 átomos de carbono, y lo más usual desde aproximadamente 1 hasta 4 átomos de carbono.

Los compuestos aromáticos adecuados sustituidos con alquilo incluyen tolueno, xileno, isopropilbenceno, propilbenceno normal, alfa-metilnaftaleno, etilbenceno, mesitileno, dureno, cimenos, butilbenceno, pseudocumeno, o-dietylbenzeno, m-diethylbenzeno, p-diethylbenzeno, isoamylbenceno, isoheptilbenceno, pentaethylbenzeno, pentametylbenzeno; 1,2,3,4-tetraethylbenzeno; 1,2,3,5-tetrametylbenzeno; 1,2,4-triethylbenzeno; 1,2,3-trimethylbenzeno, m-butyltolueno, p-butyltolueno; 3,5-diethyltolueno, o-ethyltolueno, p-ethyltolueno, m-propyltolueno; 4-etil-m-xileno; dimetilnaftalenos; etilnaftaleno; 2,3-dimetilantraceno; 9-etilantraceno; 2-metilantraceno; o-metilantraceno; 9,10-dimetilfenantreno; y 3-metil-fenantreno. También se pueden usar hidrocarburos alquilaromáticos de mayor peso molecular como materiales de partida e incluyen hidrocarburos aromáticos tales como los que se producen por la alquilación de hidrocarburos aromáticos con oligómeros de olefinas. Tales productos se denominan frecuentemente en la técnica como alquilatos e incluyen hexilbenceno, nonilbenceno, dodecilbenceno, pentadecilbenceno, hexiltolueno, noniltolueno, dodeciltolueno, pentadeciltolueno, etc. Muy a menudo el alquilato se obtiene como una fracción de alto punto de ebullición en la que el grupo alquilo unido al núcleo aromáticos varía en tamaño desde aproximadamente C₆ hasta aproximadamente C₁₂.

El reformado o corte de los mismos que contiene cantidades sustanciales de benceno, tolueno y/o xileno constituye una alimentación particularmente útil para el procedimiento de alquilación de esta invención.

El agente alquilante útil en el procedimiento de esta invención incluye una alimentación diluida de alqueno que contiene al menos un alcano y típicamente al menos un alcano que tiene el mismo número de átomos de carbono que el alqueno. Por ejemplo, cuando el alqueno es etileno, el alcano puede ser etano. Típicamente, la alimentación de alqueno diluida comprende al menos 20% en peso del alqueno, tal como desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 80% en peso, por ejemplo desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 80% en peso del alqueno. Se reconoce que las fuentes de alimentación pueden someterse a purificación (por ejemplo por destilación) antes de ser alimentadas al catalizador de alquilación. Una alimentación particularmente útil es la corriente de etileno diluida obtenida como un gas que se desprende de la unidad de craqueo catalítico fluido de una refinería de petróleo.

Preferiblemente, los reactivos en el procedimiento de la invención son benceno y etileno diluido y el producto de reacción deseado es etilbenceno.

Catalizadores de alquilación y transalquilación

Los catalizadores de alquilación utilizados en el procedimiento de la invención comprenden uno o más tamices moleculares seleccionados del grupo que consiste en MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49 y MCM-56. Los catalizadores de transalquilación utilizados en el procedimiento de la invención pueden comprender uno o más tamices moleculares seleccionados de ese grupo.

El MCM-22 y su uso para catalizar la síntesis de alquilaromáticos, incluyendo etilbenceno y cumeno, se describen en las atentos estadounidenses Nos. 4.992.606; 5.077.445; y 5.334.795. El PSH-3 se describe en la patente estadounidense No. 4.439.409. El SSZ-25 y su uso en la alquilación de aromáticos se describen en la patente estadounidense No. 5.149.894. El ERB-1 se describe en la patente europea No. 0293032. El ITQ-1 se describe en la patente estadounidense No. 6.077.498. El ITQ-2 se describe en la patente estadounidense No. 6.231.751. El MCM-36 se describe en las patentes estadounidenses Nos. 5.250.277 y 5.292.698. La patente estadounidense No. 5.258.565 describe la síntesis de alquilaromáticos, incluyendo etilbenceno y cumeno, utilizando un catalizador que comprende MCM-36. El MCM-49 se describe en la patente estadounidense No. 5.236.575. El uso de MCM-49 para catalizar la síntesis de alquilaromáticos, incluyendo etilbenceno y cumeno, se describe en las patentes estadounidenses Nos 5.493.065 y 5.371.310. El MCM-56 se describe en la patente estadounidense No. 5.362.697. El uso de MCM-56 para catalizar la síntesis de alquilaromáticos, incluyendo etilbenceno y cumeno, se describe en las patentes estadounidenses Nos. 5.557.024 y 5.453.554.

Se prefieren el MCM-22 y los tamices moleculares relacionados discutidos en el párrafo anterior, ya que estos materiales muestran actividad y selectividad mejoradas de alquilación en la fase líquida en comparación con la fase de vapor.

En otra realización de esta invención, los catalizadores de alquilación y los catalizadores de transalquilación pueden comprender uno o más tamices moleculares de poro medio que tienen un índice de restricción de 2-12 (tal como se define en la patente estadounidense No. 4.016.218), incluyendo ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM- 35 y ZSM- 8. El ZSM-5 se describe en detalle en las patentes estadounidenses Nos. 3.702.886 y Re. 29.948. ZSM-11 se describe en detalle en la patente estadounidense No. 3.709.979. ZSM-12 se describe en la patente estadounidense No. 3.832.449. ZSM-22 se describe en la patente estadounidense No. 4.556.477. ZSM-23 se describe en la patente estadounidense No. 4.076.842. ZSM-35 se describe en la patente estadounidense No. 4.016.245. ZSM-48 se describe más particularmente en la patente estadounidense No. 4.234.231.

En otra realización adicional de esta invención, los catalizadores de alquilación y los catalizadores de transalquilación pueden comprender uno o más tamices moleculares de poro grande que tienen un índice de restricción menor que 2. Los tamices moleculares de poros grandes adecuados incluyen zeolita Beta, zeolita Y, Y Ultra estable (USY), Y desaluminizada (Deal Y), mordenita, TEA-mordenita, ZSM-3 ZSM-4, ZSM-18, y ZSM-20. La zeolita ZSM-14 se describe en la patente estadounidense No. 3.923.636. La zeolita ZSM-20 se describe en la patente estadounidense No. 3.972.983. La zeolita Beta se describe en las patentes estadounidenses Nos. 3.308.069 y Re. 28.341. El tamiz molecular Y Ultra estable (USY) bajo en sodio se describe en las patentes estadounidenses Nos. 3.293.192 y 3.449.070. La zeolita Y desaluminizada (Deal Y) se puede preparar por el método encontrado en la patente estadounidense No. 3.442.795. La zeolita UHP-Y se describe en la patente estadounidense No. 4.401.556. La mordenita es un material de origen natural, pero también está 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 direccionamiento de tetraetilamonio). La TEA-mordenita se describe en las patentes estadounidenses Nos. 3.766.093 y 3.894.104.

Los tamices moleculares anteriores pueden usarse como el catalizador de alquilación o el catalizador de transalquilación en el procedimiento de la invención sin ningún aglutinante o matriz, es decir, en la denominada forma unida por si misma. Alternativamente, el tamiz molecular puede estar compuesto con otro material que sea resistente a las temperaturas y otras condiciones empleadas en la reacción de alquilación. Tales materiales incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas sintéticas o naturales así como materiales inorgánicos tales como arcillas y/u óxidos tales como alúmina, sílice, sílice-alúmina, dióxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de magnesio o mezclas de éstos y otros óxidos. Estos últimos pueden ser de origen natural o en forma de precipitados gelatinosos o geles, incluyendo mezclas de sílice y óxidos metálicos. También pueden incluirse arcillas con los aglutinantes de tipo óxido para modificar las propiedades mecánicas del catalizador o para ayudar en su fabricación. El uso de un material junto con el tamiz molecular, es decir, combinado con el mismo o presente durante su síntesis, que por sí mismo es catalíticamente activo, puede cambiar la conversión y/o la selectividad del catalizador. Los materiales inactivos sirven adecuadamente como diluyentes para controlar la cantidad de conversión de manera que los productos se pueden obtener económicamente y ordenadamente sin emplear otros medios para controlar la velocidad de reacción. Estos materiales pueden incorporarse en arcillas naturales, por ejemplo, bentonita y caolín, para mejorar la resistencia a la trituración del catalizador bajo condiciones comerciales de operación y funcionan como aglutinantes o matrices para el catalizador. Las proporciones relativas de tamiz molecular y matriz de óxido inorgánico varían ampliamente, con un contenido de tamiz que varía entre aproximadamente 1 hasta aproximadamente 90 por ciento en peso y más usualmente, particularmente, cuando el compuesto se prepara en forma de perlas, en el intervalo de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 80% en peso del compuesto.

En cualquiera de las realizaciones de esta invención, el catalizador de alquilación o catalizador de transalquilación usado en una etapa de una zona de reacción de alquilación o transalquilación de múltiples etapas conectada en serie puede ser igual o diferente del catalizador de alquilación o catalizador de transalquilación usado en otra etapa de dicha zona de reacción de alquilación o transalquilación. Además, los catalizadores de alquilación o catalizadores de transalquilación usados en una o más zonas de reacción pueden comprender un único tamiz molecular o una mezcla de tamices moleculares. El mismo catalizador se puede usar en la zona de reacción para la transalquilación o la zona de reacción para la alquilación del presente procedimiento. Preferiblemente, sin embargo, se eligen diferentes catalizadores para las dos zonas, de modo que se adapten a las reacciones particulares catalizadas en las mismas. Por ejemplo, en una realización, la zeolita Beta o MCM-22, ya sea en forma unida o no unida, se usa en el lecho de protección reactivo; MCM-22, MCM-36, MCM-49 o MCM-56 se usa en las zonas de reacción de alquilación multietapa conectadas en serie; y zeolita Beta, mordenita, TEA-mordenita, ZSM-4, zeolita Y, Y Ultra estable (USY), Y desaluminizada (Deal Y), ZSM-3, o ZSM-4 se usa en la zona de transalquilación. Alternativamente, también se pueden usar MCM-22, MCM-36, MCM-49 o MCM-56 en la zona de transalquilación. En tal realización, cualquier reactor de acabado podría incluir MCM-22 para la operación en fase líquida o ZSM-5 para operación en fase de vapor.

Condiciones de reacción

En el procedimiento de la invención, la reacción de alquilación en cada una de las zonas de reacción de alquilación conectadas en serie tiene lugar bajo condiciones mixtas de fase líquida y de vapor que se pueden mantener a lo largo de tales zonas, de tal manera que el compuesto aromático alquilable esté parcialmente en la fase de vapor y parcialmente en la fase líquida. Además, las condiciones de operación en cada zona de reacción de alquilación se

5 controlan de manera que la relación del volumen de líquido con respecto al volumen de vapor en cada zona de reacción es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10, por ejemplo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, tal como de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,0, por ejemplo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1. Manteniendo la relación del volumen de líquido con respecto al volumen de vapor a estos 10 niveles, se encuentra que la conversión de alqueno puede maximizarse sin separación entre etapas de la impureza de alcano, especialmente cuando el catalizador de alquilación es un tamiz molecular de la familia MCM-22.

A este respecto, debe apreciarse que la relación del volumen de líquido con respecto al volumen de vapor en un reactor de alquilación de fase mixta que emplea una alimentación de alqueno diluida es una función de muchas variables, incluyendo temperatura, presión, composición de alimentación del alqueno diluido, la proporción en peso de aromáticos con respecto al alqueno, y el número de puntos de inyección de alimentación entre etapas (distribución de alimentación entre las zonas de reacción). Cada una de estas variables debe ser entendida y 15 controlada con el fin de mantener la relación del volumen de líquido con respecto al volumen de vapor al nivel deseado.

20 Las condiciones particulares para llevar a cabo la alquilación en fase mixta del benceno con etileno para producir etilbenceno pueden incluir una temperatura de aproximadamente 150 a aproximadamente 270°C, una presión de aproximadamente 675 a aproximadamente 8.300 kPa; tal como una temperatura de aproximadamente 170 a 220°C y una presión de aproximadamente 1.500 a 4.000 kPa, una WHSV a base de etileno de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 h⁻¹, y una relación molar de benceno con respecto a etileno de aproximadamente 1 a hasta 10.

25 Las condiciones particulares para llevar a cabo la alquilación en fase mixta del benceno con propileno para producir cumeno pueden incluir una temperatura de aproximadamente 80 a aproximadamente 180°C, una presión de aproximadamente 675 a aproximadamente 4.000 kPa; tal como una temperatura de aproximadamente 100 a 160°C y una presión de aproximadamente 1.375 a 3.000 kPa, una WHSV a base de propileno de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 h⁻¹, y una relación molar de benceno con respecto a propileno de aproximadamente 1,0 a 10.

30 Las condiciones particulares para llevar a cabo la alquilación en fase mixta del benceno con 1-buteno y/o 2-buteno para producir sec-butilbenceno pueden incluir una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 250°C, una presión de aproximadamente 355 a aproximadamente 3.550 kPa, una WHSV a base de buteno de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 h⁻¹, y una relación molar de benceno con respecto a buteno de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 10,0.

35 Cuando el sistema de alquilación incluye un lecho de protección reactivo, éste puede operarse en condiciones de fase líquida o condiciones de fase de vapor o condiciones de fase líquida/vapor mezcladas, pero se opera preferiblemente en condiciones de fase líquida. En el caso de la producción de etilbenceno, el lecho protector funcionará preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 270°C y una presión entre aproximadamente 675 y aproximadamente 8.300 kPa. En el caso de la producción de cumeno, el 40 lecho protector funcionará preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 25 a 180°C y una presión de aproximadamente 675 a 4.000 kPa. En el caso de la producción de sec-butilbenceno, el lecho protector funcionará preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 50 a 250°C y una presión de aproximadamente 445 a 3.550 kPa.

45 La reacción de transalquilación también puede tener lugar en condiciones de fase líquida o condiciones de fase de vapor o condiciones de fase mixta líquido/vapor, pero preferiblemente tiene lugar en condiciones de fase líquida. Las condiciones particulares para llevar a cabo la transalquilación en fase líquida del benceno con polietilbencenos pueden incluir una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 260°C, una presión de 7.000 kPa o menos, una WHSV basada en el peso de la alimentación líquida total a la zona de reacción de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 h⁻¹ y una relación molar de benceno a polietilbenceno de aproximadamente 1,0 a 50. Las condiciones particulares para llevar a cabo la transalquilación en fase líquida de benceno con polipropilbencenos pueden incluir una temperatura de aproximadamente 150°C a 300°C, una presión de 5.500 kPa o menos, una WHSV basada en el peso de la alimentación líquida total a la zona de reacción de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20,0 h⁻¹ y una relación molar de benceno a polipropilbenceno de aproximadamente 1,0 a 10,0. Las condiciones particulares para llevar a cabo la transalquilación en fase líquida del benceno con polibutilbencenos pueden incluir una temperatura de 100 a 300°C, una presión de 1.000 a 7.000 kPa, una velocidad espacial horaria por peso de 1 a 50 h⁻¹ sobre la alimentación total, y una relación en peso de benceno a polibutilbenceno de aproximadamente 1,0 a 50. Las condiciones particulares para llevar a cabo la transalquilación en fase líquida del benceno con polisobutilbencenos pueden incluir una temperatura de 100 a 300°C, una presión de 1.000 a 7.000 kPa, una velocidad espacial horaria por peso de 1 a 50 h⁻¹ sobre la alimentación total, y una relación en peso de benceno a polisobutilbenceno de aproximadamente 1,0 a 50.

En la Figura 1 se muestra una realización del procedimiento de la invención, en la que el compuesto aromático alquilable es benceno y el agente alquilante es una corriente de etileno diluida.

Haciendo referencia ahora a la Figura 1, se hace pasar una alimentación 11 de benceno a una columna 12 de secado, en la que el contenido de agua del benceno se reduce preferiblemente por debajo de 20 ppm. A partir de la columna 12 de secado, se pasa el benceno a un depósito 14 por medio de tratantes 13 que sirven para eliminar los venenos catalíticos, particularmente las especies orgánicas que contienen nitrógeno y azufre del benceno. Desde el depósito 14, se bombea el benceno a un intercambiador 15 de calor, donde el benceno se calienta indirectamente mediante vapor a alta presión, antes de ser alimentado a un lecho 16 protector reactivo y al transalquilador 31.

El lecho 16 de protección reactivo también recibe una alimentación de etileno 17 diluida procedente de un compresor 18, de tal manera que el benceno y el etileno diluido pasan al mismo tiempo hacia abajo a través de un lecho catalítico de alquilación en el lecho de protección reactivo. Alternativamente, el flujo puede ser en la misma corriente en sentido ascendente. El lecho 16 de protección reactivo opera típicamente en o cerca de la conversión de etileno al 100% pero puede operar con niveles de conversión más bajos (alternativamente, no se puede introducir etileno al lecho de protección reactivo) de manera que el efluente 19 del lecho de protección reactivo está compuestos de etilbencenos, benceno sin reaccionar e impurezas ligeras no reactivas (principalmente etano) a partir de la alimentación de etileno diluida. El efluente 19 del lecho de protección reactivo se pasa luego al lecho superior en un reactor 21 principal de alquilación, que incluye una pluralidad de lechos 22 catalíticos conectados en serie, espaciados verticalmente. Cada lecho 22 catalítico también recibe la alimentación 17 de etileno diluido de manera que el etileno y el efluente 19 del lecho de protección reactivo que contiene benceno procedente del lecho 16 de protección o del lecho 22 previo pasa al mismo tiempo hacia abajo a través del lecho 22 de catalizador. De nuevo, cada lecho 22 catalítico del reactor 21 principal de alquilación se opera típicamente en o cerca del 100% de conversión. Alternativamente o adicionalmente, el primer lecho o lechos de entrada del reactor 21 principal de alquilación puede operar a menos del 100% de conversión de etileno mientras que la conversión total es de, o cerca del 100% (por ejemplo, 97-100%).

El efluente de cada lecho 22 catalítico, excepto el lecho catalizador inferior, del reactor 21 principal de alquilación, se hace pasar directamente al siguiente lecho adyacente sin ninguna separación de alcanos entre etapas. El efluente 23 de lecho catalítico inferior 23 que contiene el producto de etilbenceno deseado, así como benceno sin reaccionar y pequeñas cantidades de bencenos polietilados y etano, se alimenta inicialmente a un fraccionador 25 previo donde se retira el etano como sobrecarga y se pasa a un depurador 26 donde cualquier bencenoretenido en el etano se adsorbe, por ejemplo, en los bencenos polietilados producidos en el procedimiento, tales como la corriente 33 de PEB. La fracción del fondo del fraccionador 25 previo se pasa a una columna 27 de benceno en la que el benceno sin reaccionar se elimina como corriente 27a de sobrecarga y se recicla al depósito 14. La fracción del fondo de la torre de benceno se pasa a una columna 28 de etilbenceno donde el etilbenceno deseado se recupera como corriente de sobrecarga 28a y la corriente 28b de la fracción del fondo se pasa a una columna 29 de PEB. Los bencenos polietilados, principalmente dietilbenceno, se eliminan en la columna 29 de PEB y al menos una parte de la corriente 33 de PEB pasa a través del depurador 26 antes de ser alimentada como alimentación 34 de PEB a un transalquilador 31. El transalquilador 31 también recibe un suministro de benceno desde el depósito 14 y se hace funcionar bajo condiciones tales que 20-80% de los bencenos polietilados se convierten en etilbenceno. El efluente 32 del transalquilador se combina con el efluente 23 del reactor 21 principal de alquilación a medida que pasa al fraccionador 25 previo y después a la columna 27 de benceno, a la columna 28 de etilbenceno y a la columna 29 de PEB.

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

Ejemplo

La alquilación de benceno con una alimentación que comprende 65% en moles de etileno y 35% en moles de etano se ensayó en un reactor de planta piloto adiabático que comprende 4 lechos catalíticos espaciados verticalmente, conteniendo cada uno 0,45 kg de un catalizador MCM-49 (80% en peso de MCM-49/20% en peso de alúmina) y estando cada uno de los tres lechos catalíticos inferiores situado por debajo de una capa de arena de 15,2 cm (6 pulgadas) de espesor. Se proporcionaron bobinas de enfriamiento de agua después del segundo y el tercer lecho catalítico.

El etileno empleado era etileno calidad química (99,0% en peso de pureza) suministrado por Air Liquide, mientras que el etano (99,0% en peso de pureza) fue suministrado por Air Liquide. El benceno (pureza superior al 99,99% en peso) se obtuvo directamente de la planta química en Baytown de ExxonMobil. Cada una de las alimentaciones a la unidad de la planta piloto se hizo pasar inicialmente a través de un secador de tamiz molecular para eliminar el agua y cualquier impureza básica.

Se alimentó todo el benceno a la parte superior del lecho catalítico a una velocidad de 11,191 kg/h (24,762 lb/h), mientras que se suministró la alimentación mixta de etileno/etano a cada uno de los lechos catalíticos a una velocidad de 0,087 m³/h (3,059 SCFH, pies cúbicos estándar por hora), de tal manera que la WHSV de etileno fue 1

h^{-1} y la relación molar total de benceno a etileno sobre los 4 lechos catalíticos fue de 2,9:1. El producto de cada lecho catalítico se conectó en cascada, sin eliminación de etano entre etapas, al siguiente lecho adyacente.

- 5 La temperatura y la presión del reactor fueron 190°C y 2514 kPa (350 psig) y se variaron las condiciones en el reactor para ajustar la relación del volumen de líquido al volumen de vapor en cada lecho. Por ejemplo, un aumento de la temperatura o una disminución de la presión provoca una disminución de la relación entre el volumen de líquido y el volumen de vapor. Por el contrario, un aumento en la relación molar de etileno a etano o un aumento en la relación molar de benceno a etileno provoca un aumento en la relación del volumen de líquido al volumen de vapor. Las muestras del producto que sale de cada lecho catalítico se analizaron por cromatografía de gases y se midió la relación en peso de dietilbenceno (DEB) a etilbenceno (EB) en cada corriente de producto. Los resultados 10 se muestran en las Figuras 2 a 4, a partir de las cuales se observará que la relación en peso de DEB a EB en el producto de cada lecho catalítico disminuye rápidamente a medida que la relación del volumen de líquido al volumen de vapor (medido en las condiciones reales del reactor y denominada como relación real de volumen) en el lecho aumenta por encima de 0,1, pero la velocidad de disminución se hace menos pronunciada a medida que la relación del volumen de líquido al volumen de vapor se aproxima a 0,5.
- 15 Cuando se enumeran aquí límites numéricos inferiores y límites numéricos superiores, se contemplan intervalos desde cualquier límite inferior a cualquier límite superior.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un compuesto alquilaromático en un sistema de reacción de múltiples etapas que comprende al menos una primera y una segunda zonas de reacción de alquilación conectadas en serie que contienen cada una un catalizador de alquilación, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- 5 (a) introducir una primera alimentación que comprende un compuesto aromático alquilable y una segunda alimentación que comprende un alqueno y uno o más alcanos en dicha primera zona de reacción;
- 10 (b) operar dicha primera zona de reacción en condiciones efectivas para causar la alquilación de dicho compuesto aromático alquilable por dicho alqueno, siendo dichas condiciones tales que parte de dicho compuesto aromático alquilable esté en la fase de vapor y parte esté en la fase líquida;
- 15 (c) retirar de dicha primera zona de reacción un efluente que comprende dicho compuesto alquilaromático, compuesto aromático alquilable sin reaccionar, cualquier alqueno sin reaccionar y dicho alcano; y
- 20 (d) sin eliminar dicho alcano de dicho efluente, suministrar dicho efluente y dicho alqueno a la segunda zona de reacción; y
- 25 (e) operar dicha segunda zona de reacción en condiciones efectivas para provocar la alquilación de dicho compuesto aromático alquilable por dicho alqueno, siendo dichas condiciones tales que parte de dicho compuesto aromático alquilable esté en la fase de vapor y parte esté en la fase líquida;
- 30 en el que las condiciones de operación en (b) y (e) son tales que la relación del volumen de líquido con respecto al volumen de vapor en cada una de dichas primera y segunda zonas de reacción es de 0,5 a 10 y en el que dichos primero y segundo catalizadores de alquilación incluyen un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49, MCM-56 y mezclas de los mismos.
- 35 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las condiciones operativas en las etapas (b) y (e) son tales que la relación del volumen de líquido al volumen de vapor en cada una de dichas primera y segunda zonas de reacción es de 0,5 a 5.
- 40 3. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que dicha segunda alimentación comprende al menos 20% en peso de dicho alqueno o 20 a 80% en peso de dicho alqueno.
- 45 4. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que dicho alcano en dicha segunda alimentación tiene el mismo número, o menor, de átomos de carbono que dicho alqueno.
- 50 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho compuesto aromático alquilable incluye benceno, dicho alqueno se selecciona entre etileno, propileno, 1-buteno y 2-buteno, y dicho compuesto alquilaromático se selecciona entre etilbenceno, cumeno y sec-butilbenceno.
- 55 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que dicho compuesto alquilaromático es etilbenceno, dichas condiciones en la etapa (b) incluyen una temperatura de 120 a 270°C y una presión de 675 a 8.300 kPa.
- 60 7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que dicho compuesto alquilaromático es cumeno, dichas condiciones en la etapa (b) incluyen una temperatura de 80 a 180°C y una presión de 675 a 4.000 kPa.
- 65 8. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que dicho compuesto alquilaromático es sec-butilbenceno, dichas condiciones en la etapa (b) incluyen una temperatura de 50 a 250°C y una presión de 355 a 3.550 kPa.
- 70 9. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que dichos primero y segundo catalizadores de alquilación incluyen un tamiz molecular que tiene un índice de constricción de 2 a 12.
- 75 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que dichos primero y segundo catalizadores de alquilación incluyen un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, y mezclas de los mismos.
- 80 11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dichos primero y segundo catalizadores de alquilación incluyen un tamiz molecular que tiene un índice de constricción de menos de 2.
- 85 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que dichos primero y segundo catalizadores de alquilación incluyen un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en zeolita Beta, faujasita, zeolita Y, Y Ultra estable (USY), Y desaluminizada (Deal Y), mordenita, TEA- Mordenita, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20, y mezclas de los mismos.

13. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente y que comprende además las etapas de:

(f) separar dichos compuestos aromáticos polialquilados de dicho efluente de dicha segunda zona de reacción de alquilación, y

5 (g) poner en contacto al menos una porción de dichos compuestos aromáticos polialquilados con dicho compuesto aromático alquilable adicional en presencia de un catalizador de transalquilación en condiciones de transalquilación, para formar un compuesto monoalquilaromático adicional.

10 14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes y que comprende además la etapa de poner en contacto dicha alimentación con un catalizador de alquilación en un reactor previo separado apto para derivación, y corriente arriba, de dicho sistema de reacción de etapas múltiples conectado en serie.

15 15. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente y que comprende además la etapa de poner en contacto el compuesto aromático alquilable sin reaccionar y el alqueno sin reaccionar de dicho sistema de reacción de múltiples etapas en condiciones de alquilación con un catalizador de alquilación en un reactor de acabado separado, y corriente abajo, de dicho sistema de reacción de múltiples etapas.

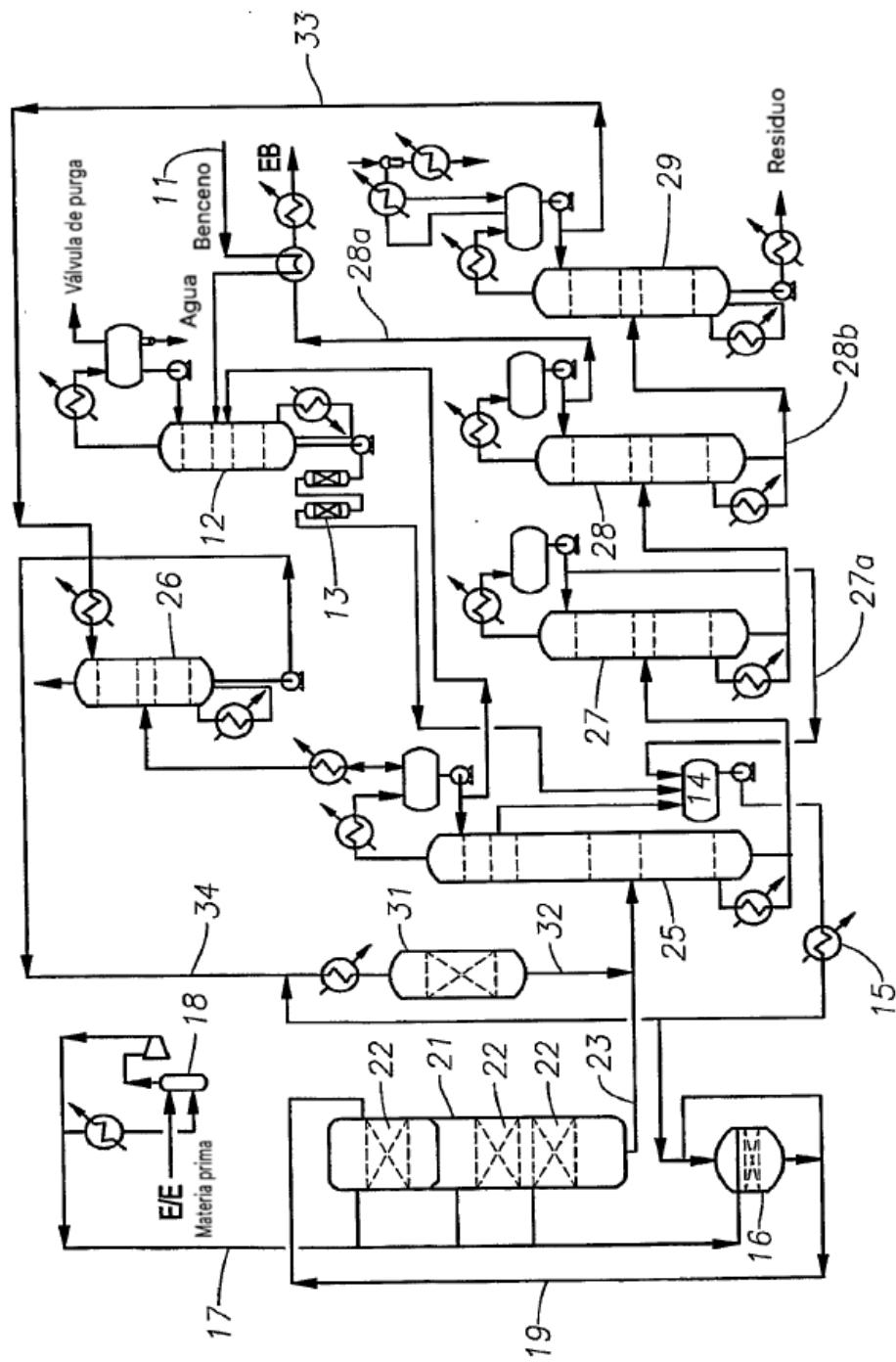


Fig. 1

Fig. 2

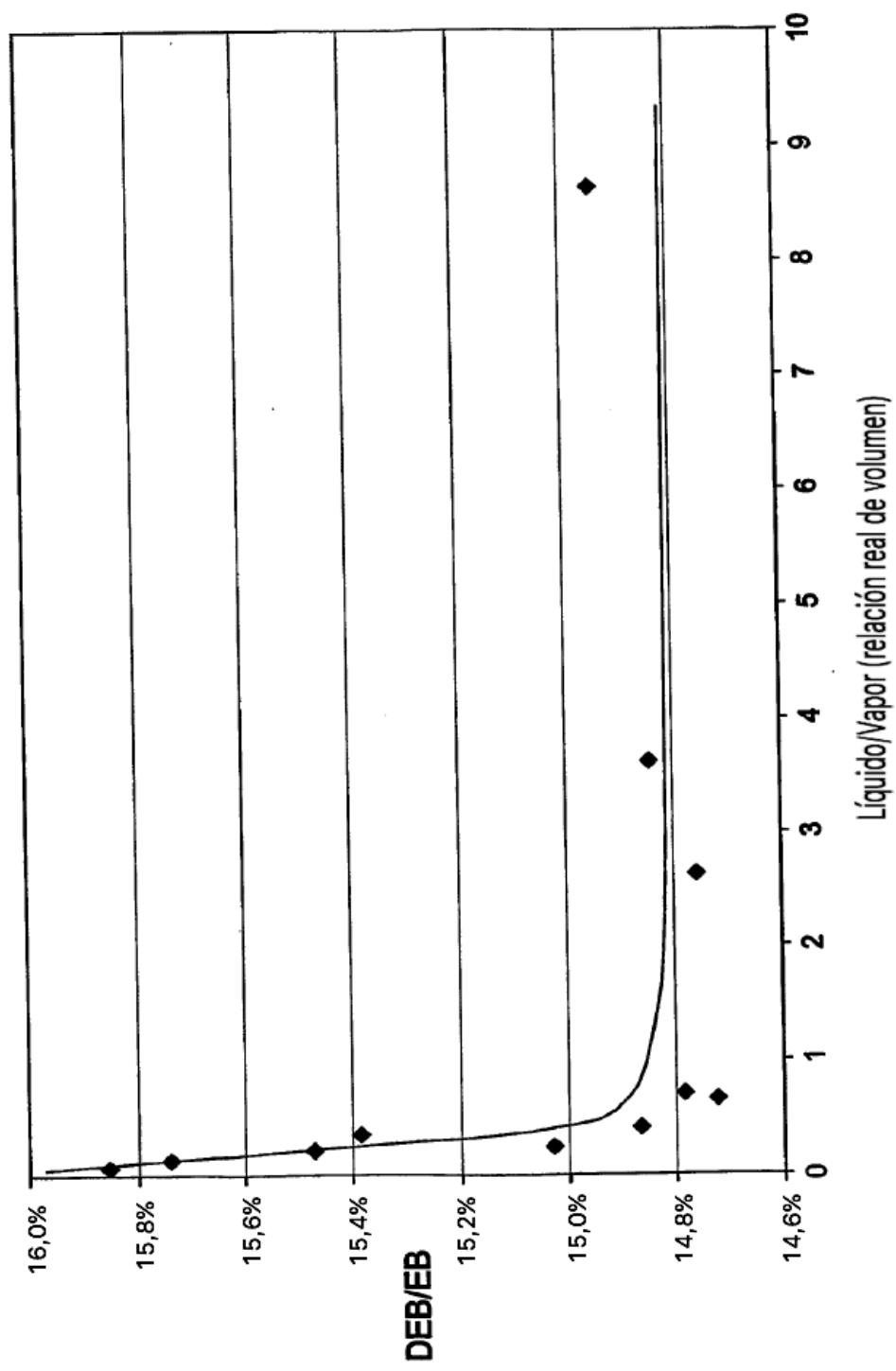


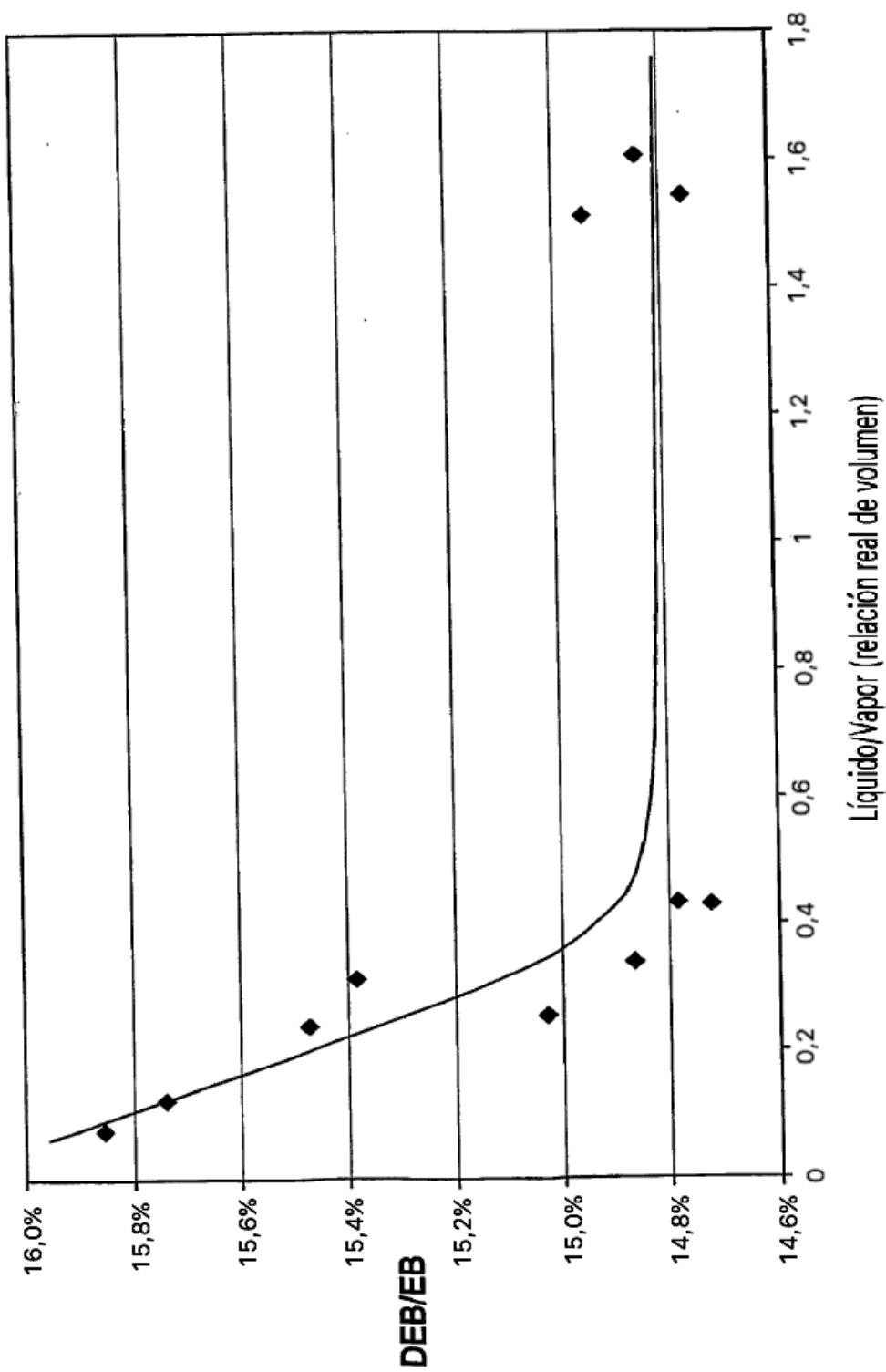
Fig. 3

Fig. 4