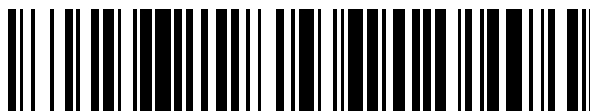


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 981**

51 Int. Cl.:

C07C 2/66 (2006.01)

C07C 15/085 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2015 PCT/US2015/055690**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.04.2017 WO17065771**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2015 E 15785027 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3362424**

54 Título: **Producción de compuestos alquilaromáticos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.07.2020

73 Titular/es:
BADGER LICENSING LLC (100.0%)
One Financial Center
Boston, MA 02111, US

72 Inventor/es:
OLEKSY, SLAWOMIR

74 Agente/Representante:
PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 774 981 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 compuestos alquilaromáticos

5 **Campo**

Esta invención se refiere a la producción de compuestos alquilaromáticos, particularmente etilbenceno (EB) y cumeno.

10 **Antecedentes**

Los compuestos alquilaromáticos, como etilbenceno y cumeno, son intermedios importantes en las industrias química y de polímeros. Por ejemplo, el etilbenceno es un producto químico utilizado principalmente para la producción de estireno, mientras que la mayoría de los cumenos fabricados en el mundo hoy en día se utilizan para la producción de fenol. La demanda tanto de etilbenceno como de cumeno está aumentando.

Los compuestos alquilaromáticos se producen típicamente alquilando un compuesto aromático, normalmente benceno, con un agente alquilante, típicamente una olefina, como etileno o propileno, en condiciones de fase líquida o mezcla de fase gas-líquido en presencia de un catalizador ácido, particularmente un catalizador de zeolita. Cada uno de US 2002/0016520A1 y US 4.324.941 describe los procesos para la alquilación de benceno con propileno para producir cumeno. Además del compuesto aromático monoalquilado deseado, el proceso produce compuestos aromáticos dialquilados, algunos compuestos trialquilados y otros subproductos pesados, por lo que es convencional transalquilar las especies polialquiladas con benceno para aumentar el rendimiento del producto monoalquilado deseado. El efluente de la reacción de transalquilación se alimenta entonces, junto con el producto de reacción de alquilación, a una o más columnas de benceno, para recuperar benceno sin reaccionar, luego a una o más columnas alquilaromáticas, para recuperar el producto alquilaromático deseado. El benceno sin reaccionar se recicla al alquilador y/o transalquilador, normalmente después de retirar agua y ligeros (hidrocarburos C₄-) en la sección superior de la columna de benceno o en una columna de ligeros de benceno corriente abajo que también puede recibir benceno de reposición a la planta y el destilado de vapor de la columna(s) de benceno. Los fondos de la columna(s) alquilaromática típicamente se destilan adicionalmente en una o más columnas aromáticas polialquiladas para recuperar la mayor parte del componente aromático dialquilado y parte del componente aromático trialquilado que se envía al transalquilador para la reacción con benceno para recuperar el compuesto monoalquilaromático adicional. El resto del componente aromático trialquilado y esencialmente todos los compuestos más pesados se descargan típicamente en el fondo de la columna aromática polialquilada como residuo. A veces se realiza una purga aromática en la parte superior de la columna aromática polialquilada para eliminar los subproductos de menor peso molecular (como butilbencenos y cimenos en el caso de la producción de cumeno, o etil-toluenos y propilbencenos en el caso de la producción de EB) producidos en el alquilador debido a la presencia de impurezas reactivas en la alimentación de olefinas y tolueno en la alimentación de benceno.

En muchas plantas alquilaromáticas existentes, particularmente plantas de cumeno, se incluye una purga no aromática, así como la purga aromática. La purga no aromática se puede utilizar para eliminar impurezas no aromáticas C₅, C₆ y/o C₇ introducidas en el sistema con la materia prima de benceno y cualquier compuesto no aromático preparado en las zonas de reacción de alquilación y/o transalquilación. De otro modo los no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇ pueden acumularse en el circuito de reciclaje de benceno, aumentando el coste del equipo y el uso de energía. Adicionalmente, los no aromáticos que no se purgan pueden terminar en el producto alquilaromático final, donde su concentración debe controlarse según las especificaciones establecidas por el procesamiento del producto corriente abajo. La corriente de purga de no aromáticos representa típicamente una pérdida de rendimiento de aproximadamente 0,5 % en peso, puede contener hasta 90 % en peso de benceno y generalmente se elimina como un destilado líquido en la parte superior de la columna de benceno o cuando está presente, desde la parte superior de la columna de ligeros de benceno. Luego, la purga normalmente se quema como combustible o se vende a una refinería a un precio muy reducido en comparación con el valor del benceno contenido.

Según la presente invención, ahora se ha encontrado que la pérdida de rendimiento asociada con la purga no aromática en un proceso de alquilación aromática puede reducirse significativamente alquilando el benceno en la purga no aromática en una segunda zona de reacción de alquilación, separada de la zona de reacción de alquilación principal, para producir productos monoalquilados y polialquilados adicionales. Después de la separación de los no aromáticos y el benceno sin reaccionar, el producto monoalquilado se puede usar para complementar el producto obtenido en la zona de reacción de alquilación principal, mientras que los productos polialquilados pueden convertirse en productos monoalquilados en la zona de reacción de transalquilación junto con los bencenos polialquilados producidos en la zona de reacción de alquilación principal.

60 **Sumario**

En un aspecto, la invención se refiere a un método para producir un producto aromático monoalquilado, comprendiendo el método:

(a) poner en contacto benceno y un agente alquilante con un catalizador de alquilación en una primera zona de

reacción de alquilación en condiciones de alquilación para producir un primer efluente de alquilación que comprende el producto aromático monoalquilado, producto aromático polialquilado, benceno sin reaccionar y compuestos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇;

(b) eliminar una corriente de purga que contiene compuestos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇ y benceno sin reaccionar del primer efluente de alquilación;

(c) poner en contacto al menos parte de la corriente de purga con un agente alquilante en una segunda zona de reacción de alquilación en presencia de un catalizador de alquilación en condiciones de alquilación para producir un segundo efluente de alquilación que comprende un producto aromático monoalquilado, producto aromático polialquilado y compuestos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇;

(d) recuperar el producto aromático monoalquilado del primer y segundo efluentes de alquilación; y

(e) purgar al menos parte de los compuestos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇ en el segundo efluente de alquilación.

Descripción detallada de las realizaciones

Figura 1 es un diagrama esquemático de la etapa de purga no aromática empleada en un proceso de cumeno convencional.

Figura 2 es un diagrama esquemático de la etapa de purga no aromática empleada en un proceso de cumeno según una realización de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones

Como se usa en este documento, el término compuesto "C_n" en donde n es un número entero positivo, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, significa un compuesto que tiene n número de átomos de carbono por molécula. El término compuesto "C_n+" en donde n es un número entero positivo, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, como se usa en este documento, significa un compuesto que tiene al menos n número de átomos de carbono por molécula. El término compuesto "C_n-" en donde n es un número entero positivo, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, como se usa en este documento, significa un compuesto que no tiene más de n número de átomo(s) de carbono por molécula.

En este documento se describe un proceso para producir productos aromáticos monoalquilados, particularmente EB y cumeno, mediante la alquilación de benceno con un agente alquilante en presencia de un primer catalizador de alquilación en una primera o principal zona de reacción de alquilación. Además del benceno sin reaccionar y el producto aromático monoalquilado deseado, el efluente de la zona de reacción de alquilación principal comprende varios compuestos alquilaromáticos más pesados, particularmente bencenos polialquilados, como compuestos di- y tri-alquilados, así como ciertas impurezas no aromáticas C₅, C₆ y/o C₇ introducidas en el sistema con la materia prima de benceno y cualquier compuesto no aromático preparado en la zona de reacción de alquilación principal y/o zona de reacción de transalquilación. Debido a la dificultad de separar estos componentes no aromáticos del benceno, tienden a acumularse en las líneas de reciclaje utilizadas para devolver el benceno sin reaccionar a la primera zona de reacción de alquilación. Por tanto, una o más corrientes de purga no aromáticas se eliminan del primer efluente de la reacción de alquilación y se queman típicamente como combustible o se venden a una refinería a un precio muy reducido. Sin embargo, tal como se analizará con más detalle a continuación, en el presente proceso, la corriente(s) de purga no aromática se alimenta a una segunda zona de reacción de alquilación donde se pone en contacto con un agente alquilante en presencia de un segundo catalizador de alquilación. De esta forma, al menos parte del benceno en la purga no aromática se puede convertir en productos útiles, maximizando así la utilización de la materia prima de benceno.

Materias primas

En el presente proceso puede usarse cualquier materia prima de benceno disponible comercialmente clasificada como adecuada para alquilación. Típicamente, tales materias primas pueden contener hasta 3000 ppm en peso de componentes no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇, tales como, pero no limitados a, ciclohexano, n-pentano, metilpentanos, metilciclohexano, dimetilbutanos, ciclohexano, n-heptano, metilciclohexano, metilhexanos, dimetilpentanos, 1,1-dimetilciclohexano y etilciclohexano.

El presente proceso puede encontrar utilidad con una amplia gama de agentes alquilantes, pero tiene una ventaja particular con agentes alquilantes C₂ y C₃. Los agentes alquilantes adecuados son olefinas y alcoholes, que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. En algunas realizaciones, el agente alquilante es un agente alquilante C₂, como etileno o un agente alquilante C₃, como propileno y/o isopropanol. Preferentemente, el agente alquilante comprende propileno y/o isopropanol.

Reacción de alquilación principal

La reacción de alquilación principal puede realizarse por lotes o de forma continua en cualquier configuración de reactor conocida. Por ejemplo, la reacción puede realizarse en uno o más reactores de lecho fijo o móvil. Se prefiere la operación en lecho fijo, típicamente con la zona de reacción de alquilación comprendiendo uno o una pluralidad de lechos de catalizador de alquilación conectados en serie.

Las condiciones de reacción utilizadas para realizar la reacción de alquilación principal dependerán del agente alquilante particular empleado, pero las condiciones adecuadas están dentro del ámbito de cualquier persona con habilidad ordinaria en la materia. Por ejemplo, la alquilación de benceno con etileno para producir etilbenceno se realiza típicamente a una temperatura de aproximadamente 120 °C a 300 °C, preferentemente, una temperatura de aproximadamente 150 °C a 260 °C, una presión de 500 a 8300 kPa-a, preferentemente, una presión de 1500 a 4500 kPa-a, de modo que al menos parte de la mezcla de reacción se mantenga en la fase líquida durante el proceso. En general, la relación molar de benceno a etileno es de aproximadamente 1 a aproximadamente 100, preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80. En el caso de alquilación de benceno con propileno para producir cumeno, las condiciones de reacción típicas incluyen una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 350 °C, por ejemplo aproximadamente 50 °C a aproximadamente 300 °C, como aproximadamente 100 °C a 280 °C, y una presión de aproximadamente 100 kPa a aproximadamente 20.000 kPa, por ejemplo aproximadamente 500 kPa a aproximadamente 10000 kPa, de modo que al menos parte de la mezcla de reacción se mantenga en la fase líquida durante el proceso. En general, la relación molar de benceno a propileno se mantiene dentro del intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1, típicamente de 1,1:1 a 10:1.

Cualquier catalizador de alquilación conocido puede emplearse en la reacción de alquilación principal, pero en la mayoría de las realizaciones, un catalizador ácido sólido heterogéneo, como un tamiz molecular, se prefiere.

En una realización, el catalizador empleado en la reacción de alquilación principal generalmente comprende al menos un tamiz molecular de la familia MCM-22. Como se usa en este documento, la expresión "tamiz molecular de la familia MCM-22" (o "material de la familia MCM-22" o "material de la familia MCM-22" o "zeolita de la familia MCM-22") incluye uno o más de:

- tamices moleculares elaborados a partir de una celda unitaria de componente básico cristalina de primer grado común, celda unitaria que tiene la topología marco MWW. (Una celda unitaria es una disposición espacial de átomos que, si se apila en un espacio de tres dimensiones, describe la estructura de cristal. Tales estructuras de cristal se analizan en el "Atlas of Zeolite Framework Types", quinta edición, 2001, cuyo contenido completo se incorpora como referencia);
- tamices moleculares elaborados a partir de un componente básico de segundo grado común, que son un apilamiento bidimensional de tales celdas unitarias de topología estructural MWW, formando una monocapa de un grosor de celda unitaria, preferentemente un grosor de celda unitaria c;
- tamices moleculares elaborados a partir de componentes básicos de construcción de segundo grado común, que son capas de uno o más de un grosor de celda unitaria, en donde la capa de más de un grosor de celda unitaria se elabora a partir del apilamiento, el empaquetamiento o la unión de al menos dos monocapas de un grosor de celda unitaria. El apilamiento de tales componentes básicos de segundo grado puede ser de manera regular, de manera irregular, de manera aleatoria o cualquier combinación de las mismas; y
- tamices moleculares elaborados mediante cualquier combinación regular o aleatoria bidimensional o tridimensional de células unitarias que tienen la topología estructural MWW.

Los tamices moleculares de la familia MCM-22 incluyen los tamices moleculares que tienen un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciamiento d a $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstrom. Los datos de difracción de rayos X utilizados para caracterizar el material se obtienen mediante técnicas convencionales utilizando el doblete de cobre K-alfa como radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y un ordenador asociado como sistema de recolección.

Los materiales de la familia MCM-22 incluyen MCM-22 (descrito en la patente estadounidense n.º 4.954.325), PSH-3 (descrito en la patente estadounidense n.º 4.439.409), SSZ-25 (descrito en la patente estadounidense n.º 4.826.667), ERB-1 (descrito en la patente europea n.º 0293032), ITQ-1 (descrito en la patente estadounidense n.º 6.077.498), ITQ-2 (descrito en la publicación de patente internacional n.º WO97/17290), MCM-36 (descrito en la patente estadounidense n.º 5.250.277), MCM-49 (descrito en la patente estadounidense n.º 5.236.575), MCM-56 (descrito en la patente estadounidense n.º 5.362.697), UZM-8 (descrito en la patente estadounidense n.º 6.756.030), UZM-8HS (descrito en la Patente estadounidense n.º 7.713.513) y sus mezclas.

Además o en lugar del material de la familia MCM-22, el catalizador de alquilación principal puede comprender al menos un tamiz molecular de poro medio que tiene un índice de restricción de 2-12 (como se define en la Patente estadounidense n.º 4.016.218). Los tamices moleculares de poro medio adecuados incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 y ZSM-48. ZSM-5 se describe en detalle en las patentes estadounidenses n.ºs 3.702.886 y Re. 29.948. ZSM-11 se describe en detalle en la patente estadounidense n.º 3.709.979. ZSM-12 se describe en la patente estadounidense n.º 3.832.449. ZSM-22 se describe en la patente estadounidense n.º 4.556.477. ZSM-23 se describe en la patente estadounidense n.º 4.076.842. ZSM-35 se describe en la patente estadounidense n.º 4.016.245. ZSM-48 se describe más particularmente en la patente estadounidense n.º 4.234.231.

Como alternativa, el catalizador de alquilación principal puede comprender uno o más tamices moleculares de poros grandes que tienen un índice de restricción inferior a 2. Los tamices moleculares de poro grande adecuados incluyen zeolita beta, zeolita Y, Y ultraestable (USY), Y ultrahidrófoba (UHP-Y), Y desaluminizada (Deal Y), mordenita, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-14, ZSM-18, ZSM-20 y sus mezclas. La zeolita ZSM-3 se describe en la Patente estadounidense n.º

3.415.736. La zeolita ZSM-4 se describe en la Patente estadounidense n.º 4.021.947. La zeolita ZSM-14 se describe en la Patente estadounidense n.º 3.923.636. La zeolita ZSM-18 se describe en la Patente estadounidense n.º 3.950.496. La zeolita ZSM-20 se describe en la Patente estadounidense n.º 3.972.983. La zeolita beta se describe en las patentes estadounidenses n.º 3.308.069 y Re. n.º 28.341. El tamiz molecular de Y ultraestable (USY) de bajo contenido en sodio se describe en las patentes estadounidenses n.ºs 3.293.192 y 3.449.070. La Y ultrahidrófoba (UHP-Y) se describe en la Patente estadounidense n.º 4.401.556. La zeolita Y desaluminizada (Deal Y) se puede preparar mediante el método que se encuentra en la patente estadounidense n.º 3.442.795. La zeolita Y y la mordenita son materiales naturales, pero también están disponibles en formas sintéticas, tales como TEA-mordenita (es decir, mordenita sintética preparada a partir de una mezcla de reacción que comprende un agente director de tetraetilamonio). La TEA-mordenita se desvela en las patentes estadounidenses n.ºs 3.766.093 y 3.894.104.

Los tamices moleculares anteriores pueden usarse como catalizador de alquilación sin ningún aglutinante o matriz, es decir, en la denominada forma autounida. Como alternativa, 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 de origen natural, así como materiales inorgánicos, tales como arcillas, y/u óxidos, tales como alúmina, sílice, sílice-alúmina, circonia, titania, magnesia o mezclas de estos y otros óxidos. Estos últimos pueden ser de origen natural o estar en forma de precipitados gelatinosos o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos de metal. Las arcillas también se pueden incluir 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, en combinación con el mismo o presente durante su síntesis, que en sí mismo es catalíticamente activo, puede cambiar la conversión y/o selectividad del catalizador. Los materiales inactivos sirven de manera adecuada como diluyentes para controlar la cantidad de conversión de tal manera que los productos se puedan obtener de manera económica y ordenada sin emplear otros medios para el control de la velocidad de reacción. Estos materiales se pueden incorporar en arcillas de origen natural, por ejemplo, bentonita y caolín, para mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador en condiciones comerciales de funcionamiento y funcionar como aglutinantes o matrices para el catalizador. Las proporciones relativas de tamiz molecular y matriz de óxido inorgánico varían de manera amplia, con un contenido de tamiz que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 90 % en peso y más habitualmente, en particular, cuando el material compuesto se prepara en forma de perlas, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 % en peso del material compuesto.

Efluente de la reacción de alquilación principal

Además del producto aromático monoalquilado deseado, el efluente de la reacción de alquilación principal puede contener cantidades significativas de benceno sin reaccionar, junto con pequeñas cantidades de especies polialquiladas, por ejemplo, diisopropilbenceno (DIPB) y algo de trisopropilbenceno (TIPB) en un proceso de cumeno, y dietilbenceno (DEB) y algo de trietilbenceno (TEB) en un proceso de etilbenceno. Además, en algunas realizaciones, el efluente de la reacción de alquilación también puede contener las impurezas no aromáticas C₅, C₆ y/o C₇ introducidas en el sistema con la materia prima de benceno, así como con cualquier compuesto no aromático preparado en el reactor de alquilación. En el caso de la producción de cumeno, ejemplos de tales subproductos no aromáticos C₆ incluyen 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano y 2-etil-1-buteno. Por tanto, el efluente de la reacción de alquilación principal se alimenta a un sistema de separación para permitir la recuperación del producto aromático monoalquilado y el procesamiento adicional de los subproductos e impurezas.

El sistema de separación puede incluir una o más columnas de destilación de benceno, donde el benceno sin reaccionar puede eliminarse del efluente como una corriente superior o lateral para reciclar al reactor de alquilación principal y/o a un reactor de transalquilación (como se describe a continuación). Los ligeros y el agua pueden eliminarse como un destilado aéreo de la columna(s) de benceno o de una columna de ligeros corriente abajo, que también puede servir para secar el benceno de preparación, con la parte inferior de la columna de ligeros combinada con la cabeza de la columna(s) de benceno.

Los fondos de la columna(s) de benceno se pueden alimentar a una o más columnas de destilación de monoalquilato para recuperar el producto aromático monoalquilado deseado. Los fondos de las columnas de monoalquilato contienen la mayoría de los subproductos de la reacción de alquilación más pesados que el producto de monoalquilato deseado. Esta corriente de fondo se puede alimentar a una o más columnas de destilación de polialquilato para separar una corriente de producto aromático polialquilado que contiene la mayor parte del subproducto dialquilado y parte del subproducto trialquilado, opcionalmente para el paso a un reactor de transalquilación. El resto del subproducto trialquilado y esencialmente todos los compuestos más pesados que el subproducto trialquilado pueden descargarse en los fondos de la columna de polialquilato como residuo.

Además, para evitar la acumulación de no aromáticos en el reciclaje de benceno, el sistema de separación incluye disposiciones para la eliminación de al menos una corriente de purga de no aromáticos del efluente del reactor de alquilación, por ejemplo, como una cabeza de corriente desde la columna de destilación de benceno o como parte de una extracción lateral que contiene benceno desde la columna de destilación de benceno o como un destilado de cabeza de una columna de ligeros de benceno. La corriente de purga de no aromáticos contiene benceno sin reaccionar, así como las impurezas no aromáticas C₅, C₆ y/o C₇ para purgar y, como se describirá con más detalle a

continuación, se alimenta a un segundo reactor de alquilación para la conversión de al menos parte del benceno sin reaccionar en un producto adicional mono- y polialquilado antes de que el resto de la corriente de purga se ventile del sistema.

5 Reacción de transalquilación

En algunas realizaciones, la corriente de producto aromático polialquilado recuperada por el sistema de separación del producto se alimenta a un reactor de transalquilación, que puede estar separado del reactor de alquilación principal, donde el producto aromático polialquilado se hace reaccionar con benceno adicional en presencia de un catalizador de transalquilación para convertir al menos parte del producto aromático polialquilado en producto monoalquilado adicional. El catalizador de transalquilación comprende preferentemente un tamiz molecular seleccionado entre MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56 y zeolita beta. Además, el catalizador de transalquilación puede comprender ZSM-5, zeolita X, zeolita Y, o mordenita, como TEA-mordenita. El catalizador de transalquilación puede ser igual o diferente del catalizador de alquilación. Las condiciones adecuadas para la transalquilación tanto de polietilbencenos como de poliisopropilbencenos con benceno incluyen una temperatura de 50 °C a 300 °C, una presión de 100 KPa a 20.000 KPa, una velocidad espacial horaria en peso de 0,2 a 20 en la alimentación total y relación en peso de benceno/polialquilato 0,5:1 a 10:1. Generalmente, las condiciones de transalquilación se controlan de manera que los compuestos aromáticos polialquilados y el benceno estén al menos parcial o predominantemente en la fase líquida.

Además del producto monoalquilado deseado, el efluente de la reacción de transalquilación normalmente contendrá producto polialquilado sin reaccionar, benceno sin reaccionar y, en algunos casos, hidrocarburos no aromáticos adicionales generados durante la reacción de transalquilación. Ejemplos de tales compuestos incluyen 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano y 2-etil-1-buteno. El efluente de la reacción de transalquilación se puede alimentar luego al sistema de separación del producto descrito anteriormente para recuperar el producto monoalquilado adicional, separar el benceno sin reaccionar y eliminar hidrocarburos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇ en la corriente de purga de no aromáticos.

Alquilación de la corriente de purga de no aromáticos

En el presente proceso, al menos parte de la corriente de purga de no aromáticos eliminada del efluente del reactor de alquilación principal y, cuando corresponda, el efluente de la reacción de transalquilación, se suministra al menos a un segundo reactor de alquilación, separado del reactor de alquilación principal, donde la corriente de purga de no aromáticos se pone en contacto con un agente alquilante, preferentemente el mismo agente alquilante usado en el reactor o reactores principales de alquilación, en presencia de un segundo catalizador de alquilación en condiciones de alquilación eficaces para convertir al menos parte del benceno en la corriente de purga en bencenos mono- y polialquilados. En algunas realizaciones, el agua se puede eliminar de la corriente de purga de no aromáticos, por ejemplo, usando un adsorbente, antes de que la corriente de purga se alimente al segundo reactor de alquilación. Generalmente, la corriente de purga de no aromáticos alimentada al segundo reactor de alquilación comprende al menos 5 % en peso, o al menos 10 % en peso, como al menos 15 % en peso, por ejemplo al menos 20 % en peso, de hidrocarburos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇ y hasta 70 % en peso, como hasta 60 % en peso, por ejemplo hasta 50 % en peso, de hidrocarburos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇. En algunas realizaciones, la corriente de purga de no aromáticos comprende al menos 30 % en peso, como al menos 40 % en peso, por ejemplo al menos 50 % en peso, de benceno y hasta 90 % en peso, como hasta 80 % en peso, por ejemplo hasta 70 % en peso, de benceno.

Las condiciones utilizadas en el segundo reactor de alquilación pueden ser las mismas que las empleadas en el reactor de alquilación principal. En algunas realizaciones, particularmente en el caso del propileno como agente alquilante, las condiciones utilizadas en el segundo reactor de alquilación comprenden una temperatura de entrada en el intervalo de 100 °C a 270 °C, tal como de 120 °C a 250 °C, y una relación molar de benceno a agente alquilante de 0,3:1 a 3:1, por ejemplo de 0,6:1 a 2:1, como de 0,8:1 a 1,2:1. La presión en el segundo reactor de alquilación puede mantenerse de modo que los reactivos y los productos estén en la fase líquida.

El segundo catalizador de alquilación puede seleccionarse entre cualquiera de los catalizadores enumerados anteriormente como adecuados para la reacción de alquilación principal. Además, el segundo reactor de alquilación puede contener un único lecho de catalizador o múltiples lechos y puede comprender más de un reactor conectado en serie o en paralelo. Además, como las reacciones de alquilación son altamente exotérmicas, parte del efluente del segundo reactor se puede enfriar y recircular nuevamente a la entrada del segundo reactor de alquilación.

El efluente del segundo reactor de alquilación comprende alquilbencenos (principalmente especies mono- y dialquiladas), benceno sin reaccionar e hidrocarburos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇. Al menos parte de este efluente se alimenta a una columna de purga no aromática donde el benceno y los no aromáticos se eliminan en la parte superior y los alquilbencenos salen como fondos. Los alquilbencenos se pueden volver a alimentar al sistema de separación del producto, a través de la columna de benceno o la columna de monoalquilato, para recuperar los bencenos mono- y polialquilados.

Parte de la cabeza de la columna de purga no aromática puede reciclarse al segundo reactor de alquilación, mientras

que el resto es rechazado del sistema.

La invención se describirá ahora más particularmente con referencia a los dibujos adjuntos.

5 Figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra la etapa de purga no aromática empleada en un proceso de cumeno convencional. En el proceso que se muestra en la Figura 1, el efluente de un reactor de alquilación de cumeno (no
10 mostrado) es alimentado por la línea 11 a una columna de benceno 12. El benceno reciclado se elimina de la columna de benceno 12 como una corriente lateral 13 unas pocas etapas debajo de la parte superior de la columna, permitiendo que los hidrocarburos no aromáticos C₅ y/o C₆ se concentren en el destilado retirado de la parte superior de la columna
15 para purgar mediante la línea 14. Se puede tomar una purga adicional mediante la línea 15 del benceno de reciclaje en la corriente lateral 13 para eliminar hidrocarburos no aromáticos C₇ que tienden a tener una concentración más alta en la corriente lateral 13 que el destilado en la línea 14. El benceno e hidrocarburos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇ contenidos en las líneas 14 y 15 se purgan del sistema dando como resultado la pérdida de materia prima de benceno valiosa. Los aromáticos alquilados se recuperan como una corriente de fondo desde la columna de benceno 12 mediante la línea 16.

Figura 2 es un diagrama esquemático de la etapa de purga no aromática empleada en un proceso de cumeno según una realización de la presente invención. Se usan números similares para designar componentes similares en las Figuras 1 y 2. En el proceso que se muestra en la Figura 2, el destilado en la línea 14 y la purga opcional en la línea
20 15 se combinan y, en lugar de purgarse del sistema, se alimentan mediante la bomba de alimentación 17 mediante un secador opcional 18 a un segundo reactor de alquilación 19. El propileno se alimenta mediante la línea 21 al reactor 19 que se mantiene en condiciones tales que al menos parte del benceno en la alimentación de las líneas 14 y 15 se alquila para producir cumeno y bencenos polipropilados.

25 Parte del efluente del segundo reactor de alquilación 19 se bombea mediante la bomba de circulación 22 y el refrigerador 23 de regreso al reactor 19 para controlar la temperatura de entrada del reactor, mientras que el resto del efluente es alimentado por la línea 24 a una columna de purga no aromática 25. Los aromáticos alquilados en el efluente del segundo reactor de alquilación 19 se recuperan como una corriente de fondo desde la columna de purga no aromática 25 y se bombean por la bomba 26 a la columna de benceno 12 o a una columna de cumeno (no mostrada). Los no aromáticos y el benceno en el efluente del segundo reactor de alquilación 19 se eliminan como
30 destilado de la columna de purga no aromática 25 y se reciclan mediante la línea 27 al segundo reactor de alquilación 19 o se purgan del sistema mediante la línea 28.

Los siguientes Ejemplos no limitantes se proporcionan para ilustrar adicionalmente el proceso de la presente invención.

35

Ejemplo 1

Un ensayo de alquilación de corriente de purga de no aromáticos con agente alquilante C₃ se realizó en un reactor de lecho fijo hecho de una tubería de acero inoxidable 316 Schedule 40 de ¾ pulgada (19 mm) de diámetro con una longitud total de 34 pulgadas (864 mm). Para la corriente de purga de no aromáticos se usó un tanque de almacenamiento y para propileno se usó otro tanque. Se usó una bomba de desplazamiento positivo para alimentar la corriente de purga de no aromáticos al reactor y se usó otra bomba de desplazamiento positivo para alimentar propileno al reactor. Los caudales de la corriente de purga de no aromáticos y el propileno se establecieron mediante ajustes de bomba y se controlaron mediante balanzas electrónicas. Las condiciones de operación del reactor fueron controladas y monitorizadas por un sistema de control automático. Una parte del efluente del reactor se hizo circular de regreso a la entrada del reactor mediante una bomba centrífuga para controlar el aumento de temperatura a través del lecho del catalizador por debajo de 20 °C. La presión del reactor se controló para mantener la operación en fase líquida. La materia prima y el efluente del reactor se analizaron mediante dos cromatógrafos de gases Hewlett Packard 5890 Serie II, uno equipado con una columna Chrompack CP-Wax 52CB que tiene un diámetro interno de 0,25 mm, grosor de película de 0,5 µm, y longitud de 60 metros, y el otro equipado con una columna Agilent DB-1 que tiene un diámetro interno de 0,25 mm, grosor de película de 0,5 µm, y longitud de 100 metros.

Para realizar el ensayo, se cargaron 30 gramos de un catalizador de la familia MCM-22 en el reactor de lecho fijo. Una corriente de purga de no aromáticos que comprende 80 % en peso de benceno y 20 % en peso de hidrocarburos no aromáticos C₆ se introdujo en el reactor a aproximadamente 56 gramos por hora. La alimentación de propileno fue aproximadamente 30 gramos por hora. La relación de alimentación de benceno a propileno fue de 0,8:1 molar, y la temperatura de entrada del reactor fue de 128 °C. Se encontró que el efluente del reactor comprendía hidrocarburos no aromáticos, benceno no convertido, cumeno, DIPB, TIPB, y bencenos alquilados pesados. La conversión de benceno fue del 82 % y la selectividad de benceno a isopropilbencenos (incluyendo cumeno, DIPB y TIPB) fue 99,0 % molar.

60

Ejemplo 2

En este ejemplo se usó la misma configuración del reactor, carga de catalizador y materia prima descrita en el Ejemplo 1. La temperatura de entrada del reactor se elevó de 128 °C a 160 °C. La conversión de benceno aumentó de 82 % a 84 % y la selectividad de benceno a isopropilbencenos fue de 99,1 % molar.

65

Ejemplo 3

5 En este ejemplo se usó la misma configuración del reactor, carga de catalizador y materia prima descrita en el Ejemplo 1. La velocidad de alimentación de la corriente de purga de no aromáticos aumentó de 56 a 84 gramos por hora y la alimentación de propileno se mantuvo a aproximadamente 30 gramos por hora. La relación de alimentación de benceno a propileno fue de 1,2:1 molar y la temperatura de entrada del reactor fue de 128 °C. La conversión de benceno fue de 62 % y la selectividad de benceno a isopropilbencenos fue de 99,5 % molar.

10 **Ejemplo 4**

15 En este ejemplo se usó la misma configuración del reactor y la carga del catalizador descrita en el Ejemplo 1. Una corriente de purga de no aromáticos que comprende 60 % en peso de benceno y 40 % en peso de hidrocarburos no aromáticos C₆ se introdujo en el reactor a aproximadamente 111 gramos por hora. La alimentación de propileno fue aproximadamente 30 gramos por hora. La relación de alimentación de benceno a propileno fue de 1,2:1 molar y la temperatura de entrada del reactor fue de 128 °C. La conversión de benceno fue del 62 % y la selectividad de benceno a isopropilbencenos fue del 99,3 % molar.

20 **Ejemplo 5**

25 En este ejemplo se usó la misma configuración del reactor y la carga del catalizador descrita en el Ejemplo 1. Una corriente de purga de no aromáticos que comprende 80 % en peso de benceno, 19,4 % en peso de hidrocarburos no aromáticos C₆ y 0,6 % en peso de isopropanol se introdujo en el reactor a aproximadamente 56 gramos por hora. El isopropanol contenido en la corriente de purga de no aromáticos se usó como parte del agente alquilante C₃ en este y los siguientes tres ejemplos. Como el isopropanol también produce agua cuando reacciona con el benceno para producir isopropilbencenos, también aumentó el contenido de agua en el reactor. El isopropanol al 0,6 % en peso en la corriente de purga de no aromáticos era equivalente a aproximadamente el 0,2 % en peso de agua en la misma corriente. La alimentación de propileno fue aproximadamente 30 gramos por hora. La relación de alimentación de benceno a propileno fue de 0,8:1 molar y la temperatura de entrada del reactor fue de 180 °C. Se encontró que la conversión de benceno era del 79 % y la selectividad de benceno a isopropilbencenos era del 98,5 % molar.

30 **Ejemplo 6**

35 En este ejemplo se usó la misma configuración del reactor, carga de catalizador y materia prima descrita en el Ejemplo 5. La temperatura de entrada del reactor se elevó de 180 °C a 210 °C. La conversión de benceno aumentó de 79 % a 82 % y la selectividad de benceno a isopropilbencenos disminuyó ligeramente de 98,5 % a 98,4 % molar.

Ejemplo 7

40 En este ejemplo se usó la misma configuración del reactor, carga de catalizador y materia prima descrita en el Ejemplo 5. La velocidad de alimentación de la corriente de purga de no aromáticos aumentó de 56 a 84 gramos por hora y la alimentación de propileno se mantuvo a aproximadamente 30 gramos por hora. La relación de alimentación de benceno a propileno fue de 1,2:1 molar y la temperatura de entrada del reactor fue de 180 °C. La conversión de benceno fue de 61 % y la selectividad de benceno a isopropilbencenos fue de 99,2 % molar.

45 **Ejemplo 8**

50 En este ejemplo se usó la misma configuración del reactor y la carga del catalizador descrita en el Ejemplo 1. Una corriente de purga de no aromáticos que comprende 60 % en peso de benceno, 39,4 % en peso de hidrocarburos no aromáticos C₆ y 0,6 % en peso de isopropanol se introdujo en el reactor a aproximadamente 111 gramos por hora. La alimentación de propileno fue aproximadamente 30 gramos por hora. La relación de alimentación de benceno a propileno fue de 1,2:1 molar y la temperatura de entrada del reactor fue de 180 °C. La conversión de benceno fue del 60 % y la selectividad de benceno a isopropilbencenos fue del 98,5 % molar.

55 **Ejemplo 9**

60 Se realizó una simulación por ordenador del siguiente sistema. Una corriente de purga de hidrocarburo no aromático que comprende 80 % en peso de benceno y 20 % en peso de C₆ hidrocarburos no aromáticos se alimentó a un segundo reactor de alquilación que funcionaba a 160 °C y con una relación molar de benceno a propileno de 0,8:1. El efluente del reactor se envió a la etapa 8 de una columna de purga no aromática formada por 16 etapas teóricas. El benceno sin reaccionar y los hidrocarburos no aromáticos C₆ se eliminaron en la cabeza. El 81 % del benceno contenido en la corriente de purga de hidrocarburo no aromático se recuperó como isopropilbencenos en los fondos de la columna. Estos isopropilbencenos se pueden recuperar como cumeno adicional en el reactor de transalquilación corriente abajo y en las columnas de destilación según esta invención. Por tanto, este ejemplo demostró que la pérdida de benceno en la corriente de purga de hidrocarburo no aromático puede reducirse en un 81 % según la presente invención.

Ejemplo 10

5 Se realizó una simulación por ordenador del siguiente sistema. Una corriente de purga de hidrocarburo no aromático que comprende 80 % en peso de benceno y 20 % en peso de C₆ hidrocarburos no aromáticos se alimentó a un segundo reactor de alquilación que funcionaba a 160 °C y con una relación molar de benceno a propileno de 0,8:1. El efluente del reactor se envió a la etapa 8 de una columna de purga no aromática formada por 16 etapas teóricas. 67 % del benceno sin reaccionar y los hidrocarburos no aromáticos C₆ recuperados en la parte superior de la columna de purga no aromática se reciclaron de vuelta al segundo reactor de alquilación mientras que el resto se purgó del sistema.

10 El 93 % del benceno contenido en la corriente de purga de hidrocarburo no aromático se recuperó como isopropilbencenos en los fondos de la columna de purga no aromática. Estos isopropilbencenos se pueden recuperar como cumeno adicional en el reactor de transalquilación corriente abajo y en las columnas de destilación según la presente invención. Por tanto, este ejemplo demostró que la pérdida de benceno en la corriente de purga de hidrocarburo no aromático puede reducirse en un 93 % según la presente invención.

15 Los ejemplos anteriores demuestran que la pérdida de benceno en la corriente de purga de hidrocarburos no aromáticos puede reducirse en al menos aproximadamente 60 a 93 % según la presente invención, reduciendo por tanto significativamente el coste de materia prima para la producción de cumeno. Con una mayor optimización de las condiciones de funcionamiento del segundo reactor de alquilación y el reciclaje de benceno sin reaccionar, la reducción de la pérdida de benceno según la presente invención puede ser superior al 93 %, reduciendo así el coste de la materia prima para la producción de cumeno incluso más.

20

Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado con referencia a realizaciones particulares, los expertos en la materia observarán que la invención se presta a variaciones no necesariamente ilustradas en el presente documento.

25 Por esta razón, entonces, se debería hacer referencia únicamente a las reivindicaciones adjuntas para determinar el verdadero alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un producto aromático monoalquilado, comprendiendo el método:
 - 5 (a) poner en contacto benceno y un agente alquilante con un catalizador de alquilación en una primera zona de reacción de alquilación en condiciones de alquilación para producir un primer efluente de alquilación que comprenda el producto aromático monoalquilado, producto aromático polialquilado, benceno sin reaccionar y compuestos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇;
 - 10 (b) eliminar una corriente de purga que contiene compuestos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇ y benceno sin reaccionar del primer efluente de alquilación;
 - (c) poner en contacto al menos parte de la corriente de purga con un agente alquilante en una segunda zona de reacción de alquilación en presencia de un catalizador de alquilación en condiciones de alquilación para producir un segundo efluente de alquilación que comprende un producto aromático monoalquilado, producto aromático polialquilado y compuestos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇;
 - 15 (d) recuperar el producto aromático monoalquilado del primer y segundo efluentes de alquilación; y
 - (e) purgar al menos parte de los compuestos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇ en el segundo efluente de alquilación.
2. Un método según la reivindicación 1, en donde el agente alquilante empleado en cada uno de (a) y (c) comprende un agente alquilante C₂ o C₃.
- 20 3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el agente alquilante empleado en cada uno de (a) y (c) comprende un agente alquilante C₃.
4. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde el agente alquilante empleado en cada uno de (a) y (c) comprende propileno y/o isopropanol y el producto aromático monoalquilado comprende cumeno.
- 25 5. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde la corriente de purga eliminada en (b) comprende al menos 5 % en peso, al menos 10 % en peso, preferentemente al menos 15 % en peso, de compuestos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇.
- 30 6. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde la corriente de purga eliminada en (b) comprende al menos 5 % en peso de compuestos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇ seleccionados entre ciclopentano, n-pentano, metilpentanos, metilciclopentano, ciclohexano, n-heptano, dimetilbutanos, 2-etil-1-buteno, metilciclohexano, metilhexanos, dimetilpentanos, 1,1-dimetilciclopentano y etilciclopentano.
- 35 7. Un método según cualquier reivindicación precedente y que comprende además:
 - (f) suministrar al menos parte del primer efluente de alquilación a un primer aparato de destilación; y
 - 40 (g) recuperar el producto aromático monoalquilado y polialquilado como corriente de fondo del primer aparato de destilación, benceno sin reaccionar como una corriente lateral del primer aparato de destilación y la corriente de purga como una corriente de cabeza del primer aparato de destilación.
8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y que comprende además:
 - 45 (f) suministrar al menos parte del primer efluente de alquilación a un primer aparato de destilación;
 - (g) recuperar el producto aromático monoalquilado y polialquilado como corriente de fondo del primer aparato de destilación y benceno sin reaccionar y compuestos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇ como una corriente de cabeza del primer aparato de destilación;
 - (h) recuperar benceno y una fracción de destilado de la corriente de cabeza; y
 - 50 (i) suministrar al menos parte de la fracción destilada a una columna de ligeros para separar la fracción destilada en una corriente de ligeros C₄- y la corriente de purga.
9. Un método según la reivindicación 7 o la reivindicación 8 y que comprende además:
 - 55 (j) suministrar al menos parte del segundo efluente de alquilación a un segundo aparato de destilación;
 - (k) recuperar producto aromático monoalquilado y polialquilado como corriente de fondo y compuestos no aromáticos C₅, C₆ y/o C₇ como una corriente de cabeza; y
 - (l) dirigir al menos parte de la corriente de fondo recuperada en (k) al primer aparato de destilación.
- 60 10. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde el agua se elimina de la corriente de purga de no aromáticos producida en (b) antes del contacto (c).
11. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde una parte del segundo efluente de alquilación se recicla a una entrada de la segunda zona de reacción de alquilación.
- 65 12. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde una parte del segundo efluente de alquilación se

recicla a una entrada de la segunda zona de reacción de alquilación mediante un enfriador.

- 5 13. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde las condiciones de alquilación en el contacto (c) comprenden una temperatura de entrada en el intervalo de 100 °C a 270 °C, preferentemente de 120 °C a 250 °C.
14. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde las condiciones de alquilación en el contacto (c) comprenden una relación molar de benceno a agente alquilante de 0,3:1 a 3:1, preferentemente de 0,6:1 a 2:1, más preferentemente de 0,8:1 a 1,2:1.
- 10 15. Un método según cualquier reivindicación precedente y que comprende además:
- (m) recuperar el producto aromático polialquilado del primer y segundo efluentes de alquilación; y
 - (n) poner en contacto el producto aromático polialquilado con benceno en presencia de un catalizador de transalquilación en una zona de reacción de transalquilación en condiciones de transalquilación para producir un efluente de transalquilación que comprende el producto aromático monoalquilado; y
 - (o) recuperar el producto aromático monoalquilado del efluente de transalquilación.
- 15

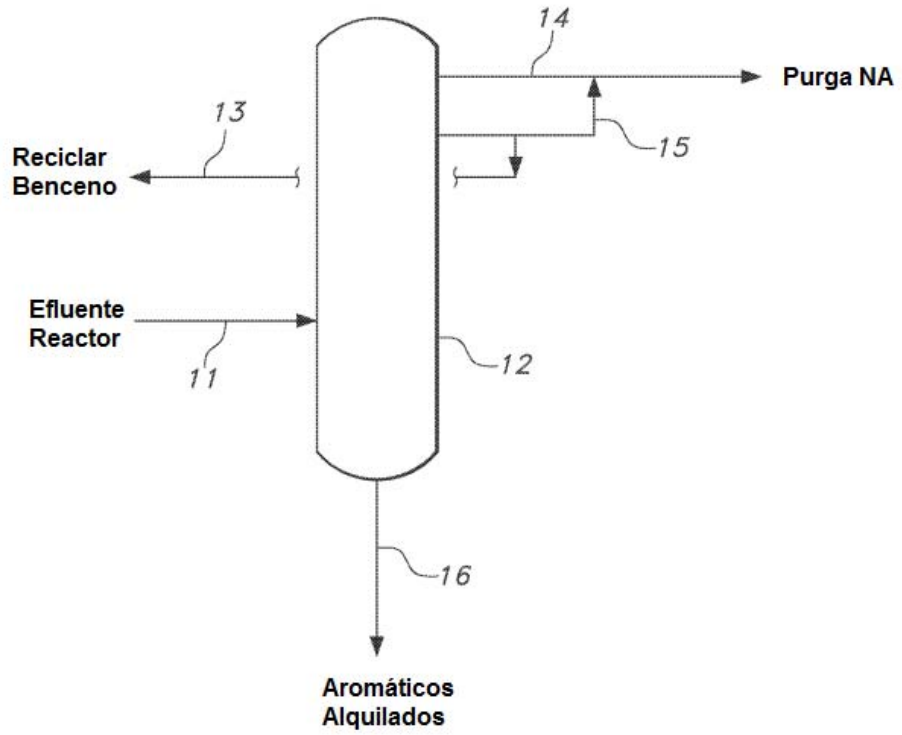


FIG. 1

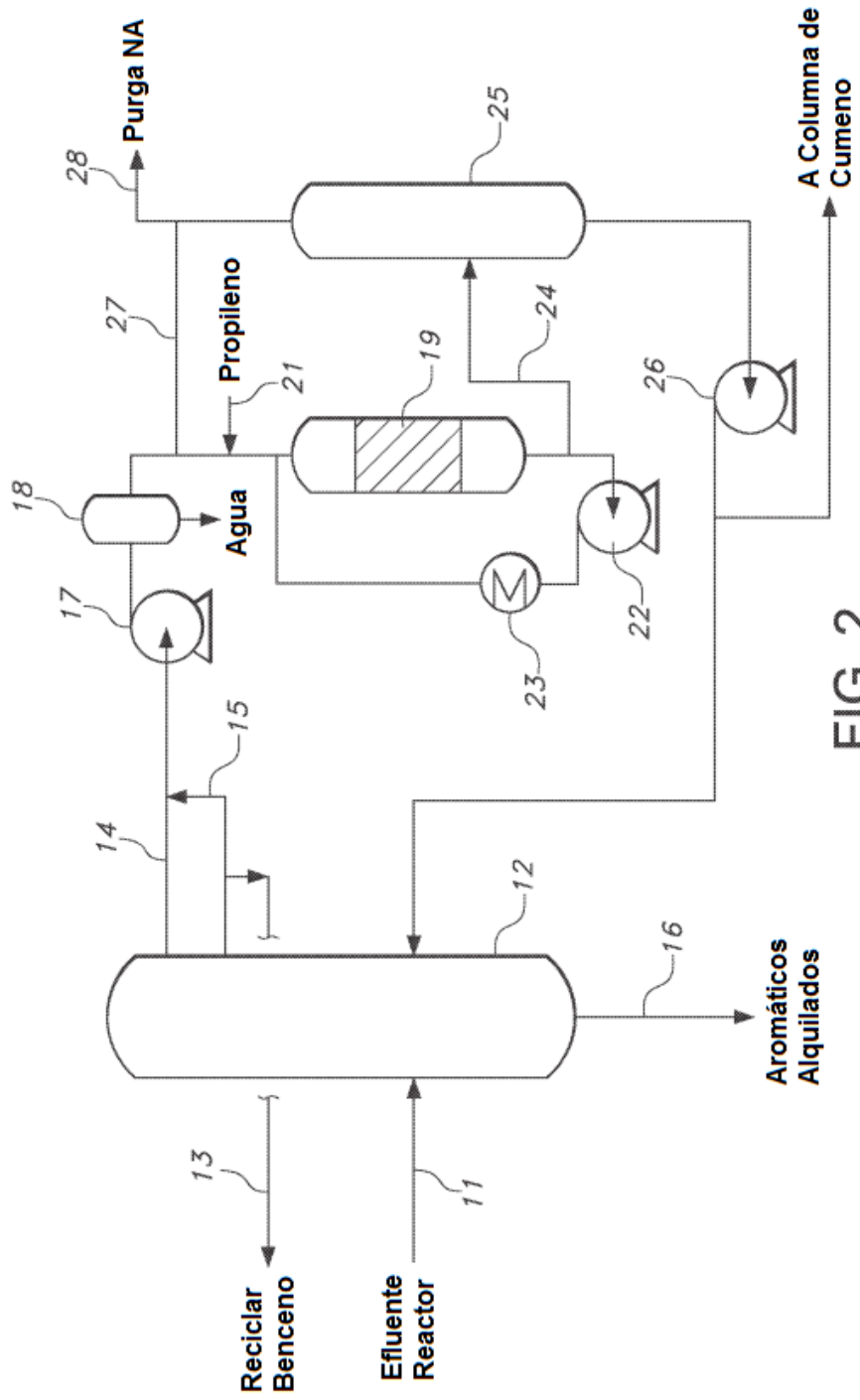


FIG. 2