



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0920705-8 B1

(22) Data do Depósito: 24/09/2009

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



* B R P I 0 9 2 0 7 0 5 B 1 *

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS ALQUILAROMÁTICOS

(51) Int.Cl.: C07C 2/66; C07C 6/12; C07C 15/073; C07C 15/085

(30) Prioridade Unionista: 10/10/2008 US 61/104,447

(73) Titular(es): EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

(72) Inventor(es): MATTHEW J. VINCENT; CHARLES M. SMITH

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS ALQUILAROMÁTICOS"**.

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO

5 Este pedido reivindica prioridade do Pedido Provisório US Série Nº 61/104.447, depositado em 10 de outubro de 2008, e do Pedido de Patente Europeia Nº 09150689.9, depositado em 16 de janeiro de 2009, cujos conteúdos estão aqui incorporados em sua integridade a título de referência.

10 Campo

A presente invenção refere-se a um processo para a produção de compostos alquilaromáticos, particularmente etilbenzeno e cumeno.

Antecedentes

15 Etilbenzeno é uma matéria-prima essencial na produção de estireno e é produzido pela reação de etileno e benzeno na presença de um catalisador ácido. Da mesma forma, cumeno é um precursor importante na produção de fenol e é produzido pela alquilação de benzeno com propileno na presença de um catalisador ácido.

20 Tradicionalmente, o etilbenzeno é produzido em sistemas de reatores de fase vapor, nos quais a reação de etilação de benzeno com etileno é realizada a uma temperatura de cerca de 380-420°C e uma pressão de 10,335-17,225 bar (150-250 psig) em múltiplos leitos fixos de catalisador tipo zeólito. O etileno reage exotermicamente com
25 benzeno para formar etilbenzeno, embora também ocorram reações em cadeia e reações secundárias indesejáveis. Cerca de 15% do etilbenzeno formado reage ainda com etileno para formar isômeros de dietilbenzeno (DEB), isômeros de trietilbenzeno (TEB) e produtos aromáticos mais pesados. Todos esses produtos das reações em ca-
30 deia são comumente denominados benzenos polietilados (PEBs). Além das reações de etilação, a formação de isômeros de xileno como produtos de traço ocorre por reações secundárias. Esta formação

de xileno em processos em fase vapor pode resultar em um produto de etilbenzeno com cerca de 0,05-0,20 % em peso de xilenos. Os xilenos se apresentam como uma impureza no produto de estireno subsequente, e geralmente são considerados indesejáveis.

5 Para minimizar a formação de PEBs, um excesso estequiométrico de benzeno, cerca de 400-2000% por passe, é aplicado, dependendo da otimização do processo. O efluente proveniente do reator de etilação contém cerca de 70-85 % em peso de benzeno não reagido, cerca de 12-20 % em peso de produto de etilbenzeno e cerca de 3-4 % em peso de PEBs. Para evitar perda de rendimento, os PEBs são reconvertidos em etilbenzeno por transalquilação com mais benzeno, normalmente em um reator de transalquilação separado.

15 A título de exemplo, a etilação de benzeno em fase vapor sobre o zeólito de aluminossilicato cristalino ZSM-5 está descrita nas Patentes US N^{os} 3.751.504 (Keown et al.), 3.751.506 (Burress), e 3.755.483 (Burress).

20 Nos últimos anos a indústria vem mostrando uma tendência a substituir os reatores de fase vapor de etilbenzeno por reatores de fase líquida. Os reatores de fase líquida operam a uma temperatura de cerca de 180-270°C, que está abaixo da temperatura crítica do benzeno (cerca de 290°C). Uma vantagem do reator de fase líquida é a formação muito baixa de xilenos e outros subprodutos indesejáveis. A taxa da reação de etilação normalmente é inferior comparada com a fase vapor, mas a temperatura mais baixa da construção da reação em fase líquida geralmente compensa, em termos econômicos, as desvantagens associadas ao maior volume de catalisador. Além disso, a reação em fase líquida a uma temperatura mais baixa torna possível uma taxa mais baixa das reações em cadeia que formam PEBs, a saber, cerca de 5-8% do etilbenzeno são convertidos em PEBs nas reações em fase líquida contra os 15-20% convertidos nas reações em fase vapor. Por conseguinte, o excesso estequiométrica de benzeno em sistemas de fase líquida é tipicamente de 150-400%,

comparado com os 400-2000% na fase vapor.

A etilação de benzeno em fase líquida usando zeólito beta como o catalisador está apresentada na Patente US N° 4.891.458 e nas Publicações de Patente Europeia N°s 0432814 e 0629549. Mais recentemente foi divulgado que o MCM-22 e seus análogos estruturais são úteis em reações de alquilação/transalquilação, especialmente para produzir etilbenzeno e cumeno. Vide, por exemplo, a Patente US N° 4.992.606 (MCM-22), Patente US N° 5.258.565 (MCM-36), Patente US N° 5.371.310 (MCM-49), Patente US N° 5.453.554 (MCM-56), Patente US N° 5.149.894 (SSZ-25); Patente US N° 6.077.498 (ITQ-1); e Patente US N° 6.231.751 (ITQ-2).

Os equipamentos de alquilação de aromáticos em fase líquida oferecem vantagens significativas sobre os processos em fase vapor, porque os processos em fase líquida operam a temperaturas mais baixas que seus equivalentes em fase vapor. No entanto, tais equipamentos de fase líquida tendem a ser mais sensíveis a impurezas de alimentação que agem como venenos para os zeólitos usados como catalisadores de alquilação e transalquilação. Como resultado, a maioria dos processos em fase líquida requer o uso de cargas de alimentação de alta pureza e/ou o fornecimento de pré-tratamentos de alimentação para remover tais impurezas de alimentação, particularmente compostos de nitrogênio básico.

Um arranjo conhecido empregado com processos de alquilação em fase líquida para remover impurezas de alimentação é a instalação de um leito protetor reativo localizado acima do reator de alquilação principal. O leito protetor reativo incorpora um ou mais leitos catalíticos com o mesmo catalisador ou com catalisadores diferentes, ou ele pode ser desativado a qualquer momento para substituir o catalisador, embora a unidade de alquilação principal continue funcionando. No leito protetor reativo, o composto aromático alquilável e o agente alquilante são contatados na presença de um catalisador de alquilação antes de entrarem no reator de alquilação principal. O leito

protetor reativo não apenas serve para efetuar a reação de alquilação desejada como também remover quaisquer impurezas reativas nas alimentações, tais como compostos de nitrogênio, que do contrário desativariam o restante do catalisador da alquilação. Os catalisadores do leito protetor reativo são, portanto submetidos à regeneração e/ou reposição mais frequentes que o resto do catalisador de alquilação. Também, o leito protetor reativo normalmente é previsto com um circuito de derivação para que os estoques de alimentação de alquilação possam ser alimentados diretamente no reator de alquilação quando o leito protetor reativo não estiver funcionando. Um exemplo de um sistema de alquilação de aromáticos incluindo um leito protetor reativo está descrito na Patente US N° 6.995.295, cujo conteúdo está aqui incorporado em sua integridade a título de referência.

Embora os processos de alquilação em fase líquida produzam níveis de espécies polialquiladas muito mais baixos que os sistemas de fase vapor, a economia do processo requer a instalação de um reator de transalquilação contendo um catalisador de transalquilação que converte compostos polialquilaromáticos na presença de benzeno para produzir produto monoalquilado adicional. O benzeno alimentado no reator de transalquilação é tipicamente uma porção do benzeno recuperado na coluna de benzeno junto com benzeno de reposição fresco, que também é alimentado na coluna. Todo o benzeno remanescente recuperado na coluna de benzeno é alimentado no catalisador de alquilação através do leito protetor reativo.

De acordo com a presente invenção, foi desenvolvido um processo aperfeiçoado para a alquilação de aromáticos no qual o reator de transalquilação contendo um catalisador de transalquilação recebe substancialmente todo o benzeno de reposição fresco, comparado a simplesmente uma corrente de recuo proveniente da parte superior da coluna de benzeno. O fato de alimentar todo o benzeno de reposição no reator de transalquilação permite que o reator de transalquilação seja usado como um leito protetor reativo para remo-

ver as impurezas da alimentação de benzeno. Isto também permite que uma proporção molar muito mais alta de benzeno para compostos aromáticos polialquilados seja mantida no reator de transalquilação. Isto resulta na produção reduzida de subprodutos aromáticos polialquilados, uma maior conversão por passe dos compostos aromáticos polialquilados e um rendimento termodinâmico mais alto do produto monoalquilado desejado. Com uma maior conversão por passe dos compostos aromáticos polialquilados, as taxas de fluxo de reciclo diminuem e a quantidade de subprodutos aromáticos polialquilados requerendo destilação também diminui. No todo, os custos com energia são por conseguinte reduzidos. Além disso, a reação de transalquilação é termicamente neutra o que permite que toda a unidade seja operada a temperaturas relativamente baixas. O catalisador de transalquilação no reator de transalquilação geralmente é um zeólito com teor de alumínio mais alto e um tamanho de poro maior que o catalisador de alquilação. Isto melhora bastante a eficácia do catalisador de transalquilação em reduzir as impurezas da alimentação de benzeno.

A Patente US N° 5.902.917 apresenta um processo para a produção de compostos alquilaromáticos, especialmente etilbenzeno e cumeno, onde um estoque de alimentação é primeiro alimentado em uma zona de transalquilação e todo o efluente proveniente da zona de transalquilação é então cascadeado diretamente em uma zona de alquilação junto com um agente alquilante do tipo olefina, especialmente etileno ou propileno. No entanto, o benzeno de reposição fresco é alimentado diretamente na zona de alquilação e não há qualquer sugestão de uso da zona de transalquilação como leito protetor reativo.

No processo aperfeiçoado, o produto monoalquilado desejado é recuperado dos efluentes provenientes dos reatores de transalquilação e alquilação e o aromático alquilável não reagido é alimentado no reator de alquilação. Desta maneira, a perda de produto

monoalquilado para, por exemplo, espécies polialquiladas adicionais no reator de alquilação é evitada.

A Patente US N° 6.096.935 apresenta um processo para a produção de compostos alquilaromáticos usando uma zona de reação de transalquilação e uma zona de reação de alquilação, onde o efluente da zona de reação de transalquilação é passado para a zona de reação de alquilação onde os compostos aromáticos no efluente da zona de reação de transalquilação são alquilados para dar os compostos alquilaromáticos desejados, particularmente etilbenzeno e cumeno. Mais uma vez, não há qualquer sugestão de uso da zona de transalquilação como leito protetor reativo e, embora pelo menos parte do benzeno de reposição fresco seja alimentada na zona de reação de transalquilação, todo o efluente proveniente da zona de transalquilação é cascadeado diretamente na zona de alquilação.

A Publicação do Pedido de Patente US N° 2007/0179329 apresenta um processo de alquilação de aromáticos no qual os compostos aromáticos alquiláveis, e opcionalmente pelo menos parte do agente alquilante, são passados por um leito protetor reativo na presença de uma certa quantidade de água, contendo um catalisador de alquilação ou transalquilação, antes de entrarem na zona de alquilação.

A Patente US N° 6.894.201 apresenta um processo e um aparelho para remover compostos de nitrogênio de um substrato de alquilação tal como benzeno. Um leito adsorvente convencional contendo argila ou resina é usado para adsorver compostos de nitrogênio orgânico básicos, ao passo que um leito de adsorvente quente de peneira molecular ácida é usado para adsorver os compostos de nitrogênio fracamente básicos, tais como nitritos, geralmente na presença de água. O leito de adsorvente quente pode ser previsto no reator de transalquilação acima do catalisador de transalquilação (figura 6), no reator de alquilação acima do catalisador de alquilação (figura 7) ou em ambos (figura 8).

Sumário

- Em um aspecto, a presente invenção refere-se a um processo para a alquilação de um composto aromático alquilável para produzir um composto aromático monoalquilado, o processo compreendendo:
- 5 endendo:
- (a) passar uma primeira corrente de alimentação compreendendo compostos aromáticos alquiláveis frescos para uma primeira zona de reação compreendendo um catalisador de transalquilação;
 - 10 (b) passar uma segunda corrente de alimentação compreendendo compostos aromáticos polialquilados para a referida primeira zona de reação;
 - (c) contatar as referidas primeira e segunda correntes de alimentação com o referido catalisador de transalquilação na referida primeira zona de reação em condições para transalquilar os referidos compostos aromáticos polialquilados com o referido composto aromático alquilável para produzir o referido composto aromático monoalquilado;
 - 15 (d) remover da referida primeira zona de reação uma primeira corrente de efluente compreendendo composto aromático alquilável não reagido e o referido composto aromático monoalquilado;
 - 20 (e) passar a referida primeira corrente de efluente para um sistema de fracionamento para separar a referida primeira corrente de efluente em uma primeira fração leve compreendendo o referido composto aromático alquilável não reagido e uma primeira fração pesada compreendendo o referido composto aromático monoalquilado;
 - 25 (f) recuperar o composto aromático monoalquilado da referida primeira fração pesada;
 - 30

- 5 (g) passar a referida primeira fração leve compreendendo o referido composto aromático alquilável e uma terceira corrente de alimentação compreendendo um agente alquilante para uma segunda zona de reação compreendendo um catalisador de alquilação;
- 10 (h) contatar a referida primeira fração leve e uma terceira corrente de alimentação com o referido catalisador de alquilação na referida segunda zona de reação em condições para alquilar o referido composto aromático alquilável com o referido agente alquilante e produzir uma segunda corrente de efluente compreendendo o referido composto aromático monoalquilado; e
- 15 (i) recuperar o composto aromático monoalquilado da referida segunda corrente de efluente.

Em algumas modalidades, a primeira corrente de alimentação compreendendo uma ou mais impurezas de alimentação. Pelo menos parte das referidas impurezas de alimentação são removidas na referida primeira zona de reação na etapa de contato (c).

Em algumas modalidades, as impurezas de alimentação na referida primeira corrente de alimentação compreendem pelo menos 0,02 ppm, de preferência pelo menos 0,005 ppm em peso da referida primeira corrente de alimentação. Tais impurezas de alimentação são selecionadas do grupo que consiste em compostos tendo um ou mais dos seguintes elementos: halogênios, oxigênio, enxofre, arsênico, selênio, telúrio, fósforo e metais do grupo 1 ao grupo 12. Tipicamente, as referidas impurezas de alimentação incluem compostos de nitrogênio reativos, diferentes de nitrogênio molecular. O catalisador de transalquilação age como um leito protetor para remover pelo menos 10 % em peso dos referidos compostos de nitrogênio reativos na referida primeira corrente de alimentação.

Convenientemente, o processo compreende ainda:

- 5 (j) passar a referida segunda corrente de efluente para um sistema de fracionamento para separar a referida segunda corrente de efluente em uma segunda fração leve compreendendo composto aromático alquilável não reagido e uma segunda fração pesada compreendendo o referido composto aromático monoalquilado e compostos aromáticos polialquilados, o referido composto aromático monoalquilado sendo recuperado em (h) a partir da referida segunda fração pesada.

Convenientemente, a referida segunda fração leve compreendendo composto aromático alquilável não reagido é passada para a referida segunda zona de reação.

- 15 Em uma modalidade, a referida primeira corrente de efluente e a referida segunda corrente de efluente são passadas pelo mesmo sistema de fracionamento.

Convenientemente, o processo compreende ainda:

- 20 (k) passar as referidas primeira e segunda frações pesadas para pelo menos um outro sistema de fracionamento para recuperar o referido composto aromático monoalquilado a partir das referidas frações combinadas e separar uma terceira fração compreendendo os referidos compostos aromáticos polialquilados; e
- 25 (l) reciclar pelo menos parte da referida terceira fração para a referida primeira zona de reação.

Em uma modalidade, o processo compreende ainda efetuar as seguintes etapas, de forma intermitente:

- 30 (m) suspender a passagem das referidas primeira e segunda correntes de alimentação para a referida primeira zona de reação;

- (n) passar as referidas primeira e segunda correntes de alimentação para uma terceira zona de reação compreendendo um catalisador de transalquilação;
- (o) contatar as referidas primeira e segunda correntes de alimentação com o referido catalisador de transalquilação na referida terceira zona de reação em condições para remover pelo menos parte das referidas impurezas de alimentação na referida primeira corrente de alimentação e para transalquilar os referidos compostos aromáticos polialquilados com o referido composto aromático alquilável para produzir o referido composto aromático monoalquilado; e
- (p) substituir ou regenerar o catalisador de transalquilação na referida primeira zona de reação.
- Convenientemente, o catalisador de transalquilação e o catalisador de alquilação compreendem peneiras moleculares de aluminossilicato onde o catalisador de transalquilação tem uma relação molar de sílica para alumina menor que aquela do catalisador de alquilação.
- Convenientemente, o catalisador de transalquilação e o catalisador de alquilação compreendem peneiras moleculares de aluminossilicato diferentes onde o catalisador de transalquilação tem um tamanho de poro maior que aquele do catalisador de alquilação.
- Convenientemente, o referido catalisador de transalquilação compreende uma peneira molecular com um índice de contração inferior a 2. Tipicamente, o catalisador de transalquilação compreende uma peneira molecular selecionada do grupo que consiste em zeólito beta, zeólito Y, Y Ultraestável (USY), Y Desaluminizado (Deal Y), Y de Terra Rara (REY), mordenita, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20, e misturas dos mesmos.
- Convenientemente, o referido catalisador de transalquilação e/ou o referido catalisador de alquilação compreende uma penei-

ra molecular selecionada do grupo que consiste em zeólito beta, uma peneira molecular com um índice de contração de cerca de 2 a cerca de 12, e uma peneira molecular da família MCM-22. Tipicamente, o catalisador de alquilação compreende uma peneira molecular da família MCM-22 selecionada do grupo que consiste em MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30, MCM-36, MCM-49, MCM-56, UZM-8 e misturas dos mesmos.

Em uma modalidade, as condições na referida primeira zona de reação durante o referido contato (c) são tais que mantêm o referido composto aromático polialquilado e o referido composto aromático alquilável substancialmente na fase líquida, e convenientemente compreendem uma temperatura entre cerca de 50°C e cerca de 300°C e uma pressão entre cerca de 170 kPa e cerca de 10.000 kPa.

Em uma modalidade, as condições na referida segunda zona de reação durante o referido contato (h) são tais que mantêm o referido composto aromático alquilável substancialmente na fase líquida, e convenientemente compreendem uma temperatura entre cerca de 50°C e cerca de 270°C e uma pressão entre cerca de 1.000 kPa e cerca de 10.000 kPa.

Em uma modalidade, o composto aromático alquilável compreende benzeno ou naftaleno e o agente alquilante compreende pelo menos um de etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, e isobuteno.

Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 é um fluxograma simplificado de um processo para a produção de compostos monoalquil aromáticos, tais como etilbenzeno, de acordo com uma modalidade da presente invenção.

A figura 2 é um fluxograma simplificado de um processo da técnica anterior para a produção de etilbenzeno.

Descrição Detalhada das Modalidades

Descrito neste relatório encontra-se um processo para a

produção de compostos monoalquilaromáticos por alquilação de um composto aromático alquilável com um agente alquilante na presença de um catalisador de alquilação seguida pela transalquilação de todos os compostos aromáticos polialquilados gerados na etapa de alquilação com outro composto aromático alquilável para produzir produto monoalquilaromático adicional. A etapa de transalquilação é conduzida na presença de um catalisador de transalquilação separado e, no presente processo, a alimentação fresca contendo o composto aromático alquilável é inicialmente contatada com o catalisador de transalquilação de maneira que este último age não apenas para transalquilar os compostos aromáticos polialquilados para produzir produto monoalquilaromático adicional como também age como um leito protetor reativo para remover impurezas, tais como compostos de nitrogênio reativos, contidas na alimentação aromática alquilável. Como pode ser escolhido um catalisador de transalquilação tendo mais sítios ácidos de Bronsted por unidade de peso e um tamanho de poro maior que o catalisador de alquilação, ele é mais adequado que o catalisador de alquilação para agir como um leito protetor para a remoção de venenos.

Além disso, o fato de alimentar toda a alimentação aromática fresca no catalisador de transalquilação permite que uma relação molar muito mais alta do substrato aromático para os compostos aromáticos polialquilados seja mantida na etapa de transalquilação. Isto resulta na produção reduzida de subprodutos, uma maior conversão por passe e um rendimento termodinâmico mais alto do produto monoalquilado desejado. Por sua vez, uma maior conversão por passe dos compostos aromáticos polialquilados reduz as taxas de reciclo e as quantidades de subprodutos requerendo destilação, reduzindo assim os custos com energia. Além disso, a reação de transalquilação é termicamente neutra o que permite que toda a unidade seja operada a temperaturas relativamente baixas.

Conforme usado neste relatório, o termo "compostos de

nitrogênio reativos" significa compostos de nitrogênio diferentes de nitrogênio molecular, que é relativamente inerte nas condições empregadas no presente processo.

Estoques de alimentação

5 Os estoques de alimentação usados no presente processo incluem um composto aromático alquilável e um agente alquilante.

O termo "aromático" em referência aos compostos alquiláveis que são úteis nesta invenção deve ser entendido de acordo com sua definição reconhecida na literatura que inclui hidrocarbonetos aromáticos tanto mononucleares quanto polinucleares. Compostos de caráter aromático que possuem um heteroátomo também são úteis contanto que não ajam como venenos de catalisador nas condições reacionais selecionadas.

10

Hidrocarbonetos aromáticos adequados incluem benzeno, naftaleno, antraceno, naftaceno, perileno, coroneno, e fenantreno, com benzeno sendo preferido.

15

Geralmente, o estoque de alimentação aromático fresco empregado no presente processo vai conter impurezas de alimentação que, se não removidas, serão nocivas para o catalisador de alquilação e/ou transalquilação. Exemplos de tais impurezas de alimentação incluem compostos de nitrogênio reativos, halogênios e/ou compostos compreendendo um ou mais de oxigênio, enxofre, arsênico, selênio, telúrio, fósforo e metais, incluindo metais do grupo 1 ao grupo 12 da tabela periódica dos elementos. Tipicamente, estas impurezas de alimentação estão presentes nos estoques de alimentação comercialmente disponíveis em quantidades que não são detectáveis por meios analíticos convencionais. Em tais casos, a remoção das impurezas de alimentação não detectáveis é evidenciada por uma recuperação da atividade catalítica e conversão do produto subsequente ao tratamento.

20

25

30

Em algumas modalidades, as impurezas de alimentação estão presentes em tais estoques de alimentação em quantidades de

pelo menos 0,02 ppm em peso (wppm), frequentemente de pelo menos 1 wppm a 5 wppm, ou ainda 5 wppm ou mais. Além disso, no estado fornecido, a maioria das alimentações aromáticas comerciais são saturadas em água, isto é, elas contêm pelo menos 50 wppm, geralmente pelo menos 200 wppm, de água. O presente processo oferece um método vantajoso de reduzir as quantidades dessas impurezas de alimentação nos estoques de alimentação aromáticos comerciais para níveis aceitáveis.

Os agentes alquilantes que são úteis no presente processo geralmente incluem qualquer composto orgânico tendo pelo menos um grupo alquilante disponível capaz de reagir com o composto aromático alquilável, o grupo alquilante tipicamente possuindo de 1 a 5 átomos de carbono. Exemplos de agentes alquilantes adequados são olefinas tais como etileno, propileno, os butenos e os pentenos; alcoóis (incluindo monoalcoóis, dialcoóis, trialcoóis etc.) tais como metanol, etanol, os propanóis, os butanóis e os pentanóis; aldeídos tais como formaldeído, acetaldeído, propionaldeído, butiraldeído e n-valeraldeído; e halogenetos de alquil tais como cloreto de metila, cloreto de etila, os cloretos de propila, os cloretos de butila e os cloretos de pentila, e assim por diante.

De preferência, os estoques de alimentação no presente processo são benzeno e etileno e o produto reacional desejado é etilbenzeno.

Reação de alquilação

A etapa primária na reação de alquilação envolve contatar o composto aromático alquilável com um agente alquilante na presença de um catalisador de alquilação em condições tais que o agente alquilante reage com o composto aromático alquilável para produzir seletivamente o composto monoalquilaromático desejado. Embora a reação de alquilação possa ocorrer na fase vapor, geralmente é desejável controlar as condições de alquilação de forma a manter o composto aromático alquilável substancialmente na fase líquida. Por e-

xemplo, onde o composto aromático alquilável inclui benzeno, o alqueno inclui etileno e o composto alquilaromático inclui etilbenzeno, as condições de alquilação convenientemente compreendem uma temperatura entre cerca de 50°C e cerca de 270°C e uma pressão
5 entre cerca de 1.000 kPa e cerca de 10.000 kPa.

Em uma modalidade, o catalisador de alquilação compreende pelo menos uma peneira molecular de poro médio com um índice de contração de 2-12 (como definida na Patente US N° 4.016.218). Peneiras moleculares de poro médio adequadas incluem
10 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, e ZSM-48. ZSM-5 está descrito detalhadamente nas Patentes US N°s 3.702.886 e Re. 29.948. ZSM-11 está descrito detalhadamente na Patente US N° 3.709.979. ZSM-12 está descrito na Patente US N° 3.832.449. ZSM-22 está descrito na Patente US N° 4.556.477. ZSM-23 está descrito na Patente US N° 4.076.842. ZSM-35 está descrito na Patente
15 US N° 4.016.245. ZSM-48 está descrito mais particularmente na Patente US N° 4.234.231.

Em outra modalidade, o catalisador de alquilação compreende pelo menos uma peneira molecular da família MCM-22. Conforme usado neste relatório, o termo "peneira molecular da família MCM-22" (ou "material da família MCM-22" ou "material da família MCM-22" ou "zeólito da família MCM-22") inclui um ou mais de:
20

peneiras moleculares feitas de uma unidade celular de bloco de construção cristalino de primeiro grau comum, unidade celular esta que tem uma topologia de estrutura MWW. (Uma unidade celular é um arranjo espacial de átomos que se agrupados ("tiled") no espaço tridimensional descreve a estrutura de um cristal. Tais estruturas cristalinas estão discutidas em "Atlas of Zeolite Framework Types", Fifth edition, 2001, cujo conteúdo está aqui incorporado em sua
25 integridade a título de referência);

peneiras moleculares feitas de um bloco de construção de segundo grau comum, *sendo um agrupamento ("tiling") bidimen-

sional de tais unidades celulares de topografia de estrutura MWW, formando uma monocamada tendo a espessura de uma unidade celular, de preferência a espessura de uma unidade celular c;

5 peneiras moleculares feitas de blocos de construção de segundo grau comuns, sendo camadas de uma ou mais unidades celulares de espessura, onde a camada de mais de uma unidade celular de espessura é feita a partir de empilhamento, acondicionamento, ou junção de pelo menos duas monocamadas de uma unidade celular de espessura. O empilhamento de tais blocos de construção
10 de segundo grau pode ser feito de forma regular, de forma irregular, de forma aleatória, ou qualquer combinação destas; e

peneiras moleculares feitas por qualquer combinação 2-bidimensional ou 3-tridimensional regular ou aleatória de unidades celulares tendo a topologia de estrutura MWW.

15 Peneiras moleculares da família MCM-22 incluem as peneiras moleculares tendo um padrão de difração de raios-X incluindo máximos de espaçamento d a $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ e $3,42 \pm 0,07$ Angstrom. A difração de raios-X usada para caracterizar o material é obtida por técnicas tradicionais usando o dubleto K-alfa de
20 cobre como radiação incidente e um difratômetro equipado com um contador de cintilação e um computador associado como o sistema de coleta.

Materiais da família MCM-22 incluem MCM-22 (descrito na Patente US N° 4.954.325), PSH-3 (descrito na Patente US N°
25 4.439.409), SSZ-25 (descrito na Patente US N° 4.826.667), ERB-1 (descrito na Patente Europeia N° 0293032), ITQ-1 (descrito na Patente US N° 6.077.498), ITQ-2 (descrito na Publicação de Patente Internacional N° WO97/17290), MCM-36 (descrito na Patente US N° 5.250.277), MCM-49 (descrito na Patente US N° 5.236.575), MCM-56
30 (descrito na Patente US N° 5.362.697), UZM-8 (descrito na Patente US N° 6.756.030), e misturas dos mesmos.

Em uma outra modalidade, o catalisador de alquilação

compreende uma ou mais peneiras moleculares de poro grande com um índice de contração inferior a 2. Peneiras moleculares de poro grande adequadas incluem zeólito beta, zeólito Y, Y Ultraestável (USY), Y Desaluminizado (Deal Y), mordenita, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, e ZSM-20. O zeólito ZSM-14 está descrito na Patente US N° 3,923,636. O zeólito ZSM-20 está descrito na Patente US N° 3.972.983. O zeólito Beta está descrito nas Patentes US N°s 3.308.069, e Re. N° 28.341. A peneira molecular Y Ultraestável de baixo teor de sódio (USY) está descrita nas Patentes US N°s 3.293.192 e 3.449.070. O zeólito Y Desaluminizado (Deal Y) pode ser preparado pelo método descrito na Patente US N° 3.442.795. O zeólito UHP-Y está descrito na Patente US N° 4.401.556. Mordenita é um material natural, mas também se encontra disponível em formas sintéticas, tais como TEA-mordenita (isto é, mordenita sintética preparada a partir de uma mistura reacional compreendendo um agente direcionador à base de tetraetilamônio). A TEA-mordenita está descrita nas Patentes US N°s 3.766.093 e 3.894.104.

Peneiras moleculares preferidas para a reação de alquilação compreendem zeólito beta, ZSM-5, e peneiras moleculares da família MCM-22.

As peneiras moleculares acima podem ser usadas como o catalisador de alquilação sem qualquer aglutinante ou matriz, isto é, na chamada forma autoligada. Alternativamente, a peneira molecular pode ser composta com outro material que seja resistente às temperaturas e outras condições empregadas na reação de alquilação. Tais materiais incluem materiais ativos e inativos e zeólitos sintéticos ou naturais assim como materiais inorgânicos tais como argilas e/ou óxidos tais como alumina, sílica, sílica-alumina, zircônia, titânia, magnésia ou misturas destes e outros óxidos. Estes últimos podem ser de ocorrência natural ou estar na forma de precipitados gelatinosos ou géis incluindo misturas de sílica e óxidos metálicos. Argilas também podem ser incluídas com os aglutinantes do tipo óxido para modificar

as propriedades mecânicas do catalisador ou para auxiliar na sua manufatura. O uso de um material em conjunto com a peneira molecular, isto é, combinado com a mesma ou presente durante sua síntese, que é ele próprio cataliticamente ativo, pode alterar a conversão e/ou seletividade do catalisador. Os materiais inativos servem adequadamente como diluentes para controlar a quantidade de conversão de modo que é possível obter produtos de forma econômica e sistemática sem o emprego de outros meios para controlar a taxa de reação. Estes materiais podem ser incorporados em argilas naturais, por exemplo, bentonita e caulim, para melhorar a resistência à trituração do catalisador em condições operacionais comerciais e para funcionar como aglutinantes ou matrizes para o catalisador. As proporções relativas de peneira molecular para a matriz de óxido inorgânico pode variar amplamente, com o teor de peneira variando de cerca de 1 a cerca de 90 por cento em peso e mais geralmente, particularmente, quando o composto é preparado na forma de contas, na faixa de cerca de 2 a cerca de 80 por cento em peso do composto.

O catalisador de alquilação pode ser fornecido como um único leito de catalisador, normalmente um leito fixo, em um reator de alquilação. No entanto, para intensificar a monosseletividade da reação, o catalisador de alquilação normalmente é dividido em uma pluralidade de leitos de catalisadores ligados em série, com substancialmente todo o composto aromático alquilável sendo alimentado no primeiro leito de catalisador e a alimentação de agente alquilante sendo dividida entre os leitos.

Reação de transalquilação

O efluente proveniente da reação de alquilação inevitavelmente conterá alguns compostos aromáticos polialquilados, além do produto monoalquilado desejado e de composto aromático alquilável não reagido. Portanto, o efluente de alquilação é passado para um sistema de separação de produtos, normalmente uma série de colunas de destilação, que não apenas serve para remover o com-

posto aromático alquilado não reagido, e o produto monoalquilado desejado, como também separa as espécies polialquiladas. Na etapa primária da reação de transalquilação, as espécies polialquiladas são então alimentadas em um reator de transalquilação, que é separado do reator de alquilação, onde produto monoalquilado adicional é produzido por reação das espécies polialquiladas com composto aromático adicional na presença de um catalisador de transalquilação. Tipicamente, o reator de transalquilação é operado em condições tais que os compostos aromáticos polialquilados e o composto aromático alquilável estão pelo menos predominantemente na fase líquida.

Por exemplo, condições adequadas para realizar a transalquilação de benzeno em fase líquida com polietilbenzenos podem incluir uma temperatura de cerca de 150°C a cerca de 260°C, uma pressão de 7000 kPa ou mais baixa, uma WHSV com base no peso da alimentação líquida total na zona de reação de cerca de 0,5 a cerca de 100 hr⁻¹ e uma relação molar de benzeno para polietilbenzeno de cerca de 1:1 a cerca de 30:1.

O catalisador de transalquilação pode compreender uma ou mais de quaisquer das peneiras moleculares discutidas acima em relação ao catalisador de alquilação, tais como um material da família MCM-22, e pode ser usado com ou sem um aglutinante ou matriz. Normalmente, no entanto, apesar de tanto o catalisador de transalquilação quanto o catalisador de alquilação compreenderem peneiras de moleculares aluminossilicato, o catalisador de transalquilação tem uma relação molar de sílica para alumina menor que aquela do catalisador de alquilação. Além disso, o catalisador de transalquilação normalmente emprega uma peneira molecular tendo um tamanho de poro maior que aquele do catalisador de alquilação.

Geralmente, o catalisador de transalquilação compreende uma peneira molecular com um índice de contração inferior a 2, particularmente uma peneira molecular selecionada do grupo que consiste em zeólito beta, zeólito Y, Y Ultraestável (USY), Y Desaluminizado

(Deal Y), Y de Terra Rara (REY), mordenita, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-18, ZSM-20, e misturas dos mesmos.

Tratamento do estoque de alimentação

5 Como discutido acima, o estoque de alimentação aromá-
tico alquilável fresco empregado no presente processo normalmente
conterá quantidades significativas de venenos de catalisador, particu-
larmente compostos de nitrogênio reativos e compostos de nitrogênio
não reativos, assim como água. Tipicamente, portanto, o estoque de
10 alimentação aromático é submetido a uma etapa de pré-tratamento
para reduzir seu teor de água e para remover pelo menos um pouco
dos venenos de catalisador. Tal pré-tratamento normalmente envolve
passar o estoque de alimentação aromático alquilável por uma zona
de desidratação, tal como uma unidade de remoção de componentes
leves, antes ou depois de um leito de um adsorvente, tal como uma
15 argila, uma resina ou uma peneira molecular, geralmente em condi-
ções ambientes ou próximas às condições ambientes, tais como uma
temperatura de cerca de 25°C a cerca de 250°C, de preferência de
cerca de 25°C a cerca de 150°C, e uma pressão de cerca de 50 a
cerca de 10,000 kPa.

20 Em seguida, o estoque de alimentação aromático alquilá-
vel é passado por uma coluna de fracionamento para separar a fase
aquosa e a fase hidrocarboneto na corrente superior. Um estoque de
alimentação aromático seco é separado da corrente inferior que con-
tém no máximo 100 ppm de água. Verificamos que alguns dos vene-
25 nos de catalisador são removidos do sistema com a fase aquosa.

No entanto, embora o pré-tratamento adsortivo e o fracio-
namento sejam eficazes para remover muitas das impurezas nocivas
no estoque de alimentação aromático alquilável, verificamos que,
mesmo depois de tal pré-tratamento, os níveis de impurezas, particu-
30 larmente de compostos de nitrogênio reativos, são suficientemente
altos embora em alguns casos não detectáveis para resultar em re-
dução significativa na vida útil do catalisador, particularmente do cata-

lisador de alquilação, se o estoque de alimentação aromático for deixado entrar em contato com o catalisador sem tratamento posterior. Portanto, no presente processo, todo o estoque de alimentação aromático alquilável fresco, seja com ou sem pré-tratamento adsorativo, é alimentado no catalisador de transalquilação de maneira que este último age não apenas para facilitar a conversão dos subprodutos aromáticos polialquilados em produto monoalquilado adicional como também age como um leito protetor reativo para reduzir ainda mais o nível de impurezas no estoque de alimentação, tipicamente em pelo menos 10%, tal como em pelo menos 20%, por exemplo em pelo menos 30%.

O uso do catalisador de transalquilação como um leito protetor reativo resulta necessariamente em pouco envenenamento do catalisador de transalquilação, mas, como pode ser escolhido um catalisador de transalquilação tendo uma relação molar de sílica para alumina mais baixa e um tamanho de poro maior que o catalisador de alquilação, ele geralmente é mais eficaz como leito protetor do que, por exemplo, arranjos conhecidos que empregam um leito de catalisador de alquilação como o leito protetor. Além disso, o fato de alimentar todo o benzeno de reposição no reator de transalquilação permite que uma relação molar muito mais alta de benzeno para os compostos aromáticos polialquilados seja mantida na etapa de transalquilação. Isto resulta na produção reduzida de subprodutos, uma maior conversão por passe e um rendimento termodinâmico mais alto do produto monoalquilado desejado. Com uma maior conversão por passe dos compostos aromáticos polialquilados, as taxas de reciclo diminuem e a quantidade de subprodutos requerendo destilação também diminui. No todo, os custos com energia são, por conseguinte reduzidos. Tipicamente, no presente processo, a relação molar de benzeno para compostos aromáticos polialquilados alimentados no reator de transalquilação é de pelo menos 1:1, tal como entre cerca de 1:1 e cerca de 30:1; 1:1 e 15:1; e 1:1 e 10:1.

Em uma modalidade, o processo emprega dois leitos separados de catalisador de transalquilação, cada um deles podendo passar intermitentemente de um modo operante, no qual o leito catalítico funciona como um leito protetor reativo e transalquilante, para um modo inoperante, no qual o catalisador é regenerado ou substituído. Desta maneira, um leito está sempre no modo operante, ao passo que o outro estará no modo inoperante. Também, estes leitos podem ser operados em série ou em paralelo.

Uma modalidade do presente processo, na qual o composto aromático alquilável é benzeno e o agente alquilante é uma corrente de etileno diluído, está mostrada na figura 1.

Com referência à figura 1, uma alimentação de benzeno fresca tendo impurezas, tais como impurezas de nitrogênio, é fornecido pela linha 11 e passada para uma unidade de adsorção 12 que contém absorventes de peneiras moleculares e/ou outros materiais de tratamento, incluindo, por exemplo, argila e/ou resinas, para remover pelo menos uma porção das impurezas de alimentação. A alimentação de benzeno fresca tratada é passada para um reator de transalquilação 13, que também recebe polietilbenzenos (PEBs) como uma corrente superior de 14 proveniente de uma coluna de destilação de PEB 15. O reator de transalquilação 13 contém um ou mais leitos de catalisador de transalquilação, tais como zeólito beta, zeólito Y, Y Ultraestável (USY), Y Desaluminizado (Deal Y), Y de Terra Rara (REY), mordenita, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20, e misturas dos mesmos, e é operado em condições tais que o benzeno e os PEBs estão predominantemente na fase líquida e reagem para produzir etilbenzeno (EB). O reator de transalquilação 13 também age como um leito protetor para remover pelo menos parte das impurezas de nitrogênio reativas e outras impurezas na alimentação de benzeno fresca.

O efluente proveniente do reator de transalquilação 13 é composto principalmente de benzeno não reagido tendo uma quantidade reduzida de impurezas, produto de EB, PEBs e compostos pe-

sados, que saem do reator 13 pela linha 16. O efluente na linha 16 é alimentado em uma coluna de destilação de benzeno 17 onde o benzeno não reagido é separado do efluente como uma corrente superior 18. A corrente de benzeno 18 é então alimentada, junto com uma
5 corrente de alimentação de etileno 19, em um reator de alquilação 21 contendo uma pluralidade de leitos de catalisador de alquilação ligados em série, tal como um zeólito da família MCM-22. O reator de alquilação é operado em condições tais que o benzeno está predominantemente na fase líquida e reage com a alimentação de etileno para
10 produzir EB, junto com um pouco de PEBs.

O efluente proveniente do reator de alquilação 21 é composto principalmente de benzeno não reagido, produto de EB e um pouco de PEBs. O efluente de alquilação deixa o reator 21 pela linha 22 e é alimentado na coluna de destilação de benzeno 17. O benzeno
15 não reagido é removido do efluente de alquilação na coluna 17 e passa como parte da corrente superior 18 de volta o reator 21, deixando uma corrente inferior 23 composta principalmente de produto de EB e PEBs. A corrente inferior é passada para uma coluna de destilação de EB 24, onde o produto de EB é recuperado como uma cor-
20 rente superior 25, enquanto que a corrente inferior 26 é alimentada na coluna de PEBs 15. Na coluna de PEBs 15, os PEBs são removidos como uma corrente superior 14 dos materiais pesados, que são descartados como corrente de despejo 27.

Em contraste, um processo típico da técnica anterior para
25 produzir EB está mostrado na figura 2, onde os mesmos números são empregados para indicar componentes em comum com a modalidade da figura 1. Portanto na figura 2, a corrente de benzeno fresca 11, depois de passar pela unidade de adsorção 12 e o efluente não tratado 16 proveniente da unidade de transalquilação são alimentados na
30 coluna de benzeno 17. Parte da corrente superior de benzeno 18, que ainda contém impurezas de alimentação (isto é, impurezas de nitrogênio reativas e outras impurezas), é alimentada em um leito pro-

tetor reativo 31 contendo catalisador de alquilação. O restante da corrente superior de benzeno da coluna de benzeno 17 é alimentado como corrente de recuo 32 no reator de transalquilação 13.

- 5 Embora a presente invenção tenha sido descrita e ilustrada com referência a modalidades particulares, os especialistas na técnica vão perceber que a invenção é passível de variações não necessariamente ilustradas neste relatório. Por este motivo, então, as reivindicações anexas devem ser consultadas apenas com o propósito de determinar o verdadeiro escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a alquilação de um composto aromático alquilável para produzir um composto aromático monoalquilado, caracterizado pelo fato de que compreende:

- 5 (a) passar uma primeira corrente de alimentação compreendendo todos os compostos aromáticos alquiláveis frescos e uma ou mais impurezas incluindo compostos de nitrogênio reativo para uma primeira zona de reação compreendendo um catalisador de transalquilação;
- 10 (b) passar uma segunda corrente de alimentação compreendendo compostos aromáticos polialquilados para a referida primeira zona de reação;
- (c) contatar as referidas primeira e segunda correntes de alimentação com o referido catalisador de transalquilação na referida primeira zona de reação em condições para transalquilar os referidos compostos aromáticos polialquilados com o referido composto aromático alquilável para produzir o referido composto aromático monoalquilado, e remover pelo menos parte das referidas impurezas de compostos de nitrogênio reativo;
- 15 (d) remover da referida primeira zona de reação uma primeira corrente de efluente compreendendo composto aromático alquilável não reagido e o referido composto aromático monoalquilado;
- 20 (e) passar a referida primeira corrente de efluente para um sistema de fracionamento para separar a referida primeira corrente de efluente em uma primeira fração leve compreendendo o referido composto aromático alquilável não reagido e uma primeira fração pesada compreendendo o referido composto aromático monoalquilado;
- 25 (f) recuperar o composto aromático monoalquilado da referida primeira fração pesada;
- 30 (g) passar a referida primeira fração leve compreendendo o referido composto aromático alquilável e uma terceira corrente

de alimentação compreendendo um agente alquilante para uma segunda zona de reação compreendendo um catalisador de alquilação;

- (h) contatar a referida primeira fração leve e uma terceira corrente de alimentação com o referido catalisador de alquilação na referida segunda zona de reação em condições para alquilar o referido composto aromático alquilável com o referido agente alquilante e produzir uma segunda corrente de efluente compreendendo o referido composto aromático monoalquilado, compostos aromáticos alquiláveis não reagidos e compostos aromáticos polialquilados; e
- (i) recuperar o composto aromático monoalquilado da referida segunda corrente de efluente.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as referidas impurezas de alimentação na referida primeira corrente de alimentação compreendem pelo menos 0,02 ppm em peso da referida primeira corrente de alimentação.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as referidas impurezas de alimentação na referida primeira corrente de alimentação são selecionadas do grupo que consiste em compostos tendo um ou mais dos seguintes elementos: halogênios, oxigênio, enxofre, arsênico, selênio, telúrio, fósforo e metais do grupo 1 ao grupo 12.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos 10 % em peso dos referidos compostos de nitrogênio reativo são removidos.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda:

- (j) passar a referida segunda corrente de efluente para um sistema de fracionamento para separar a referida segunda corrente de efluente em uma segunda fração leve compreendendo composto aromático alquilável não reagido e uma segunda fração pesada compreendendo o referido composto aromático monoalquilado e compostos aromáticos polialquilados, o referido composto aromático

monoalquilado sendo recuperado em (h) a partir da referida segunda fração pesada.

5 6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a referida segunda fração leve compreendendo composto aromático alquilável não reagido é passada para a referida segunda zona de reação.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda as etapas, de forma intermitente:

10 (m) suspender a passagem das referidas primeira e segunda correntes de alimentação para a referida primeira zona de reação;

15 (n) passar as referidas primeira e segunda correntes de alimentação para uma terceira zona de reação compreendendo um catalisador de transalquilação;

20 (o) contatar as referidas primeira e segunda correntes de alimentação com o referido catalisador de transalquilação na referida terceira zona de reação em condições para remover pelo menos parte das referidas impurezas de alimentação na referida primeira corrente de alimentação e para transalquilar os referidos compostos aromáticos polialquilados com o referido composto aromático alquilável para produzir o referido composto aromático monoalquilado; e

 (p) substituir ou regenerar o catalisador de transalquilação na referida primeira zona de reação.

25 8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador de transalquilação compreende uma peneira molecular selecionada do grupo que consiste em zeólito beta, zeólito Y, Y Ultraestável (USY), Y Desaluminizado (Deal Y), mordenita, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, e ZSM-20.

30 9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador de alquilação compreende uma peneira molecular selecionada do grupo que consiste em zeólito

beta, uma peneira molecular com um índice de contração de cerca de 2 a cerca de 12, e uma peneira molecular da família MCM-22.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador de alquilação compreende
5 uma peneira molecular da família MCM-22 selecionada do grupo que consiste em MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30, MCM-36, MCM-49, MCM-56, UZM-8 e misturas dos mesmos.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as referidas condições na referida primeira zona de reação durante o referido contato (c) são tais que mantêm o
10 referido composto aromático polialquilado e o referido composto aromático alquilável substancialmente na fase líquida ou as referidas condições na referida segunda zona de reação durante o referido contato (h) são tais que mantêm o referido composto aromático alquilável
15 substancialmente na fase líquida.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido composto aromático alquilável compreende benzeno ou naftaleno.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido agente alquilante compreende pelo
20 menos um de etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, e isobutileno.

Fig. 1

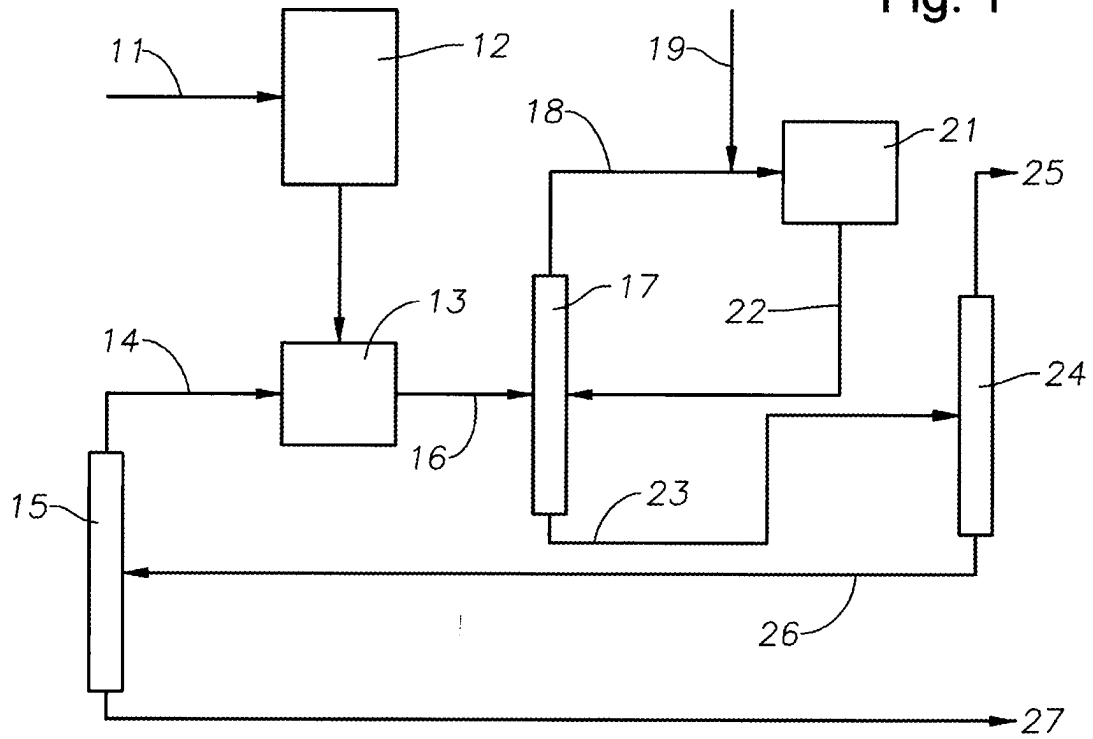


Fig. 2

