



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 928**

51 Int. Cl.:
C07C 15/073 (2006.01)
C07C 2/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01204558 .9**
96 Fecha de presentación : **26.11.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1211233**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.06.2002**

54 Título: **Procedimiento de alquilación multi-fase.**

30 Prioridad: **04.12.2000 US 729032**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es:
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy), BE

72 Inventor/es: **Merrill, James T. y**
Butler, James R.

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Procedimiento de alquilación multi-fase.

5 **Campo del invento**

Este invento implica un procedimiento de alquilación/transalquilación aromático que implica etilación en fase de vapor de benceno sobre un catalizador de alquilación de tamiz molecular seguido de alquilación en fase líquida de la salida de reacción en fase de vapor seguido de transalquilación separada.

10 **Antecedentes del invento**

En la industria de elaboración química son bien conocidos procedimientos de conversión aromáticos que se llevan a cabo sobre catalizador de tamiz molecular. Estas reacciones de conversión aromática incluyen la alquilación de sustratos aromáticos tales como benceno para producir aromáticos de alquilo tal como etilbenceno, etiltolueno, cumeno o aromáticos superiores y la transalquilación de polialquil bencenos a monoalquil bencenos. Típicamente un reactor de alquilación que produce una mezcla de mono- y poli-alquil bencenos puede acoplarse a través de varias etapas de separación a un reactor de transalquilación de corriente descendente. Estos procedimientos de conversión de alquilación y transalquilación pueden llevarse a cabo en la fase líquida, en la fase de vapor o bajo condiciones en donde están presentes ambas fases de líquido y vapor.

Las reacciones de alquilación y transalquilación pueden ocurrir simultáneamente dentro de un reactor simple. Por ejemplo, en donde se utilizan varios lechos catalíticos conectados en serie en un reactor de alquilación como se describe a continuación es práctica convencional utilizar inyección interetapas del sustrato aromático entre los lechos catalíticos, lo cual tiende a favorecer las reacciones de transalquilación dentro del reactor de alquilación. Por ejemplo, en la etilación de benceno con etileno para producir etilbenceno, el producto de alquilación dentro del reactor incluye no solo etilbenceno sino también polietilbenceno, principalmente dietilbenceno con cantidades reducidas de trietilbenceno, así como otros aromáticos alquilados tal como cumeno y butilbenceno. La inyección interetapas del etileno resulta no solo en reacciones de alquilación adicionales, sino también en reacciones de transalquilación en donde, por ejemplo, benceno y dietilbenceno sufren transalquilación para producir etilbenceno. Así pues, aún cuando se conecte un reactor de transalquilación separado corriente abajo a través de una serie de etapas de separación es práctica aceptada minimizar la polialquilación dentro del reactor de alquilación con el fin de facilitar el tratamiento y etapas de separación subsiguientes.

Un ejemplo de alquilación en fase de vapor se encuentra en la patente U.S. n° 4.107.224 de Dwyer. Aquí la etilación en fase de vapor de benceno sobre un catalizador de zeolita se lleva a cabo en un reactor de flujo descendente que tiene cuatro lechos catalíticos conectados en serie. La salida del reactor se pasa a un sistema de separación en donde se recupera producto de etilbenceno, con el reciclo de polietilbencenos al reactor de alquilación en donde sufren reacciones de transalquilación con benceno. Los catalizadores utilizados en Dwyer se caracterizan en términos de aquellos que tienen un índice de costreñimiento dentro de la gama aproximada de 1-12 e incluyen, con el índice de costreñimiento entre paréntesis, ZSM-5 (8,3), ZSM-11 (8,7), ZSM-12 (2), ZSM-35 (4,5), ZSM-38 (2) y materiales similares.

El tamiz molecular, silicalito, es un catalizador de alquilación bien conocido. Por ejemplo, la patente U.S. n° 4.520.220 de Watson *et al* describe el uso de catalizadores de silicalito que tienen un tamaño de cristal medio inferior a 8 micras y una relación sílice/alúmina de por lo menos entorno de 200 en la etilación de un sustrato aromático tal como benceno o tolueno para producir etilbenceno o etiltolueno, respectivamente. Como se describe en Watson *et al*, el procedimiento de alquilación puede llevarse a cabo en un reactor de alquilación multilecho a temperaturas comprendidas entre alrededor de 350°-500°C y, mas deseablemente, entorno de 400°-475°C, con o sin una co-alimentación de vapor. Las condiciones del reactor en Watson *et al* son tales que proporcionan generalmente condiciones de alquilación en fase de vapor.

En la patente U.S. n° 4.922.053 de Wagnespach se describe otro procedimiento que utiliza silicalito y que implica la etilación de benceno bajo condiciones de reacción en fase de vapor acoplado con el reciclo de polietilbenceno conteniendo productos de vuelta al reactor de alquilación. Aquí la alquilación se lleva a cabo a temperaturas generalmente en la gama de 370°C a alrededor de 470°C y presiones comprendidas entre la atmosférica hasta alrededor de 25 atmósferas sobre un catalizador tal como silicalito o ZSM-5. Los catalizadores se describen como siendo sensibles a la humedad y debe tomarse cuidado para prevenir la presencia de humedad en la zona de reacción. El reactor de alquilación/transalquilación comprende cuatro lechos catalíticos conectados en serie. Se introduce benceno y etileno en la parte superior del reactor al primer lecho catalítico acoplado mediante reciclo de una fracción de polietilbenceno a la parte superior del primer lecho catalítico así como la inyección interetapas de polietilbenceno y benceno en puntos diferentes del reactor.

Otro procedimiento que implica el uso de un silicalito como un catalizador de alquilación implica la alquilación de un sustrato de alquilbenceno con el fin de producir dialquilbenceno de un contenido de isómero orto suprimido. Así pues, como se describe en la patente U.S. n° 4.489.214 de Butler *et al*, se utiliza silicalito como un catalizador en la alquilación de un sustrato monoalquilado, tolueno o etilbenceno, con el fin de producir el dilquilbenceno correspondiente, tal como etil tolueno o dietilbenceno. En Butler *et al* se describe específicamente la etilación de tolueno

para producir etiltolueno bajo condiciones en fase de vapor a temperaturas que oscilan entre 350° y 500°C. Como se describe en Butler la presencia de etiltolueno orto en el producto de reacción es sustancialmente inferior que la cantidad de equilibrio termodinámico en las condiciones de reacción en fase de vapor utilizadas.

- 5 La patente U.S. n° 4.185.040 de Ward *et al* describe un procedimiento de alquilación que utiliza un catalizador de tamiz molecular de bajo contenido de sodio que se dice que es especialmente útil en la producción de etilbenceno de benceno y etileno y cumeno de benceno y propileno. El contenido de Na₂O de la zeolita debe ser inferior a 0,5% en peso. Ejemplos de zeolitas apropiadas incluyen tamices moleculares de los tipos X, Y, L, B, ZSM-5 y cristal omega, prefiriéndose zeolita Y estabilizada con hidrógeno. Se describe específicamente una zeolita Y de amonio estabilizada
10 con vapor conteniendo alrededor de 0,2% de Na₂O. Se describen varias formas catalíticas en la patente de Ward *et al*. Si bien pueden utilizarse extruidos cilíndricos una forma de catalizador particularmente preferida es una forma llamada "trilobal" que se configura en cierto modo como un trébol de tres hojas. La relación superficial área/volumen del extruido debe estar dentro de la gama de 85-160 pulg.⁻¹. El procedimiento de alquilación puede llevarse a cabo con flujo ascendente o descendente, prefiriéndose el último, y de preferencia bajo condiciones de temperatura y presión de modo que por lo menos esté presente cierta fase líquida, cuando menos hasta que se haya consumido sustancialmente
15 todo el agente alquilante olefinico. Ward *et al* establecen que se produce rápida desactivación del catalizador bajo la mayoría de condiciones de alquilación cuando no está presente fase líquida.

- La patente U.S. n° 4.169.111 de Wight describe un procedimiento de alquilación/transalquilación para la fabricación de etilbenceno utilizando aluminosilicatos cristalinos en los reactores de alquilación y transalquilación. Los catalizadores en los reactores de alquilación y transalquilación pueden ser iguales o diferentes e incluyen zeolitas de bajo contenido de sodio que tienen relaciones molares de sílice/alúmina entre 2 y 80, de preferencia entre 4 y 12. Ejemplos de zeolitas incluyen tamices moleculares de los tipos X, Y, L, B, ZSM-5 y cristal omega, prefiriéndose zeolita Y estabilizada con vapor conteniendo alrededor de 0,2% de Na₂O. El reactor de alquilación se opera en un
25 modo de flujo descendente y bajo condiciones de temperatura y presión en donde está presente algo de fase líquida. La salida del reactor de alquilación se enfría en un intercambiador de calor y se suministra a columnas de separación de benceno de las que se recupera el benceno por la cabeza y recicla al reactor de alquilación. La fracción de fondos de ebullición superior inicial de las columnas de benceno que comprenden etilbenceno y poletilbenceno se suministra a una columna de etilbenceno inicial de la que se recupera el etilbenceno como el producto de proceso. El producto
30 de los fondos de la columna de etilbenceno se suministra a una tercera columna que se opera para proporcionar una fracción de cabeza de dietilbenceno sustancialmente puro que contiene de 10 a 90%, de preferencia de 20 a 60% de dietilbenceno. La fracción de cabeza de dietilbenceno se recicla al reactor de alquilación, mientras que un corte lateral conteniendo el dietilbenceno y trietilbenceno y compuestos de peso molecular superior restantes se suministra al reactor junto con benceno. El efluente del reactor se recicla a través del intercambiador de calor a la columna de
35 benceno.

- La patente U.S. n° 4.774.377 de Barger *et al* describe un procedimiento de alquilación/transalquilación que implica el uso de zonas de reacción de alquilación y transalquilación separadas, con reciclo del producto transalquilado a una zona de separación intermedia. En el procedimiento de Barger las condiciones de temperatura y presión se ajustan de modo que las reacciones de alquilación y transalquilación tengan lugar en esencialmente la fase líquida. El catalizador de transalquilación es un tamiz molecular de aluminosilicato que incluye zeolitas de tipo X, tipo Y, Y ultraestable, tipo omega y tipo mordenita, prefiriéndose la última. El catalizador utilizado en la zona de reacción de alquilación es un material que contiene ácido fosfórico sólido. Pueden utilizarse también catalizadores de aluminosilicato y se suministra agua que varía de 0,01 a 6 por ciento en volumen a la zona de reacción de alquilación. La salida de
45 la zona de reacción de alquilación se suministra a primera y segunda zonas de separación. El agua se recupera en la primera zona de separación. En la segunda zona de separación se separan productos aromáticos intermedios y productos trialquil-aromáticos y mas pesados para proporcionar una entrada a la zona de reacción de transalquilación que tenga solo componentes dialquil aromáticos, o sea dietilbenceno en el caso de un procedimiento de fabricación de etilbenceno o diisopropilbenceno en el caso de producción de cumeno. Se suministra también un sustrato de benceno
50 a la zona de transalquilación para la reacción de transalquilación y la salida de la zona de transalquilación se recicla a la primera zona de separación. Las zonas de alquilación y transalquilación pueden operarse en configuraciones de flujo descendente, ascendente u horizontal.

- La publicación EPA 467.007 de Butler describe otros procedimientos que tienen zonas de alquilación y transalquilación separadas que utilizan varios catalizadores de tamiz molecular y con la salida del reactor de transalquilación siendo reciclada a una zona de separación intermedia. Aquí, una zona de separación de benceno, de la que se recupera una fracción de etilbenceno/polietilbenceno del fondo con reciclado de la fracción de benceno de cabeza al reactor de alquilación es precedida de una zona de prefraccionación. La zona de prefraccionación produce una fracción de benceno de cabeza que se recicla junto con los productos de cabeza de la columna de benceno y fracción de fondo
60 que comprende benceno, etilbenceno y polietilbenceno. Dos zonas de separación subsiguientes se interponen entre la zona de separación de benceno y el reactor de transalquilación para proporcionar la recuperación de etilbenceno como el producto de proceso y una fracción de residuo mas pesada. La fracción de polietilbenceno de la última zona de separación se aplica al reactor de transalquilación y la salida se aplica directamente a la segunda columna de separación de benceno o indirectamente a través de un separador y luego a la segunda columna de separación de benceno.
65 Butler describe que el reactor de alquilación puede operarse en la fase líquida con un catalizador tal como zeolita-β, zeolita-Y o zeolita-Ω o en la fase de vapor que utiliza un catalizador tal como silicalito o ZSM-5. En el proceso Butler, en donde la alquilación en fase de vapor está seguida de transalquilación en fase líquida, pueden incluirse cantidades sustanciales de agua en la corriente de alimentación al reactor de alquilación. En este caso el suministro al reactor de

transalquilación puede deshidratarse para reducir el contenido de agua. El catalizador de transalquilación puede tomar la forma de una zeolita-Y o zeolita-Ω.

La patente U.S. 5.998.687 de Woodle *et al* describe un procedimiento para producir etilbenceno en donde benceno se alquila catalíticamente con etileno que comprende por lo menos dos zonas catalíticas. Benceno y etileno contactan un catalizador que comprende zeolita beta en una primera zona catalítica. Etileno y el efluente de la primera zona catalítica contactan un catalizador que comprenden zeolita Y para producir un alquilato que contiene etilbenceno.

La patente US nº 5.847.255 de Ghosh *et al* se refiere a un procedimiento para la producción de etilbenceno mediante alquilación sobre un catalizador de alquilación de silicalito con la subsiguiente transalquilación de dietilbenceno con el catalizador de alquilación y condiciones seleccionadas para retardar la producción de xileno y también la producción de pesados. Un suministro conteniendo benceno y etileno se aplica a una zona de reacción de alquilación en fase gaseosa multietapas. La salida del reactor de alquilación se aplica a una zona de recuperación intermedia para la separación y recuperación de etilbenceno con la recuperación de un componente aromático polialquilado que se suministra junto con benceno a una zona de reacción de transalquilación en donde la fracción aromática polialquilada se somete a desproporcionación para proporcionar un contenido de dietilbenceno reducido y un contenido de etilbenceno mejorado.

La patente EP nº 1 043 296 A2 de Ghosh *et al* se refiere a un procedimiento similar al de la patente anterior US nº 5.847.255.

Sumario del invento

De conformidad con el presente invento se proporciona un procedimiento para la producción de etilbenceno mediante la alquilación de benceno sobre un catalizador de alquilación aromático de tamiz molecular, de preferencia silicalito monoclinico que tiene una relación sílice/alúmina de por lo menos 275, seguido de alquilación en fase líquida y seguido a su vez de transalquilación de componentes aromáticos polialquilados. En la práctica del invento se suministra una materia prima conteniendo benceno a la primera zona de reacción de alquilación que contiene un catalizador de alquilación aromático de tamiz molecular. La zona de reacción se opera a condiciones de temperatura y presión para mantener el benceno en la fase gaseosa y causar etilación en fase gaseosa del benceno con la producción de un producto de alquilación que comprende una mezcla de benceno, etilbenceno y componentes aromáticos polialquilados incluyendo dietilbenceno con xileno presente en solo pequeñas cantidades. Todo o parte del producto de la primera zona de alquilación se suministra a una segunda zona de reacción de alquilación junto con un suministro adicional de etileno. La segunda zona de reacción de alquilación se opera a condiciones de temperatura y presión que mantengan el benceno en la fase líquida o que mantengan el benceno en la fase supercrítica. La segunda zona de reacción de alquilación contiene un catalizador de alquilación aromático de tamiz molecular, de preferencia un tamiz molecular de tamaño de poro intermedio elegido del grupo de zeolita-Y, zeolita omega, zeolita beta y zeolita La-Beta, y se opera bajo condiciones para producir una mezcla de benceno y etilbenceno. La salida de la segunda zona de reacción de alquilación se suministra a una zona de recuperación intermedia para la separación y recuperación de etilbenceno y la separación y recuperación de un compuesto aromático polialquilado incluyendo dietilbenceno. En una modalidad preferida del invento por lo menos una porción del componente polialquilado se suministra junto con benceno a una zona de reacción de transalquilación. La zona de reacción de transalquilación se opera, de preferencia en la fase líquida, para causar desproporcionación de la fracción aromática polialquilada para producir un producto de desproporcionación conteniendo benceno sin reaccionar y con un contenido de dietilbenceno reducido y un contenido de etilbenceno mejorado. De preferencia el producto de desproporcionación de la zona de transalquilación se suministra a la zona de recuperación intermedia.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de bloque esquemático idealizado de un procedimiento de alquilación de alquilación/transalquilación que incorpora el presente invento.

La figura 2 es un diagrama esquemático de una modificación del procedimiento expuesto en la figura 1.

La figura 3 es una ilustración esquemática de una modalidad preferida del invento que incorpora reactores de alquilación y transalquilación conectados en paralelo separados con una zona de recuperación multi-etapas intermedia para la separación y reciclado de componentes.

La figura 4 es una ilustración esquemática de una zona de alquilación que comprende una pluralidad de lechos catalíticos conectados en serie con la inyección interetapas de componentes de alimentación.

Descripción detallada del invento

El presente invento implica alquilación en fase de vapor de benceno sobre un catalizador de alquilación de silicalito, seguido de un proceso de alquilación ulterior llevado a cabo en la fase líquida o en la región supercrítica para benceno con recuperación subsiguiente de etilbenceno y transalquilación de un producto residual. El catalizador de silicalito preferido utilizado en el procedimiento de alquilación en fase de vapor proporciona actividad extremadamente baja para la producción de aromáticos polialquilados indeseables, específicamente xileno y componentes alquil aromáticos

de alto punto de ebullición a alrededor de 185°C y superior. En la producción de etilbenceno el sustrato de benceno y el agente alquilante de etileno se inyectan en cantidades relativas de modo que el benceno esté bien en exceso de la cantidad equivalente estequiométrica para la reacción de alquilación. Bajo estas circunstancias el constituyente de etileno de la corriente de suministro es el reactivo de control estequiométrico. O sea, el ratio de producción de etilbenceno puede aumentarse aumentando el ratio de inyección de etileno con una reducción correspondiente en la relación molar de benceno/etileno o disminuirse haciendo decrecer el ratio de inyección de etileno con un aumento correspondiente en la relación molar de benceno/etileno. Lo que precede asume, evidentemente, que el ratio de alimentación de benceno permanezca constante. Una dificultad encontrada en el aumento del ratio de flujo de etileno, haciendo decrecer así la relación de benceno/etileno por debajo de un parámetro de diseño designado, es que la producción de productos secundarios indeseados aumenta con frecuencia. Una modalidad preferida del presente invento implica el uso de un catalizador de alquilación que comprende un silicalito predominantemente monoclinico de una alta relación de sílice/alúmina, de preferencia uno que tenga un tamaño de cristal pequeño, lo que faculta que el contenido de etileno de la corriente de alimentación aumente materialmente con solo con un aumento relativamente pequeño o aún sin aumento de xilenos y componentes aromáticos polialquilados de alto punto de ebullición. Específicamente, el catalizador puede caracterizarse en términos de una respuesta de xileno a un aumento del 25% en ratio de etileno (una disminución en el ratio de benceno/etileno del 20%) de modo que el aumento en la producción de xileno no sea superior al 10% respecto a la producción de etilbenceno. De modo similar, para los componentes aromáticos polialquilados pesados con ebullición a 185°C o mas, el aumento correspondiente bajo estas condiciones no es superior al 5% respecto a la producción de etilbenceno. El bajo contenido de xileno en el efluente del reactor de alquilación es particularmente significativo en términos de la separación corriente abajo de etilbenceno puesto que los xilenos, particularmente los meta- y para- isómeros tienen puntos de ebullición muy próximos al punto de ebullición del etilbenceno. De modo análogo un bajo contenido en pesados es deseable en términos de procedimientos de separación corriente a bajo llevados a cabo antes del suministro de dietilbenceno, que tiene un punto de ebullición máximo de alrededor de 185°C, a un reactor de transalquilación de corriente descendente.

La práctica del presente invento seguirá normalmente la práctica aceptada de alquilación en fase de vapor de un sustrato aromático en una primera zona de reacción de alquilación seguido de una reacción de transalquilación separada. Sin embargo, en vez de pasar el producto producido mediante alquilación en fase de vapor directamente a una zona de separación intermedia para la recuperación de etilbenceno y el reciclo de benceno, una porción o parte de este producto se suministra a un segundo reactor de alquilación que se opera en la fase líquida u opcionalmente en la región supercrítica para el benceno. Una modalidad preferida del invento implica el uso en el procedimiento de alquilación en fase de vapor de un catalizador de alquilación de silicalito de alta relación de sílice/alúmina en un modo que actualmente aumente el rendimiento de dietilbenceno de la reacción de alquilación en fase de vapor durante una porción de un ciclo de operación en donde uno de una pluralidad de reactores en fase de vapor paralelos se dispone en un modo de regeneración. El reactor de alquilación puede operar bajo una velocidad espacial relativamente alta de modo que la alquilación sobre el catalizador de silicalito se lleva a cabo para proporcionar un contenido de dietilbenceno sustancialmente superior al que se obtiene bajo condiciones de operación normales. Específicamente el contenido de dietilbenceno se aumenta en un valor incremental de alrededor de 0,2 o mas del contenido de dietilbenceno producido a una velocidad espacial de la mitad de la velocidad espacial mejorada. Esta velocidad espacial mejorada ocurre durante un período relativamente corto de tiempo después del cual se encuentra una velocidad espacial reducida en donde el contenido de dietilbenceno se reduce durante las condiciones de operación normales hasta un valor próximo al valor de equilibrio termodinámico. La producción de dietilbenceno mejorada es desplazada por una selectividad asociada hacia la producción de etilbenceno respecto a la producción de xilenos como un sub-producto. Dicho de otro modo, el contenido de xileno en el producto disminuye de preferencia hasta un valor inferior al 0,06% en peso basado en el etilbenceno en el producto. Además el contenido de orto xileno está contenido a un nivel relativamente bajo, inferior al nivel de equilibrio termodinámico de orto xileno a condiciones de temperatura y presión de la zona de reactor de alquilación. Específicamente el contenido de orto xileno puede disminuir hasta un valor de alrededor de la mitad o menos del valor de equilibrio. A este respecto la relación de equilibrio de los tres isómeros de xileno a una temperatura de alquilación deseada de alrededor de 400°C es 24,3% de orto xileno, 52,3% de meta xileno, y 23,4% de para xileno. La práctica del presente invento puede resultar en un contenido de orto xileno en el producto de reacción de no mas de alrededor del 10% en peso del contenido de xileno total del producto de reacción.

El silicalito preferido utilizado en el procedimiento de alquilación en fase de vapor, en adición a tener un ratio de sílice aluminio relativamente alto, tiene un tamaño de cristal menor que el silicalito tradicionalmente utilizado en procedimientos de alquilación aromáticos. El silicalito, como es bien conocido en el arte, es un catalizador de tamiz molecular que es similar a las zeolitas ZSM-5 pero se caracteriza típicamente por una relación de sílice/alúmina superior proporcionando una relación celular aluminio/unidad inferior a 1 y, en adición, se caracteriza normalmente por tener un tamaño de cristal algo superior a la media que se asocia comúnmente con las zeolitas ZSM. Como es bien conocido en el arte, el silicalito, que en la forma como se sintetiza se caracteriza por simetría ortorrómbica, puede convertirse en simetría monoclinica con un procedimiento de calcinación como se describe, por ejemplo, en la patente U.S. n° 4.599.473 de DeBras *et al.* Como se describe en detalle en DeBras *et al.*, "Physico-chemical characterization of pentasil type materials, I. Precursors and calcined zeolites, and II. Thermal analysis of the precursors," *Zeolites*, 1985, Vol. 5 pp. 369-383, el silicalito tiene un tamaño de cristal relativamente grande. Así pues, a una media de menos de un átomo de aluminio por célula unitaria (una relación de sílice/alúmina de alrededor de 200) el silicalito tiene típicamente un tamaño de cristal medio de quizás 5-10 micras o mas. La patente antes citada n° 4.489.214 de Butler *et al.* describe trabajo experimental que implica la etilación de tolueno sobre silicalito de un tamaño de cristal superior a una micra, que oscila entre 1-2 micras hasta 8 micras. El silicalito se caracteriza además en términos de un gradiente de aluminio variable tal que el gradiente de aluminio es positivo cuando va desde el interior a la superficie del cristal

de tamiz molecular. O sea, el silicalito puede caracterizarse por una porción de núcleo que sea relativamente deficiente en aluminio con una porción de caparazón que es relativamente rica en aluminio. Ha de entenderse que el término "rico en aluminio" es un término relativo y que para silicalito aún la porción de caparazón externa del cristalito tiene un bajo contenido de aluminio.

Como se ha indicado previamente, la salida del reactor de alquilación en fase de vapor se suministra totalmente o en parte a un segundo reactor de alquilación que se designa como un reactor de alquilación de fase líquida. Normalmente el segundo reactor de alquilación se operará bajo condiciones de presión y temperatura en donde en benceno u otro sustrato aromático está en la fase líquida, o sea, a temperatura bien por debajo de la temperatura crítica del benceno u otro sustrato aromático con presión suficiente para mantener el sustrato aromático en la fase líquida. Sin embargo, debido a que la reacción de alquilación subsiguiente puede llevarse a cabo bajo condiciones en donde el sustrato aromático está en la fase supercrítica, o sea a condiciones de temperatura y presión por encima de la temperatura y presión crítica el término "reactor de fase líquida", como aquí se utiliza y se entenderá para denotar un reactor operado en la región supercrítica así como en la región líquida. Como se describe a continuación el catalizador de tamiz molecular utilizado en el segundo reactor de alquilación de fase líquida, tendrá de preferencia un tamaño de poro efectivo superior al tamaño de poro efectivo del catalizador de tamiz molecular en el primer reactor de alquilación en fase gaseosa.

La modalidad preferida del presente invento implica etilación en fase de vapor de benceno en una zona de reacción multietapa conteniendo alta relación de sílice/alúmina seguido de alquilación en fase líquida, seguido luego a su vez de transalquilación en fase líquida con reciclo del producto de desproporciónación recuperado del reactor de transalquilación a una zona de recuperación intermedia. El producto del reactor de alquilación de fase líquida se suministra también a la zona de recuperación intermedia. Esta zona implica, de preferencia, una pluralidad de zonas de separación operada en una forma que proporcione de modo efectivo corrientes de alimentación a los reactores con reciclo de la salida del reactor de transalquilación a una zona de recuperación de benceno corriente abajo del reactor de alquilación en fase líquida. En este modo de operación integrado el producto de transalquilación se aplica, junto con la salida del segundo reactor en fase líquida, a una o ambas etapas de una zona de recuperación de benceno multietapa. Pueden llevarse a cabo etapas de separación subsiguientes en forma de aplicar una alimentación disociada al reactor de transalquilación.

El reactor de alquilación en fase de vapor es una zona de reacción multietapa que contiene por lo menos tres lechos catalíticos conectados en serie que contienen el catalizador de alquilación de silicalito. Mas preferentemente se utilizan cuatro o mas lechos. Como se describe con mayor detalle a continuación el catalizador de alquilación de silicalito es de preferencia silicalito caracterizado por tener una alta monoclinicidad y un pequeño contenido de sodio, ambos en términos de sodio en la estructura de tamiz molecular cristalina y un pequeño contenido de sodio, ambos en términos de sodio en la estructura de tamiz molecular cristalino y en el componente ligante. El catalizador preferido en el segundo reactor de alquilación en fase líquida es de preferencia zeolita Y o zeolita beta, prefiriéndose particularmente zeolita La-Beta. El catalizador preferido utilizado en el reactor de transalquilación es un tamiz molecular también con un tamaño de poro mayor que el tamaño de poro del catalizador de silicalito. De preferencia el catalizador de transalquilación es zeolita Y.

Las zeolitas antes citadas son de por sí bien conocidas en el arte. Por ejemplo, la zeolita Y se describe en la patente antes citada n° 4.185.040 de Ward, y la zeolita beta se describe en la patente U.S. núms. 3.308.069 de Wadlinger y 4.642.226 de Calvert *et al.* La zeolita de lantano beta (LA-BETA) se describe en la publicación EPO n° 507.761 B1 de Shamshoum *et al* y pueden prepararse a partir de zeolita beta mediante intercambio de iones para incorporar lantano en una estructura de tamiz molecular de zeolita beta precursora. Por ejemplo, La-Beta puede prepararse mediante intercambio de iones de zeolita beta de amonio anhidro con solución acuosa de nitrato de lantano seguido de molturación con alúmina tratada con ácido nítrico, extrusión y calcinación. Para una descripción adicional de zeolita Y, zeolita beta, y zeolita La-Beta, se hace referencia a las patentes antes citadas núms. 4.185.040 de Ward, 3.308.069 de Wadlinger y 4.642.226 de Calvert *et al* y EPO 507.761 B1 de Shamshoum *et al.*

Una aplicación preferida del invento es en un sistema que implica reactores de alquilación multietapa con la salida de uno o de ambos reactores de alquilación acoplada a un sistema de separación de cuatro etapas que a su vez suministra una alimentación de polietilbenceno a un reactor de transalquilación. En la modalidad del invento aquí descrita se utilizan dos juegos de reactores de alquilación en paralelo (un juego para alquilación en fase de vapor y el otro juego para alquilación en fase líquida) y un juego de reactores de transalquilación en paralelo. Esto resulta en un modo de operación preferido en donde los reactores de alquilación en paralelo se operan de modo simultáneo en un modo de alquilación mientras que periódicamente un reactor puede quedar fuera de corriente con la corriente de alimentación suministrada por completa al reactor conectado a corriente. En la modalidad ilustrada y descrita a continuación se utilizan dos reactores en paralelo si bien ha de reconocerse que pueden asimismo utilizarse en paralelo tres o mas reactores. Se utiliza una configuración similar para los reactores de transalquilación que para la reactores de alquilación en fase líquida. El resultado es que puede producirse regeneración catalítica simultánea en un reactor durante la operación de los reactores de alquilación y/o transalquilación restantes. Asumiendo que se utilicen dos reactores en paralelo puede verse que este modo de operación, para el mismo caudal de flujo del suministro de alimentación, resultará en la operación de los reactores a dos velocidades espaciales diferentes, siendo la velocidad espacial durante la regeneración de un reactor el doble que con ambos reactores en paralelo en operación.

De preferencia el primer reactor de alquilación en fase de vapor comprende por lo menos cuatro lechos catalíticos como se ha descrito antes. Pueden proporcionarse mas lechos y en ocasiones será ventajoso proporcionar por lo menos seis lechos catalíticos en el reactor de alquilación. El reactor se opera de modo que proporcione alquilación en fase de vapor (tanto el sustrato aromático como el agente de alquilación están en la fase de vapor) a temperaturas que oscilan entre alrededor de 332°C - 427°C (630°F-800°F) en la entrada hasta alrededor de 321°C-454°C (700°F-850°F) en la salida. La presión puede estar dentro de la gama de alrededor de 17 a 31 bar (250 a 450 psi) decreciendo la presión de un lecho al siguiente a medida que aumenta la temperatura. A título de ejemplo el benceno y etileno suministrado a la cabeza del reactor puede entrar en el reactor a una temperatura de alrededor de 393°C (740°F) y una presión de alrededor de 30 bar (430 psia). La reacción de alquilación es exotérmica de modo que la temperatura aumenta progresivamente, a título de ejemplo, desde el primero al último lecho catalítico. La temperatura entre etapas puede aumentar desde 399°C (750°F) para el primer lecho catalítico hasta 407°F (765°F) después del segundo lecho catalítico hasta 438°C (820°F) después del tercer lecho catalítico hasta una temperatura de alrededor de 449°C (840°F) después del último lecho catalítico.

Normalmente en la operación de zona de reacción multi-etapas del tipo implicado en el presente invento se introduce una mezcla de benceno-etileno en el primer lecho catalítico en la cabeza de la zona de reacción y también entre las diversas etapas sucesivas de lechos catalíticos. En el presente invento se suministra etileno junto con benceno a la cabeza del primer lecho catalítico en el extremo superior del reactor. En adición la inyección entre etapas de etileno y benceno se proporciona entre los lechos catalíticos subsiguientes. La relación molar de benceno a etileno es de alrededor de 18 cuando se inyecta en la cabeza del reactor de alquilación y decrece progresivamente debido a la inyección inter-etapas de etileno y acoplado con la alquilación de benceno a etilbenceno y polietilbencenos.

El catalizador de alquilación de silicalito preferido utilizado en la zona de alquilación en fase de vapor inicial en el presente invento no requiere la presencia de agua para estabilizar el catalizador, por lo que una coalimentación de agua o vapor, como se utiliza en ocasiones en conexión con silicalito, no se precisa en este invento. Como se ha indicado antes la inyección interetapas de etileno se utiliza normalmente y la inyección interetapas de benceno también puede establecerse. La relación molar del benceno frente al etileno en los puntos de inyección interetapas puede variar de cero (sin inyección de benceno) hasta alrededor de cinco. El benceno en muchos casos se utilizará en una cantidad inferior a la cantidad de etileno sobre una base molar. Dicho de otro modo, benceno puede no ser inyectado entre los lechos catalíticos o, si se inyecta, puede utilizarse en una cantidad relativamente menor, o sea, una relación molar de benceno frente a etileno inferior a uno. Por otra parte la relación molar de benceno/etileno puede ser tan alta como cinco. Esto se acopla con una temperatura operativa algo inferior de la que normalmente sería el caso para alquilación en fase de vapor. En la modalidad preferida del invento la temperatura de la corriente de benceno en la cabeza del reactor de alquilación será del orden de 382°C (720°F) o inferior. La reacción de alquilación es, evidentemente, una reacción exotérmica de modo que la temperatura aumentará progresivamente a través de la columna de alquilación como se ha indicado previamente.

El catalizador de alquilación de silicalito utilizado en el presente invento es un tamiz molecular de la familia pentasil de tamices moleculares de alto contenido de sílice. Estos tamices moleculares de pentasil se describen, por ejemplo, en Kokotailo *et al.*, "Pentasil Family of High Silica Crystalline Materials," Chem. Soc. Special Publ. 33, 133-139 (1980). El catalizador de alquilación de tamiz molecular de silicalito tiene un tamaño de poro algo menor que la zeolita-Y preferida utilizada en el reactor de transalquilación y la zeolita beta preferida (incluyendo La-Beta) utilizada en el segundo reactor de alquilación de fase líquida. El catalizador de silicalito tiene un tamaño de poro efectivo o ventana dentro de la gama de 0,0005 - 0,0006 micras (5-6 angstroms). La zeolita Y tiene un tamaño de poro de alrededor de 0,0007 micras (7 angstroms). La zeolita beta tiene un poro elíptico que tiene un eje mayor de alrededor de 0,00075 micras (7,5 angstroms) y un eje menor de alrededor de 0,00055 micras (5,5 angstroms). La zeolita La-Beta tiene una geometría de tamaño de poro similar a la zeolita beta. El catalizador de silicalito preferido tiene un tamaño de cristal algo menor, inferior a una micra, de lo que es usualmente el caso. De preferencia el tamaño de cristal es aún algo menor, proporcionando un tamaño de cristal medio de alrededor de 0,5 μ o menos, en contraste con un tamaño de cristal de quizás 1-2 μ hasta alrededor de 8 micras para catalizadores similares tal como se describe en la patente antes citada n° 4.489.214 de Butler *et al.*

Un silicalito preferido para uso en el presente invento se extruye con un ligante de alúmina en una forma "trilobular" que tiene un diámetro nominal de alrededor de 1590 micras (1/16") y una longitud del extruido de alrededor de 3180-6361 micras (1/8-1/4"). Como se expone a continuación el catalizador de silicalito tiene un contenido bajo de sodio y este se complementa en la modalidad preferida del invento con el uso de un ligante de alúmina que es de pureza inusualmente alta y de tamaño de poro inusualmente grande como se describe con mayor detalle a continuación. La forma en sección transversal "trilobular" es algo a modo de un trébol de tres hojas. La finalidad de esta forma es aumentar el área superficial geométrica del catalizador extruido superior al que podría esperarse con un extruido cilíndrico normal. El catalizador de silicalito se caracteriza como silicalito monoclinico. El silicalito monoclinico puede prepararse como se describe en las patentes U.S. núms. 4.781.906 de Cahen *et al.* y 4.772.456 de DeClippeleir *et al.* De preferencia los catalizadores tendrán monoclinicidad próxima al 100% si bien puede utilizarse en la modalidad preferida del invento catalizadores de silicalito que son 70-80% monoclinicos y alrededor de 20-30% de simetría ortorrómbica. El silicalito está presente, de preferencia, en una cantidad de 75-80% en peso, estando presente la alúmina en una cantidad de 20-25% en peso. La relación sílice/alúmina del silicalito es por lo menos de 250. Una relación sílice/alúmina especialmente preferida es de 300-350, y silicalito dentro de esta gama se utilizó en trabajo experimental respecto del invento como se describe mas adelante. El silicalito puede tener un valor alfa de alrededor de 20-30. El "valor alfa" se caracteriza en términos de la actividad de un catalizador para hexano de craqueo como se

ES 2 313 928 T3

describe en las patentes U.S. núms. 4.284.529 de Shihabi y 4.559.314 de Shihabi. El catalizador de silicalito contiene típicamente pequeñas cantidades de sodio e hierro.

Como se ha indicado previamente el catalizador de alquilación de silicalito tiene una estructura de cristal caracterizada por una carcasa externa rica en aluminio y una porción interior deficiente en aluminio cuando se compara con la carcasa externa. El catalizador de silicalito es seco y no tiene contenido de agua apreciable o previsto. Específicamente el catalizador de silicalito contiene no mas de alrededor de 200 ppm de sodio, de preferencia no mas de 100 ppm de sodio y no mas de alrededor de 500 ppm de hierro, de preferencia no mas de 300 ppm de hierro. El ligante de alúmina es una alúmina de alta pureza tal como "alúmina catapal". De preferencia el ligante de alúmina se caracteriza en términos de un tamaño de poro inusualmente alto y contenido de sodio inusualmente bajo. Como se ha indicado previamente, el propio silicalito tiene un bajo contenido de sodio en su estructura cristalina. Con el mantenimiento de un bajo contenido de sodio en la alúmina se mantiene en la forma de hidrógeno activo una alta porción de los sitios catalíticos en la estructura de silicalito, o sea, el bajo contenido de sodio del ligante tiende a minimizar la neutralización de los sitios de catalizador cristalino debido a intercambio de iones entre sodio en ligante y los sitios de ácido en el catalizador. El ligante de alúmina se caracteriza además en términos de un tamaño de poro relativamente grande después de extruirse el catalizador y dividirse en partículas. Específicamente el tamaño de poro del ligante, que puede denominarse el tamaño de poro "máximo" para evitar confusión con el tamaño de poro del propio silicalito, es de alrededor de 0,1 micra (1.000 angstroms) o mas. Una gama de tamaño de poro preferida está dentro de la gama de alrededor de 0,1 a 0,18 micras (1.000 a alrededor de 1.800 angstroms). Este ligante de tamaño de poro relativamente grande puede mejorar la eficacia del catalizador evitando, o por lo menos minimizando, un mecanismo de difusión de alúmina como se aplica a las propias partículas de catalizador, favoreciendo así el acceso al tamiz molecular de silicalito dentro de las partículas de catalizador. El tamaño de poro de la propia estructura de tamiz molecular normalmente puede esperarse que sea del orden de alrededor de 0,0005 - 0,0006 micras (5-6 angstroms). El catalizador de silicalito contiene, de preferencia, solo una pequeña cantidad de sodio, alrededor de 70-200 ppm de sodio y contiene solo una pequeña cantidad de hierro, alrededor de 200-500 ppm. El catalizador no precisa contener ningún metal "promotor" adicional incorporando durante la síntesis del catalizador.

Volviendo ahora a los dibujos y con referencia primero a la figura 1 se ilustra un diagrama de bloque esquemático de un proceso de alquilación/transalquilación llevado a cabo de conformidad con el presente invento. Como se muestra en la figura 1 se suministra una corriente de producto que comprende una mezcla de etileno y benceno en una relación molar de benceno frente a etileno de alrededor de 10 a 20 vía el conducto 1 a través de un intercambiador de calor 2 a una zona de alquilación 4. La zona de alquilación 4 comprende uno o mas reactores multi-etapa que tienen una pluralidad de lechos catalíticos conectados en serie conteniendo silicalito de alta relación de sílice/alúmina como aquí se ha descrito. La zona de alquilación 4 se opera a condiciones de temperatura y presión para mantener la reacción de alquilación en la fase de vapor, o sea el sustrato aromático está en la fase de vapor, y a un ratio de alimentación para proporcionar una velocidad espacial que mejore la producción de dietilbenceno mientras que retarde la producción de xileno.

Todo o parte de la salida del primer reactor de alquilación se suministra a un segundo reactor de alquilación de fase líquida 4A. De preferencia toda la salida del reactor de alquilación en fase gaseosa se suministra al reactor de alquilación de fase líquida, y esta modalidad del invento se muestra en la figura 1. Como se representa, la salida del primer reactor de alquilación se suministra vía el conducto 5 al segundo reactor de alquilación 4A. Se suministra etileno al segundo reactor de alquilación vía el conducto 3. El segundo reactor de alquilación puede adoptar forma de un reactor multietapas, similarmente como se ha descrito antes con respecto al reactor 4, siendo la excepción que el segundo reactor se opera en la fase líquida (o supercrítica) y de preferencia se opera con un tamiz molecular de tamaño de poro algo mayor.

La salida del segundo reactor de alquilación 4A se suministra vía el conducto 5A a una zona de separación de benceno intermedia 6 que puede adoptar forma de una o mas columnas de destilación. Se recupera benceno a través del conducto 8 y se recicla a través del conducto 1 al primer reactor de alquilación. Alternativamente una porción o todo el benceno recuperado a través del conducto 8 puede suministrarse al conducto 5 en donde se suministra directamente al segundo reactor de alquilación de fase líquida, eludiendo el primer reactor de alquilación de fase gaseosa. Mas probablemente el benceno del conducto 1 se combina con el conducto 8 y luego porciones de la corriente combinada se alimenta a las unidades 4 y 4A. La fracción de fondos de la zona de separación de benceno 6, que incluye etilbenceno y bencenos polialquilados incluyendo polietil-benceno y xileno, se suministra vía el conducto 9 a una zona de separación de etilbenceno 10. La zona de separación de etilbenceno puede comprender asimismo una o mas columna de destilación conectadas de forma secuencial. El etilbenceno se recupera a través del conducto 12 y se aplica para cualquier fin apropiado, tal como en la producción de vinilbenceno. La fracción de fondos de la zona de separación de etilbenceno 10 que comprende polietilbenceno, principalmente dietilbenceno, se suministra vía el conducto 14 a un reactor de transalquilación 16. Se suministra benceno a la zona de reacción de transalquilación a través del conducto 18. El reactor de transalquilación, que se opera de preferencia bajo condiciones en fase líquida, contiene un catalizador de tamiz molecular, de preferencia zeolita-Y, que tiene un tamaño de poro algo mayor que el catalizador de silicalito utilizado en la primera zona de reacción de alquilación en fase gaseosa. La salida de la zona de reacción de transalquilación se recicla vía el conducto 20 a la zona de separación de benceno 6.

La figura 1 ilustra la modalidad del invento en donde toda la salida del primer reactor de alquilación en fase de vapor se suministra al segundo reactor de alquilación en fase líquida. Esta será usualmente la modalidad preferida del invento. Sin embargo, en una modalidad alternativa del invento la salida del reactor de alquilación en fase de

vapor se divide de modo que parte se suministra al segundo reactor de alquilación de fase líquida con otra parte suministrada a la zona de separación de benceno 6. Esta modalidad del invento se ilustra en la figura 2 en donde los componentes se designan con las mismas referencias numéricas que se utilizan en la figura 1. Como se muestra en la figura 2 la salida del reactor de alquilación en fase de vapor se suministra vía el conducto 5 a una válvula de proporciónación 7. La válvula de proporciónación 7 se opera para dividir la salida en el conducto 5 con una porción de esta suministrada vía el conducto 7a al reactor 4A y el resto suministrado vía el conducto 7b a la zona de separación de benceno 6. Operando de conformidad con esta modalidad del invento se preferirá suministrar una porción mayor del producto en el conducto 5 al segundo reactor de alquilación en fase líquida 4 y una porción menor vía el conducto 7b a la zona de separación de benceno 6. Mas concretamente, la cantidad suministrada vía el conducto 7a al reactor de alquilación de fase líquida 4A estará dentro de la gama de 80-100% en peso de la salida del reactor 4 y la cantidad suministrada vía 7b a la zona de separación de benceno estará en una cantidad dentro de la gama de alrededor de 0-20% en peso.

En cualquiera de las modalidades de las figuras 1 y 2 el reactor de alquilación en fase líquida se operará normalmente a una temperatura bien por debajo de la temperatura del reactor de alquilación en fase gaseosa. Así pues, la salida del reactor en fase gaseosa pasará a través de una zona de intercambio de calor (no mostrada) en donde la corriente de producto se enfría hasta un nivel que resulta en un producto en fase líquida a la presión del reactor de alquilación de fase líquida. Dependiendo de la presión implicada en el reactor de alquilación en fase líquida la etapa de intercambio de calor puede incorporarse también con una etapa de compresión en donde es necesario someter a presión el suministro al reactor de alquilación en fase líquida hasta un valor superior a la presión en el reactor de alquilación en fase gaseosa.

Haciendo ahora referencia a las figura 3 se ilustra con mayor detalle un sistema apropiado que incorpora una zona de recuperación intermedia de multietapas para la separación y reciclado de componentes implicados en la alquilación en fase de vapor, alquilación en fase líquida y proceso de alquilación/transalquilación. Como se muestra en la figura 3 se suministra una corriente de alimentación de entrada mediante etileno recién preparado a través del conducto 31 y benceno recién preparado a través del conducto 32. El conducto 32 está provisto con un precalentador 34 para calentar la corriente de benceno constituida por benceno recién preparado y reciclado a la temperatura deseada para la reacción de alquilación. La corriente de alimentación se aplica a través de una válvula de dos pasos y tres posiciones 36 y el conducto de entrada 30 a la cabeza de una o ambas de las zonas de reacción de alquilación en fase de vapor paralelas 38 y 38A que comprenden una pluralidad de lechos catalíticos conectados en serie cada uno de los cuales contiene un catalizador de alquilación de silicalito. Los reactores se operan a una temperatura media, de preferencia dentro de la gama de 371°C-427°C (700°F-800°F) de temperatura de entrada y a condiciones de presión de alrededor de 13,7 a 31 bar (200 a 450 psia), para mantener el benceno en la fase gaseosa.

En operación normal del sistema expuesto en la figura 3 ambas zonas de reacción 38 y 38A pueden operar en un modo de operación en paralelo durante la mayor parte de un ciclo de operación en donde estas zonas están ambas en servicio al mismo tiempo. En este caso la válvula 36 se configura de modo que la corriente de entrada en el conducto 30 se divida de un modo general en dos para proporcionar flujo a ambos reactores en cantidades aproximadamente iguales. Periódicamente puede interrumpirse la corriente de un reactor para regeneración del catalizador. La válvula 36 se configura luego de modo que toda la corriente de suministro del conducto 30 pueda suministrarse al reactor 38 mientras que los lechos catalíticos del reactor 38A se regeneran y viceversa. El procedimiento de regeneración se describirá con detalle a continuación pero normalmente tendrá lugar durante un periodo de tiempo relativamente corto respecto a la operación del reactor en modo de alquilación paralelo. Cuando se completa la regeneración de los lechos catalíticos en el reactor 38A este catalizador puede luego recibir de nuevo la corriente y en un punto apropiado del reactor 38 puede interrumpirse la corriente para regeneración. Este modo de operación en funcionamiento de los lechos catalíticos individuales a velocidades espaciales relativamente inferiores durante periodos de tiempo prolongados con periodos relativamente cortos periódicos de operación favorece velocidades espaciales relativamente superiores mejoradas cuando se interrumpe la corriente de un reactor. A título de ejemplo, durante operación normal del sistema con ambos reactores 38 y 38A operativos, se suministra corriente de alimentación a cada reactor para proporcionar una velocidad espacial de alrededor de 32 hr.⁻¹ LHSV. Cuando se interrumpe el suministro del reactor 38A y el ratio de alimentación continua sin restricción la velocidad espacial para el reactor 38 se doblará aproximadamente hasta 64 hr.⁻¹ LHSV. Cuando se completa la regeneración del reactor 38A este se dispone de nuevo en funcionamiento y de nuevo la velocidad espacial del ratio de corriente alimentada para cada reactor decrecerá hasta 35 hr.⁻¹ hasta un punto tal que el reactor 38 quede interrumpido de suministro, en cuyo caso el ratio de flujo al reactor 38A aumentará, evidentemente, resultando de nuevo en una velocidad espacial transiente en el reactor 20 de 70 hr.⁻¹ LHSV.

Una configuración de reactor preferida se muestra con detalle en la figura 4. Como aquí se ilustra el reactor 38 comprende cinco lechos catalíticos conectados en serie designados como lechos A, B, C, D y E. Una corriente de alimentación de etileno se suministra vía el conducto 39 y válvulas de proporciónación 39a, 39b y 39c para proporcionar la inyección interetapas apropiada de etileno. Puede introducirse también benceno entre las etapas catalíticas por medio de conductos de suministro de benceno secundarios 41a, 41b y 41c, respectivamente. Como se reconocerá el reactor paralelo 38A se configurará con distribución similar como se muestra en la figura 4 con respecto al reactor 38.

Volviendo a la figura 3 la corriente efluente de uno o ambos reactores de alquilación 38 y 38A se suministra a través de una válvula de salida de dos pasos, tres posiciones, y un conducto de salida 45 a un segundo juego de reactores de

ES 2 313 928 T3

alquilación de fase líquida 40 y 40a. El esquema de flujo mostrado en la figura 3 corresponde a la modalidad preferida ilustrada esquemáticamente en la figura 1 en donde toda la corriente de producto procedente de la zona de reacción de alquilación en fase de vapor se suministra a la zona de alquilación de fase líquida. Así pues, la salida en el conducto 45 junto con etileno suministrado vía el conducto 33 se suministra a uno o ambos reactores en fase líquida 40 y 40a a través de una válvula de entrada de posición pasante de dos pasos 46. Los reactores de alquilación de fase líquida 40 y 40a se operan típicamente bajo condiciones de temperatura entre alrededor de 149°C y 315°C (300-600°F), con una presión media de alrededor de 34 - 55 bar (500-800 psia). Como se ha indicado previamente el catalizador de alquilación aromático de tamiz molecular utilizado en los reactores de alquilación en fase líquida tiene un tamaño de poro superior al tamaño de poro medio del tamiz molecular de silicalito utilizado en el primer juego de reactores de alquilación. La zeolita utilizada en los reactores de alquilación de fase líquida es de preferencia zeolita Y o zeolita beta (incluyendo La-Beta) o una mezcla de zeolita Y y zeolita beta. Como se ha indicado previamente el catalizador utilizado en el segundo juego de reactores de alquilación en fase líquida de preferencia es una zeolita beta o zeolita La-Beta. Como se ha indicado previamente el segundo juego de reactores de alquilación de fase líquida puede operarse también en la región supercrítica, pero para los fines de la presente discusión, se asumirá que el segundo juego de reactores de alquilación se operan en la región de fase líquida que usualmente será preferida.

El segundo juego de reactores de alquilación 40 y 40a puede operarse en paralelo y modo de regeneración intermitente, similarmente como se ha descrito antes, con respecto a los reactores 38 y 38A. Así pues, la válvula de proporcionación 46 normalmente se configurará de modo que la corriente de producto 45 se divida en proporciones aproximadamente iguales para proporcionar flujo paralelo a ambos reactores 40 y 40a en cantidades aproximadamente iguales. Cuando el catalizador en uno de los reactores requiere regeneración este reactor puede ser interrumpido de corriente, y la válvula 46 puede configurarse para suministrar toda la corriente de producto en el conducto 45 al otro reactor. Esto resultará en un doblaje aproximado de velocidad espacial en los reactores de fase líquida similarmente como se ha descrito antes con respecto al primer juego de reactores.

La salida de los reactores de alquilación en fase líquida 40 y 40a se suministra a través de una válvula de salida de dos pasos, tres posiciones, 43 vía el conducto 47a a una zona de recuperación de benceno de dos etapas que comprende como la primera etapa una columna de prefraccionación 47. La columna 47 se opera para proporcionar una fracción de cabeza ligera que incluye benceno que se suministra vía el conducto 48 al lateral de entrada del calefactor 34 en donde se mezcla con benceno en el conducto 32 y luego al conducto de entrada del reactor de alquilación 30. Una fracción de líquido mas pesada conteniendo benceno, etilbenceno y poletilbenceno se suministra vía el conducto 50 a la segunda etapa 52 de la zona de separación de benceno. Las etapas 47 y 52 pueden adoptar forma de columnas de destilación de cualquier tipo apropiado, típicamente columnas con alrededor de 20-60 platos. La fracción de cabeza de la columna 52 contiene el benceno restante que se recicla vía el conducto 54 y conducto 48 a la entrada del reactor de alquilación. Así pues los conductos 48 y 54 corresponden al conducto de salida 8 de la figura 1. El flujo combinado en los conductos 48 y 54 pasan a través de una válvula de desviación 55 que puede utilizarse para desviar parte o aún todo el benceno reciclado a la segunda zona de alquilación de fase líquida. Así pues, el reciclo de benceno puede dirigirse completamente al primer juego de reactores de alquilación lo cual será el modo normal de operación, o puede desviarse parcialmente al segundo juego de reactores de alquilación 40 y 40a. En raros casos toda la corriente reciclada de benceno combinado en los conductos 48 y 54 puede reciclarse a través de la válvula 55 a la válvula de entrada 46 del segundo juego de reactores de alquilación de fase líquida. La fracción de fondos mas pesada de la columna 52 se suministra vía el conducto 56 a una zona de separación secundaria 58 para la recuperación de etilbenceno. La fracción de cabeza de la columna 58 comprende etilbenceno relativamente puro que se suministra a almacenamiento o a cualquier destino de producto apropiado por medio del conducto 60. A título de ejemplo el etilbenceno puede utilizarse como una corriente de alimentación a una planta de estireno en donde se produce estireno mediante la deshidrogenación de etilbenceno. La fracción de fondos conteniendo polietilbencenos, aromáticos mas pesados tal como cumeno y butilbenceno, y normalmente solo una pequeña cantidad de etilbenceno se suministra a través del conducto 61 a una zona de separación de polietilbenceno terciaria 62. Como se describe mas adelante el conducto 61 está provisto con una válvula de proporcionación 63 que puede utilizarse para desviar una porción de la fracción de fondos directamente al reactor de transalquilación. La fracción de fondos de la columna 62 comprende un residuo que puede retirarse del proceso vía el conducto 64 para ulterior uso en cualquier forma apropiada. La fracción de cabeza de la columna 62 comprende un componente aromático polialquilado que contiene dietilbenceno y trietilbenceno (usualmente en cantidades relativamente pequeñas) y una cantidad menor de etilbenceno se suministra a una zona de reacción de transalquilación de corriente activa. De modo análogo al descrito antes con respecto a los reactores de alquilación se proporcionan reactores de transalquilación paralelos 65 y 66 a través de las válvulas implicadas de distribución de entrada y salida 67 y 68. Ambos reactores 65 y 66 pueden disponerse en posición activa de corriente al mismo tiempo de modo que ambos estén en servicio en un modo de operación paralelo. Alternativamente, solo un reactor de transalquilación puede estar en activo, sufriendo el otro operación de regeneración con el fin de quemar coke para extraerlo de los lechos catalíticos, minimizando la cantidad de etilbenceno recuperado del fondo de la columna 58, el contenido de etilbenceno de la corriente de suministro de transalquilación puede mantenerse reducido con el fin de conducir la reacción de transalquilación en la dirección de producción de etilbenceno. La fracción de polietilbenceno extraída de la cabeza de la columna 62 se suministra a través del conducto 69 y se mezcla con benceno suministrado vía el conducto 70. Esta mezcla se suministra luego al reactor de transalquilación en línea 65 vía el conducto 71. De preferencia el benceno alimentado suministrado vía el conducto 70 es de contenido de agua relativamente bajo, alrededor de 0,05% en peso o menos. De preferencia el contenido de agua se reduce hasta un nivel de alrededor de 0,02% en peso o menos y mas preferentemente a no mas de 0,01% en peso. El reactor de transalquilación se opera como se ha descrito antes con el fin de mantener el benceno y bencenos alquilados dentro del reactor de transalquilación en la fase líquida. Típicamente el reactor de transalquilación puede

ES 2 313 928 T3

operarse para proporciona una temperatura media dentro del reactor de transalquilación de alrededor de 65°C-288°C (150°F-550°F) y una presión media de alrededor de 41 bar (600 psi). El catalizador preferido utilizado en el reactor de transalquilación es zeolita Y que tiene las características previamente descritas. La relación ponderal de benceno frente a polietilbenceno debe ser por lo menos de 1:1 y de preferencia está dentro de la gama de 1:1 a 4:1.

La salida del reactor o reactores de transalquilación que contienen benceno, etilbenceno, y cantidades menores de polietilbenceno se recupera a través del conducto 72. Típicamente el conducto 72 se conectará a los conductos de entrada 47a para reciclo a la columna de prefraccionación 47 tal como se representa. Sin embargo, el efluente del reactor de transalquilación de fase líquida puede suministrarse a una o ambas columna de destilación 47 y 52. De preferencia el sistema operará en forma que todo o la mayor parte del producto de alquilación de fase líquida se suministre a la columna 47 como se representa.

Volviendo a la operación del sistema de separación, en un modo de operación la totalidad de la fracción de fondos de la columna de separación de etilbenceno 58 se aplica a la columna de separación terciaria 62 con fracciones de cabeza de esta zona aplicadas luego al reactor de transalquilación. Este modo de operación ofrece la ventaja de longitudes de ciclo relativamente largas del catalizador en el reactor de transalquilación entre regeneración del catalizador para aumentar la actividad catalítica. Otro modo de operación del invento obtiene esta ventaja suministrando una porción de la salida de la columna de separación de etilbenceno 58 a través de la válvula 63 directamente al reactor de transalquilación. Con el empleo de alquilación en fase de vapor con alquilación de fase líquida subsiguiente en combinación con transalquilación de fase líquida de conformidad con el presente invento, puede enviarse directamente al reactor de transalquilación una cantidad significativa de la fracción de fondos de la columna de etilbenceno, disminuyendo de este modo la cantidad de residuo que se pierde del procedimiento. Este modo de operación es consistente con y particularmente ventajoso en combinación con la operación de la zona de reacción de alquilación para retardar la transalquilación y mejorar la producción de etilbenceno. Con el empleo del segundo reactor de alquilación de fase líquida se produce suficiente alquilación adicional del etileno para proporcionar un aumento en la cantidad de etilbenceno extraído de la columna de etilbenceno 58 sin un aumento correspondiente en la capacidad de las columnas de fraccionación implicadas en la zona de recuperación intermedia.

Como se muestra en la figura 3 una porción de la fracción de fondos de la zona de separación secundaria 58 deriva la columna 62 y se suministra directamente al reactor de transalquilación 65 vía la válvula 63 y conducto 88. Una segunda porción de la fracción de fondos de la columna de etilbenceno se aplica a la columna de separación terciaria 62 a través de la válvula 63 y línea 90. La fracción de cabeza de la columna 62 se mezcla con el, efluente de derivación en el conducto 88 y la mezcla resultante se alimenta al reactor de transalquilación vía el conducto 67. Mediante la derivación de la columna 62 con una porción sustancial del producto de fondos de la columna 58, puede reducirse el residuo que se pierde del sistema. De preferencia en este modo de operación una cantidad sustancial del producto de fondos de la columna 58 se envía directamente al reactor de transalquilación, eluyendo la columna de polietilbenceno 62. Normalmente la relación ponderal de la primera porción suministrada vía el conducto 88 directamente al reactor de transalquilación hacia la segunda porción suministrada inicialmente vía el conducto 90 al polietilbenceno estaría dentro de la gama de alrededor de 1:2 a alrededor de 2:1. Sin embargo, las cantidades relativas pueden variar mas ampliamente para estar dentro de la gama de una relación ponderal de la primera porción a la segunda porción en un ratio de alrededor de 1:3 a 3:1.

Como se ha indicado previamente se prefiere seguir la reacción de alquilación en fase de vapor con una reacción de alquilación en fase líquida bajo condiciones relativamente suaves. No obstante las condiciones relativamente suaves en el reactor de alquilación se realiza suficiente alquilación para aumentar la producción de etilbenceno por encima de la obtenida con el uso de solo un reactor de alquilación en fase de vapor sin requerir un aumento de la capacidad del equipo de destilación en las diversas zonas de recuperación. Si bien se prefieren las condiciones relativamente suaves de operaciones en fase líquida simple el presente invento puede llevarse a cabo efectuando la segunda etapa de alquilación en una fase casi líquida con el sustrato de benceno bajo condiciones mas severas en donde tanto la temperatura y la presión están por encima de la temperatura y presión críticas para que el benceno opere en la región supercrítica. Como se ha indicado previamente, en este caso el (los) reactor(es) de alquilación de segunda fase operarían a una temperatura de alrededor de 290°C o por encima de una presión en exceso de 48 bar (700 psia). Normalmente se utilizarían temperaturas y presiones algo superiores. Aquí la operación del reactor de alquilación de segunda fase en la fase crítica con benceno en la región supercrítica estaría dentro de la gama de 300-350°C y > 44,8 bar (650 psia).

REIVINDICACIONES

1. En la producción de etilbenceno, el método comprende:

(a) proporcionar una primera zona de reacción de alquilación que contiene un catalizador de alquilación aromático de tamiz molecular;

(b) suministrar una alimentación de producto que contiene benceno y etileno a dicha primera zona de reacción de alquilación;

(c) operar dicha primera zona de reacción de alquilación en donde benceno está en la fase gaseosa para producir la etilación en fase gaseosa de dicho benceno en presencia de dicho catalizador de tamiz molecular para producir un producto de alquilación que comprende una mezcla de benceno y etilbenceno;

(d) recuperar dicho producto de alquilación de dicha primera zona de reacción y suministrar por lo menos una porción de dicho producto procedente de dicha primera zona de reacción a una segunda zona de reacción de alquilación que contiene un catalizador de alquilación aromático de tamiz molecular;

(e) suministrar etileno a dicha segunda zona de reacción de alquilación;

(f) operar dicha segunda zona de reacción de alquilación en donde benceno está en la fase líquida o en la fase supercrítica para causar etilación de dicho benceno en presencia de dicho segundo tamiz molecular para producir un producto de alquilación que comprende una mezcla de benceno y etilbenceno;

(g) recuperar el producto de alquilación de dicha segunda zona de reacción de alquilación y suministra dicho producto procedente de dicha segunda zona de reacción de alquilación a una zona de recuperación para la separación de benceno y la separación y recuperación de etilbenceno del producto de alquilación; y

(h) reciclar benceno recuperado de dicha zona de recuperación a por lo menos una de dichas primera y segunda zonas de reacción de alquilación.

2. El método de la reivindicación 1, en donde sustancialmente todo el producto de alquilación recuperado de dicha primera zona de reacción de alquilación se suministra a dicha segunda zona de reacción de alquilación.

3. El método de la reivindicación 1, en donde una primera porción de dicho producto procedente de dicha zona de reacción de alquilación se suministra a dicha segunda zona de reacción de alquilación y una segunda porción de dicho producto procedente de dicha primera zona de reacción de alquilación elude dicha segunda zona de reacción de alquilación y se suministra directamente a dicha zona de recuperación.

4. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de tamiz molecular en dicha segunda zona de alquilación aromática tiene un tamaño de poro efectivo mayor que el tamaño de poro efectivo del catalizador en dicha primera zona de reacción de alquilación.

5. El método de la reivindicación 4, en donde dicho catalizador en dicha segunda zona de reacción de alquilación es zeolita beta o zeolita La-Beta.

6. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de tamiz molecular en dicha primera zona de alquilación es un silicalito.

7. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de tamiz molecular en dicha primera zona de reacción de alquilación es silicalito monoclinico que tiene una relación sílice/alúmina superior a 250 y el catalizador en dicha segunda zona de reacción de alquilación se elige del grupo constituido por zeolita Y, zeolita omega, zeolita beta, y zeolita La-Beta.

8. El método de la reivindicación 1, en donde por lo menos una porción principal de dicho benceno reciclado se recicla a dicha primera zona de reacción de alquilación.

9. El método de la reivindicación 1, en donde dicho catalizador en dicha primera zona de reacción de alquilación es silicalito que tiene una relación de sílice/alúmina de por lo menos 275.

10. El método de la reivindicación 9, en donde dicho catalizador de silicalito es silicalito monoclinico que tiene un tamaño de cristal medio de por lo menos una micra.

11. El método de la reivindicación 10, en donde dicho catalizador de alquilación de silicalito monoclinico tiene un tamaño de cristal medio de alrededor de 0,5 micras o menos.

ES 2 313 928 T3

12. El método de la reivindicación 1 o 6, en donde los productos de la primera y segunda zonas de reacción comprende un componente aromático polialquilado y en donde dicho método comprende además:

- 5 (a) recuperar el producto de alquilación de dicha segunda zona de reacción de alquilación y suministrar por lo menos una porción de dicho producto procedente de dicha segunda zona de reacción de alquilación a una zona de recuperación intermedia para la separación y recuperación de etilbenceno del producto de alquilación y la separación y recuperación de un componente aromático polialquilado incluyendo dietilbenceno;
- 10 (b) suministrar por lo menos una porción de dicho componente aromático polialquilado incluyendo dietilbenceno en dicho componente polialquilado a una zona de transalquilación que contiene un catalizador de transalquilación de tamiz molecular;
- (c) suministrar benceno a dicha zona de reacción de transalquilación;
- 15 (d) operar dicha zona de reacción de transalquilación bajo condiciones de temperatura y presión para causar desproporcionación de dicha fracción aromática polialquilada para producir un producto de desproporcionación que contiene benceno sin reaccionar y con un contenido de dietilbenceno reducido y un contenido de etilbenceno mejorado.

20 13. El método de la reivindicación 12, en donde por lo menos una porción de dicho producto de desproporcionación se suministra a dicha zona de recuperación intermedia.

25 14. El método de la reivindicación 12, en donde el catalizador de tamiz molecular en dicha zona de reacción de transalquilación tiene un tamaño de poro efectivo mayor que el tamaño de poro efectivo del catalizador en dicha primera zona de reacción de alquilación.

15. El método de la reivindicación 12, en donde el catalizador de tamiz molecular en dicha primera zona de reacción de alquilación es silicalito monoclinico que tiene una relación de sílice/alúmina superior a 250 y el catalizador en dicha segunda zona de reacción de alquilación se elige del grupo constituido por zeolita Y, zeolita beta, y zeolita La-Beta.

30 16. El procedimiento de la reivindicación 15, en donde la zona de reacción de transalquilación contiene un catalizador de transalquilación de zeolita Y y el producto de suministra en dicha zona de transalquilación está en la fase líquida.

35 17. El procedimiento de la reivindicación 16, en donde dicha segunda zona de alquilación contiene zeolita beta o zeolita La-Beta.

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

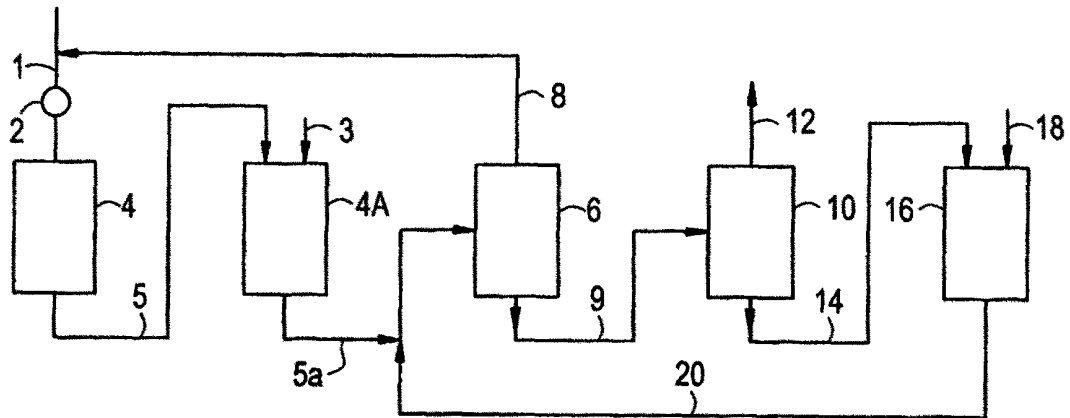


FIG. 2

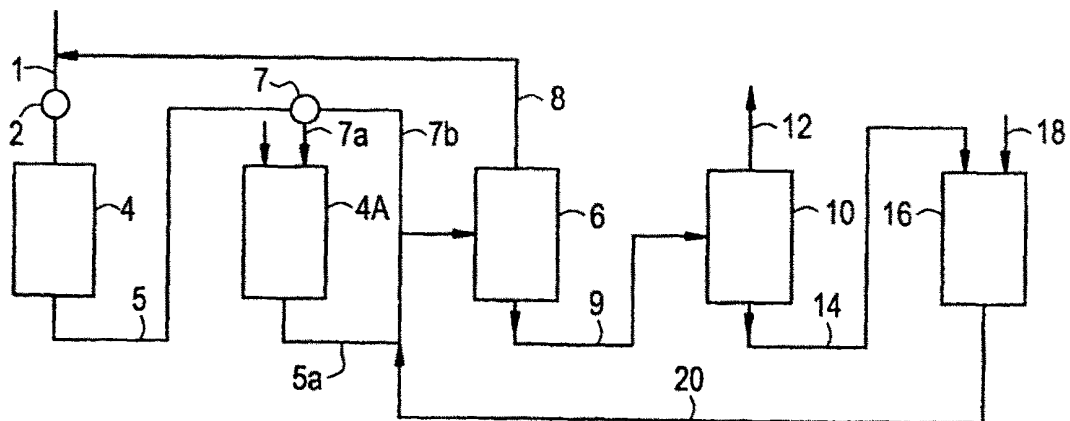


FIG. 3

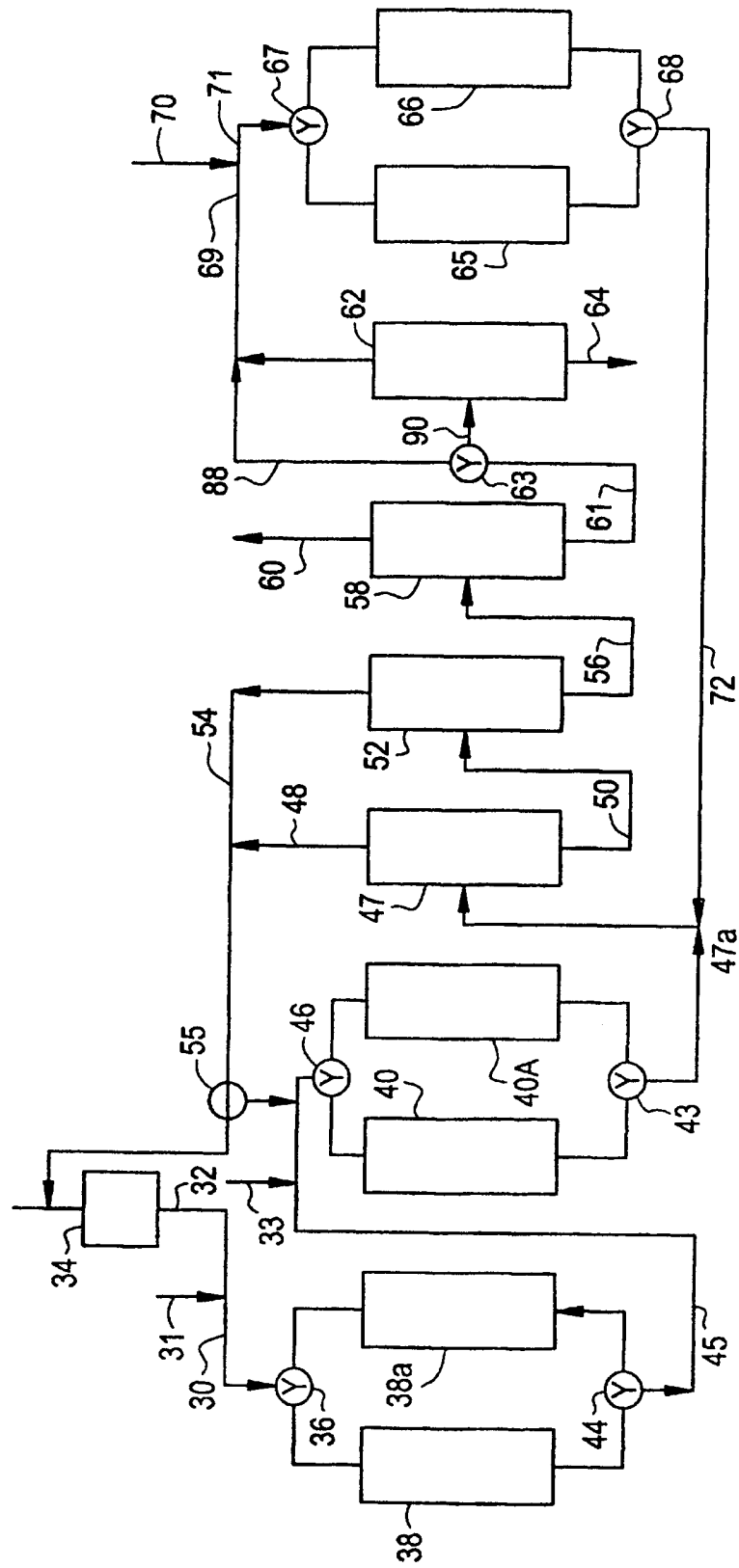


FIG. 4

