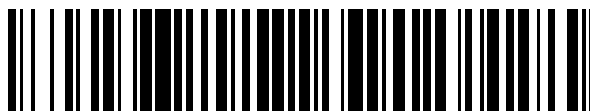


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 541**

51 Int. Cl.:

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 7/04 (2006.01)

C07C 15/46 (2006.01)

C07C 2/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2008** **E 08802835 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013** **EP 2205541**

54 Título: **Proceso integrado para la producción de hidrocarburos vinílicos aromáticos**

30 Prioridad:

09.10.2007 IT MI20071952

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

14.03.2014

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**BENCINI, ELENA;
DEL SEPPIA, ALESSANDRO y
GALEOTTI, ARMANDO**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 448 541 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso integrado para la producción de hidrocarburos vinílicos aromáticos

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un proceso integrado para la producción de hidrocarburos vinílicos aromáticos.

[0002] Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de estireno, integrado con una sección de síntesis de etilbenceno.

10 **[0003]** Como es sabido, los procesos integrados para la producción de hidrocarburos vinílicos aromáticos (WO 2005/063659), como por ejemplo estireno, comprenden la preparación de un producto alquílico aromático intermedio, como por ejemplo etilbenceno, y la subsiguiente deshidrogenación de éste último para obtener el producto deseado. Este ciclo operacional implica una serie de operaciones unitarias que dan lugar a una serie de subproductos de reacción que deben ser adecuadamente manejados para mejorar el aspecto económico del proceso global. De entre los subproductos que se forman en este ciclo de producción es particularmente importante el hidrocarburo aromático (benceno) que, al ser una de las materias primas de partida de todo el ciclo integrado, puede ser recuperado y reenviado al sistema de producción.

20 **[0004]** La presente invención por consiguiente se refiere a un proceso integrado para la producción de hidrocarburos vinílicos aromáticos que está caracterizado por un procedimiento perfeccionado para la reutilización del componente hidrocarburo aromático, y en particular del que procede de la sección de deshidrogenación de hidrocarburos alquílicos aromáticos. Este procedimiento comprende, entre otras cosas, la aportación del hidrocarburo aromático reciclado a una unidad protectora de alquilación/transalquilación a fin de incrementar de manera sencilla y eficaz el ciclo de vida del catalizador basado en zeolita de los reactores principales de alquilación y transalquilación.

25 **[0005]** En particular, la presente invención se refiere a un proceso integrado que es para la producción de estireno o α -metilestireno y está caracterizado por un procedimiento perfeccionado para el reciclaje del benceno procedente de la sección de deshidrogenación de etilbenceno e isopropilbenceno, el cual, tras haber sido tratado en secciones de purificación, es aportado junto con benceno de alimentación sin usar, junto con el benceno reciclado de la sección de separación de la mezcla alquilada, a una unidad protectora de alquilación/transalquilación que garantiza su calidad antes de ser enviado a los reactores principales de alquilación y transalquilación.

30 **[0006]** La síntesis de compuestos alquílicos aromáticos es conocida en la literatura. La patente europea 432.814, por ejemplo, describe la síntesis de compuestos alquílicos aromáticos tales como etilbenceno o isopropilbenceno (cumeno) mediante la reacción entre un hidrocarburo aromático, tal como benceno, y una olefina, tal como etileno o propileno, en presencia de una zeolita beta, posiblemente modificada mediante la sustitución del aluminio con boro, galio o hierro.

40 **[0007]** Más específicamente, según esta patente los reactivos de la reacción de alquilación son puestos en contacto con el catalizador a una temperatura que va desde 100 hasta 300°C, a una presión que va desde 10 hasta 50 atm. y con un caudal de los reactivos que es tal que da una WHSV (Velocidad Espacial Horaria en Peso) que va desde 0,1 hasta 200 h⁻¹. Bajo estas condiciones de trabajo, el catalizador presenta una corta duración, entendida como el lapso de tiempo entre dos regeneraciones. Sin embargo, esta duración del catalizador puede ser mejorada.

45 **[0008]** De hecho es sabido que una de las principales razones para el rápido deterioro de la actividad de los catalizadores de base zeolítica radica en el efecto de envenenamiento ocasionado por las impurezas contenidas en los reactivos, y en particular por las impurezas contenidas en el hidrocarburo aromático, como por ejemplo benceno.

50 **[0009]** Sobre la base de lo especificado anteriormente, se han desarrollado procesos que permiten que el benceno sea pretratado antes de aportarlo a la reacción de alquilación. Por ejemplo la patente europea 780.354 describe un método que es para eliminar el oxígeno y otras impurezas disueltas en el benceno y comprende los pasos de extraer el oxígeno con un gas inerte y a continuación percolar el hidrocarburo a través de un lecho de alúmina modificado con plata.

55 **[0010]** La solicitud de patente internacional WO 2005/61420 describe un proceso y aparato para eliminar compuestos basados en nitrógeno contenidos en un sustrato para alquilación tal como benceno, por medio de la absorción de estos compuesto nitrogenados en tamices moleculares.

60 **[0011]** En los procesos conocidos, sin embargo, y en otros descritos en la literatura tales como por ejemplo los descritos en la solicitud de patente US 2006/194991 o en la solicitud de patente internacional WO 98/07673, una fuente de entrada de venenos para el catalizador de alquilación también consta de las corrientes recicladas.

[0012] Es de hecho sabido que hidrocarburos alquílicos aromáticos tales como etilbenceno o cumeno (isopropilbenceno) pueden ser deshidrogenados para producir estireno y α -metilestireno, que son a su vez materias primas para una amplia gama de resinas termoplásticas y/o termoendurentes. Al final de la fase de deshidrogenación, el estireno y el α -metilestireno son separados de la mezcla de reacción que comprende, entre los subproductos, una

importante cantidad de benceno, que por razones económicas preferiblemente se recupera para reenviarlo, cuando ello sea posible, a la sección de alquilación.

[0013] El benceno reciclado, sin embargo, lleva consigo importantes cantidades de impurezas tales como por ejemplo olefinas superiores o compuestos nitrogenados, que son difíciles de separar y son venenosos para los catalizadores zeolíticos de alquilación. A veces la purificación del benceno reciclado procedente de la sección de separación de una unidad de deshidrogenación es tan onerosa que es más conveniente reenviarlo a una instalación para la producción de compuestos aromáticos, de ser ello posible, o de lo contrario enviarlo a la termodestrucción en lugar de purificarlo.

[0014] El tratamiento para la eliminación de compuestos nitrogenados mediante absorción, por ejemplo, requiere una alta frecuencia de sustitución del material adsorbedor, que generalmente es demasiado onerosa para las aplicaciones industriales. Además, la dificultad que entraña la supervisión analítica continua y en línea de la eficacia de la eliminación de estos compuestos nitrogenados a menudo ocasiona el irreversible envenenamiento del catalizador zeolítico en las secciones de producción de alquilación y transalquilación.

[0015] La Solicitante ha descubierto ahora un proceso para la purificación del hidrocarburo aromático reciclado procedente de la sección de deshidrogenación de hidrocarburos alquílicos aromáticos, en un sistema integrado para la producción de monómeros vinílicos aromáticos, que es sencillo y extremadamente eficaz de cara a neutralizar las impurezas que acompañan a este producto.

[0016] Un objeto de la presente invención por consiguiente se refiere a un proceso integrado para la producción de hidrocarburos vinílicos aromáticos que comprende los pasos de:

a) aportar una corriente de hidrocarburo que comprende un hidrocarburo aromático sin usar y reciclado a una sección de alquilación, que comprende una unidad de transalquilación, junto con una corriente que consta esencialmente de una olefina de C_2-C_3 ;

b) aportar el producto de reacción procedente de la sección de alquilación a una primera sección de separación;

c) descargar de la primera sección de separación una primera corriente que consta de un hidrocarburo aromático que no ha reaccionado y se recicla, una segunda corriente que consta esencialmente de un hidrocarburo aromático monoalquilado, una tercera corriente que consta esencialmente de hidrocarburos aromáticos dialquilados y una cuarta corriente que consta esencialmente de una mezcla de hidrocarburos aromáticos polialquilados;

d) aportar la segunda corriente que consta esencialmente del hidrocarburo aromático monoalquilado del paso (c) a una sección de deshidrogenación para producir un hidrocarburo vinílico aromático y subproductos de reacción que comprenden el hidrocarburo aromático;

e) aportar el producto de reacción procedente del paso de deshidrogenación (d) a una segunda sección de separación que comprende una columna de destilación del hidrocarburo aromático;

f) recuperar en dicha segunda sección de separación una corriente que consta del hidrocarburo vinílico aromático, con una pureza de más de un 99,7% en peso, y una corriente que comprende el hidrocarburo aromático;

g) reenviar el hidrocarburo aromático procedente de la primera y la segunda sección de separación a la sección de alquilación que comprende la unidad de transalquilación;

estando dicho proceso caracterizado por los pasos de:

h) aportar una corriente de solvente polar a la cabeza de la columna de destilación del hidrocarburo aromático del paso (e);

i) percolar la corriente que comprende el hidrocarburo aromático procedente del paso (h) a través de al menos un lecho fijo que consta de tamices moleculares o tierra ácida;

j) preparar un único reactor protector dividido en dos partes, conteniendo la primera un primer lecho catalítico, para una reacción de alquilación, y conteniendo la segunda un segundo lecho catalítico, para una reacción de transalquilación;

k) aportar a dicho primer lecho catalítico de alquilación de dicho reactor protector una primera parte (A1) de una corriente aromática total que comprende hidrocarburo aromático de alimentación sin usar, el hidrocarburo aromático reciclado procedente de la primera sección de separación (c) y de un 0 a un 100% en peso, y preferiblemente de un 0 a un 50% en peso referido a la corriente aromática total, de la corriente de hidrocarburo aromático reciclado procedente de la fase de purificación (h)-(i) junto con una corriente que consta esencialmente de una olefina de C_2-C_3 , con relaciones molares A1/olefina que van desde 10/1 hasta 100/1;

l) aportar a dicho segundo lecho catalítico de transalquilación de dicho reactor protector la segunda parte (A2) de la corriente aromática total que comprende hidrocarburo aromático de alimentación sin usar, el hidrocarburo aromático reciclado procedente de la primera sección de separación (c) y de un 0 a un 100% en peso, y preferiblemente de un 50 a un 100% en peso, de la corriente de hidrocarburo aromático reciclado procedente de la fase de purificación (h) - (i) junto con la tercera corriente, que consta esencialmente de hidrocarburos aromáticos dialquilados, del paso (c), con relaciones molares A2/olefina, calculadas con respecto a los moles totales de grupos olefina presentes como sustituyentes en los hidrocarburos aromáticos dialquilados, que van desde 2/1 hasta 18/1, y preferiblemente desde 2,5/1 hasta 10/1; y

m) aportar las corrientes que respectivamente salen de dicho primer lecho catalítico de alquilación y de dicho segundo lecho catalítico de transalquilación, de dicho reactor protector único, a la sección de alquilación que comprende la unidad de transalquilación.

[0017] Según la presente invención, el hidrocarburo aromático que es aportado a la sección de alquilación puede ser seleccionado de entre los que tienen de 6 a 9 átomos de carbono, pero es preferiblemente benceno. Otro hidrocarburo aromático que puede ser usado en el proceso que constituye el objeto de la presente invención es, por ejemplo, tolueno.

5 **[0018]** El hidrocarburo aromático preferido es benceno de refinería con una pureza igual o superior a un 95% en peso.

10 **[0019]** La corriente de olefina de C_2-C_3 , como por ejemplo etileno o propileno, también de refinería con una pureza igual o superior a un 95% en peso, es aportada a la sección de alquilación junto con el hidrocarburo aromático sin usar y reciclado. Las dos corrientes, de aromático y de olefina, son aportadas a la unidad de alquilación para tener unas relaciones molares de aromático/olefina tales que satisfagan las exigencias de la tecnología actual, que son generalmente de 2 a 50, y preferiblemente de 3 a 10.

15 **[0020]** La reacción de alquilación se realiza con sistemas convencionales, y así por ejemplo, puede realizarse según el método que se describe en la Patente Europea 432.814.

[0021] En el proceso que constituye el objeto de la presente invención puede usarse cualquier reactor de alquilación. Por ejemplo pueden usarse reactores de lecho fijo o de lecho fluido, reactores de lecho móvil, reactores que operen con una mezcla de lechada y reactores de destilación catalítica.

20 **[0022]** Los catalizadores de alquilación preferidos pueden ser seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de sólidos cristalinos porosos naturales y sintéticos basados en silicio y aluminio, tales como zeolitas ácidas en las cuales la relación atómica silicio/aluminio va de 5/1 a 200/1. Se prefieren en particular los miembros del grupo que consta de zeolitas Y, beta y omega, mordenita y sólidos cristalinos porosos MCM-22, MCM-36 y MCM-49. Como alternativa, es posible usar zeolitas sintéticas del grupo ZSM en las cuales la relación atómica silicio/aluminio vaya de 20/1 a 200/1, tal como en el caso de la zeolita ZSM-5.

30 **[0023]** La reacción de alquilación puede efectuarse bajo condiciones de presión y temperatura que dependen, además del catalizador seleccionado, también del tipo de reactor y de los reactivos seleccionados. En el caso de la alquilación de benceno con etileno, la temperatura de reacción generalmente va de 50 a 450°C. Más específicamente, con catalizadores zeolíticos, para procesos en fase gaseosa, con lechos tanto fijos como móviles, la temperatura preferiblemente va de 300 a 450°C o de 180 a 250°C para los procesos en fase líquida, mientras que en el caso de los reactores de destilación catalítica, que operan en fase mixta de gas-líquido, la temperatura de reacción, variable a lo largo de todo el lecho catalítico, va de 140 a 350°C, y preferiblemente de 200 a 300°C. La presión dentro del reactor de alquilación se mantiene en valores que van desde 0,3 hasta 6 MPa, y preferiblemente desde 0,4 hasta 5 MPa.

35 **[0024]** La corriente aromática que sale del reactor de alquilación es trata con medios de destilación convencionales, como por ejemplo columnas de platos, para recuperar el producto de reacción de entre los reactivos no convertidos y los subproductos de reacción. En particular, el sistema de separación en sustancia y preferiblemente consta de una serie de al menos tres columnas de destilación en la primera de las cuales el compuesto aromático que no ha reaccionado es recuperado y reciclado. En la segunda columna de destilación, el compuesto aromático monoalquil-sustituido, como por ejemplo etilbenceno, es recuperado y aportado a la sección de deshidrogenación, mientras que en la tercera columna de destilación los compuestos aromáticos dialquilados son recuperados en la cabeza y enviados a una unidad de transalquilación, y los productos pesados, que constan en esencia de productos polialquilados, tetralinas y difeniletanos alquil-sustituídos, pueden ser recuperados en el fondo y enviados a la destrucción térmica o bien aportados a la 45 segunda sección de separación como aditivos retardantes de la polimerización del compuesto deshidrogenado y/o como diluyentes de los productos de fondo de columna.

50 **[0025]** El producto aromático monoalquilado es aportado a la sección de deshidrogenación catalítica, que comprende uno o varios reactores que operan con un lecho fijo o con un lecho fluido, y preferiblemente con un lecho fijo, mientras que el producto dialquilado es enviado a una unidad de transalquilación convencional que está presente en la sección de alquilación.

55 **[0026]** La reacción de transalquilación también tiene lugar de acuerdo con los sistemas convencionales. Es posible operar por ejemplo en fase líquida con un catalizador zeolítico del tipo de una zeolita Y o beta, o mordenita, y preferiblemente zeolita Y o beta. La reacción de transalquilación puede realizarse según lo descrito en la Patente Europea 847.802.

60 **[0027]** En el caso de la transalquilación de dietilbenceno con benceno, la relación molar benceno/etileno, calculada con respecto a los moles totales de etileno presente como sustituyente en los dietilbencenos, va desde 2/1 hasta 18/1, y preferiblemente desde 2,5/1 hasta 10/1. La temperatura en el reactor se mantiene al nivel de 50 a 350°C, y preferiblemente de 130 a 290°C, mientras que la presión se mantiene al nivel de 0,02 a 6 MPa, y preferiblemente de 0,4 a 5 MPa.

[0028] La reacción de deshidrogenación con un reactor de lecho fijo del producto aromático monoalquilado tiene lugar a una temperatura que va de 500 a 700°C, y preferiblemente de 550 a 650°C, a una presión que va de 0,02 a 0,15 MPa, y en presencia de un catalizador basado en óxido de hierro y carbonato potásico y que contiene en pequeñas cantidades otros compuestos metálicos que actúan como promotores.

[0029] Cuando el monómero vinílico aromático producido en la sección de deshidrogenación es estireno, la deshidrogenación puede efectuarse, por ejemplo, con un catalizador en lecho fijo aportando una mezcla de vapor de etilbenceno y vapor de agua, en una relación molar agua/etilbenceno que va desde 5/1 hasta 15/1, y preferiblemente desde 6/1 hasta 12/1, a un primer reactor en el cual tiene lugar una conversión parcial del etilbenceno. La mezcla que ha reaccionado y sale del primer reactor es aportada a un segundo reactor, después de haber sido la temperatura llevada de regreso al valor requerido por medio de un intercambiador de calor. La mezcla de reacción en la cual el etilbenceno ha sido convertido en al menos un 60% es enfriada y condensada antes de ser enviada a la sección de separación. De ser necesario, a la salida del segundo reactor es posible prever un tercer reactor para incrementar la conversión de etilbenceno hasta un 70% y más.

[0030] El producto de reacción que sale de la sección de deshidrogenación es aportado a una segunda sección de separación para la recuperación del producto deshidrogenado, o monómero vinílico aromático, como por ejemplo estireno. En general, la sección de separación para la recuperación del producto deshidrogenado puede ser efectuada de acuerdo con lo que se describe en la solicitud de patente internacional WO 2005/63659.

[0031] La segunda sección de separación comprende una serie de columnas de destilación, tal como por ejemplo cuatro o cinco columnas de destilación de platos. El hidrocarburo vinílico aromático (estireno) es recuperado en esta sección con un grado de pureza de más de un 99,7% en peso, tal como por ejemplo de más de un 99,9% en peso, y dicho hidrocarburo aromático es recuperado en la cabeza de una de estas columnas, es decir, de la así llamada columna del hidrocarburo aromático.

[0032] El hidrocarburo aromático, tal como por ejemplo benceno formado como subproducto de la reacción de deshidrogenación, puede ser reutilizado. En el caso de la deshidrogenación de etilbenceno para su conversión en estireno, se forma benceno que contiene olefinas/dienos de C₅-C₇, lineales o cíclicos, junto con compuestos nitrogenados derivados de la degradación de aditivos añadidos en el ciclo de producción como inhibidores de la polimerización. Si el hidrocarburo aromático es reenviado a la sección de alquilación/transalquilación, estas impurezas deben ser eliminadas por cuanto que representan un veneno para los respectivos catalizadores.

[0033] Según la presente invención, la purificación del hidrocarburo aromático recuperado en la segunda sección de destilación puede efectuarse aportando una corriente de solvente polar, tal como por ejemplo agua desmineralizada, a la cabeza o al interior del acumulador de reflujo de la columna del hidrocarburo aromático, bajo las condiciones de presión y temperatura que están presentes en la cabeza de la columna. Una corriente en fase de vapor que esencialmente consta de solvente e hidrocarburo aromático es recuperada en la cabeza de dicha columna, y, tras condensación, es separada en dos fases, una que consta del hidrocarburo aromático, sin sustancias nitrogenadas o con un reducido contenido de las mismas, y la otra que consta del solvente (agua) que contenía dichas sustancias nitrogenadas.

[0034] Según una realización preferida de la presente invención, el hidrocarburo aromático así obtenido puede pasar por un segundo tratamiento/lavado con el solvente polar, por ejemplo en una sección que comprenda una torre de lavado, con platos o relleno, o una torre de lluvia, donde el solvente en fase líquida desciende hacia abajo y el hidrocarburo aromático en fase de vapor sube hacia la parte superior de la torre, en cuya cabeza es entonces recuperado y condensado. Como alternativa, el segundo tratamiento/lavado con el solvente polar puede efectuarse simplemente mezclando los dos líquidos en un recipiente y luego separando las dos fases por medio de un desmezclador.

[0035] Al final de la fase de lavado con un solvente, el hidrocarburo aromático es aportado a una segunda sección de tratamiento que comprende uno o varios lechos fijos con tamices moleculares o tierra ácida a través de los cuales se percola el hidrocarburo aromático. La fase de percolación tiene lugar a temperaturas que van de 25 a 300°C, preferiblemente de 30 a 250°C, y más preferiblemente de 35 a 220°C, a una presión que es la adecuada para mantener al hidrocarburo aromático en estado líquido. La percolación se efectúa en lechos con tamices moleculares o tierra ácida seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de silicoaluminatos amorfos con una relación silicio/aluminio de menos de 100, y que generalmente va de 25 a 90. Un ejemplo de un tamiz molecular o tierra ácida con las características anteriormente indicadas es el de las montmorillonitas.

[0036] Según una realización preferida de la presente invención, después de haber sido el hidrocarburo aromático sometido a tratamiento con tamices moleculares o tierra ácida, el mismo puede ser sometido a un tratamiento de hidrogenación selectiva. Este tratamiento puede realizarse en un reactor específico que opere a una presión que vaya de 0,5 a 2 MPa, a una temperatura que vaya de 80 a 150°C y en presencia de un catalizador que conste de paladio sobre un soporte de alúmina.

- 5 **[0037]** Al final de los tratamientos anteriormente descritos, el hidrocarburo aromático subproducto de la sección de deshidrogenación puede ser reenviado a la sección de alquilación, que comprende la unidad de transalquilación, junto con el hidrocarburo aromático procedente de la primera sección de separación y con hidrocarburo de alimentación sin usar. Gracias al modo de reciclaje anteriormente descrito, que permite que las impurezas acarreadas sean considerablemente eliminadas de manera definitiva, es posible incrementar considerablemente el ciclo de vida de los catalizadores basados en zeolitas usados para las reacciones de alquilación y transalquilación.
- 10 **[0038]** En total, la corriente aromática total esencialmente consta de un 8-20% en peso de hidrocarburo aromático sin usar, un 79,8-90% en peso de hidrocarburo aromático reciclado procedente de la primera sección de separación, y un 0,2-2% en peso de hidrocarburo aromático purificado procedente de la segunda sección de separación.
- 15 **[0039]** Además, según la presente invención, la corriente hidrocarbúrica aromática total, que consta de hidrocarburo aromático reciclado de la primera y la segunda sección de separación y del hidrocarburo de alimentación sin usar, es aportada a un único reactor, que hace de protector, en el cual los dos lechos catalíticos están dispuestos por separado, para una reacción de alquilación y una reacción de transalquilación, respectivamente. Las condiciones de reacción dentro del reactor protector, en las dos zonas de reacción separadas, son prácticamente idénticas a las presentes en las dos unidades de reacción de alquilación y transalquilación principal, con la excepción de las relaciones molares entre los reactivos.
- 20 **[0040]** En particular, una fracción A1, igual a un 60-80% de la corriente aromática total, es aportada a la sección del reactor protector que contiene el lecho catalítico de alquilación, junto con una fracción de la corriente de olefina de C₂-C₃ total con relaciones molares A1/olefina que van desde 10/1 hasta 100/1, y preferiblemente desde 30/1 hasta 90/1. El producto de reacción que sale del lecho protector de alquilación esencialmente consta de un 90-98% en peso de hidrocarburo aromático y de un 2-10% en peso de producto alquilado.
- 25 **[0041]** Análogamente, una fracción A2, igual a un 20-40% de la corriente aromática total, es aportada a la sección del reactor protector que contiene el lecho catalítico de transalquilación, junto con una tercera corriente que esencialmente consta de hidrocarburos aromáticos dialquilados del paso (c) con relaciones molares A2/olefina, calculadas con respecto a los moles totales de grupos olefina presentes como sustituyentes en los hidrocarburos aromáticos dialquilados, que van desde 2/1 hasta 18/1, y preferiblemente desde 2,5/1 hasta 10/1. El producto de reacción que sale del lecho protector de transalquilación esencialmente consta de un 80-90% en peso de hidrocarburo aromático y un 2-10% en peso de producto monoalquilado, constando el resto hasta el 100% de producto dialquilado.
- 30 **[0042]** Los respectivos productos de reacción que salen de los dos lechos protectores forman a su vez los materiales de alimentación que se aportan a los reactores de alquilación y transalquilación de la sección de alquilación (a).
- 35 **[0043]** El proceso integrado para la producción de hidrocarburos vinílicos aromáticos que constituye el objeto de la presente invención podrá comprenderse mejor viendo el esquema de la figura adjunta, que representa una realización ilustrativa y no limitativa.
- 40 **[0044]** Con referencia al esquema, A y T respectivamente representan la unidad de alquilación y la unidad de transalquilación de la sección de alquilación S.
- 45 **[0045]** D1 representa a una primera sección de separación, R es una unidad de deshidrogenación, y D2 representa a una segunda sección de separación que comprende una columna de destilación para el hidrocarburo aromático C.
- 50 **[0046]** Sm1 es un primer desmezclador, Sc es una torre de lavado o un mezclador de agua/orgánico, Sm2 es un segundo desmezclador, f es una unidad que contiene al menos un lecho de percolación/filtración, y l es una unidad de hidrogenación.
- 55 **[0047]** G es un reactor protector dentro del cual están dispuestos dos lechos catalíticos separados, uno para una reacción de alquilación A1, y el otro para una reacción de transalquilación T1.
- 60 **[0048]** El funcionamiento del esquema de proceso ilustrado en la figura adjunta es evidente sobre la base de lo que se describe a continuación.
- [0049]** La sección de alquilación S comprende una unidad de alquilación A y una unidad de transalquilación T. Una corriente de olefina de C₂ o C₃ (1), como por ejemplo etileno, es aportada a la unidad de alquilación A, junto con una corriente de hidrocarburo aromático (2), tal como por ejemplo benceno (sin usar y reciclado). Es aportada a la unidad de transalquilación una corriente (23) que consta de hidrocarburo aromático, tal como por ejemplo benceno sin usar y reciclado, mezclado con el producto dialquilado, tal como por ejemplo dietilbenceno reciclado.

5 [0050] Los productos de reacción (3) y (24) son recuperados en la unidad de alquilación A y en la unidad de transalquilación T y son aportados a la primera sección de separación D1, que comprende una serie de columnas de destilación. El producto monoalquilado, tal como por ejemplo la corriente de etilbenceno (4), es recuperado en D1, junto con los productos polialquilados, de la corriente (5), que son enviados a tratamientos no ilustrados en la figura, y también son recuperados ahí el hidrocarburo aromático que no ha reaccionado (6) y el producto dialquilado (7), que son reutilizados como se describe de aquí en adelante.

10 [0051] El producto monoalquilado (4) es aportado a la unidad de deshidrogenación R, de la cual la corriente (8) se descarga y se aporta a la segunda columna de separación D2 que comprende la columna de destilación del hidrocarburo aromático C, al que de aquí en adelante se denomina benceno. Entre otros productos no ilustrados, el monómero vinílico aromático (9), tal como por ejemplo estireno con una pureza de más de un 99,7% en peso, es recuperado en la sección D2, y una corriente que contiene benceno (10) es recuperada en la cabeza de la columna C, equipada con un condensador de vapor y tanque colector para el reflujo. Una corriente de solvente polar (11), tal como por ejemplo agua desmineralizada, es aportada corriente abajo del condensador de vapor de la columna C.

15 [0052] El producto de la cabeza de la columna C va tras la condensación al desmezclador Sm1 donde la fase orgánica (benceno) es desmezclada del solvente polar, tal como por ejemplo agua desmineralizada. Ésta última (12) es tratada y descargada al sistema de alcantarillado.

20 [0053] Según una realización preferida del esquema de proceso que constituye el objeto de la presente invención, la corriente de hidrocarburo (13) que sale del desmezclador Sm1 y consta esencialmente de benceno puede ser adicionalmente tratada con agua desmineralizada (14), por ejemplo en una torre de lavado Sc. El producto que sale de la torre Sc va al segundo desmezclador Sm2, en el cual el benceno es recuperado en la fase acuosa.

25 [0054] El benceno (15) va entonces a la sección de filtración/percolación F que comprende uno o varios lechos de tamices moleculares o tierra ácida.

30 [0055] Según otra realización de la presente invención, el benceno (16) que sale de la unidad de filtración/percolación puede ser enviado a una unidad de hidrogenación I, junto con un flujo de hidrógeno 17.

[0056] El benceno purificado (18), el benceno de alimentación sin usar (19), previamente tratado en un sistema no representado en este esquema, y el benceno (6) procedente de la primera sección de separación D1 son aportados a la sección de alquilación, por medio del reactor protector G.

35 [0057] Más específicamente, la corriente de benceno de alimentación sin usar (19) se reúne con la corriente del (primer) benceno reciclado (6), y las mismas son respectivamente aportadas en junto al lecho catalítico A1, por medio de (20), junto con una corriente de etileno (22), y al lecho catalítico T1, por medio de (21), junto con los productos dialquilados (7) que salen de la primera sección de preparación D1.

40 [0058] Las corrientes que salen del lecho catalítico A1 y del lecho catalítico T1 respectivamente, del reactor protector G, forman las alimentaciones (2) y (23) que se aportan al reactor de alquilación A y al reactor de transalquilación T de la sección de alquilación S.

45 [0059] La corriente purificada del (segundo) benceno reciclado (18) puede unirse parcialmente a las corrientes (20) y (21), o bien puede unirse totalmente a la corriente (20) o a la corriente (21).

[0060] Se da a continuación un ejemplo ilustrativo para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización.

50 EJEMPLO

[0061] Una corriente de 1.000 kg/h, que consta de un 35% en peso de benceno y un 60% de tolueno, y en la parte restante de parafinas saturadas e insaturadas, es aportada a la columna de benceno C, que opera a una presión en cabeza de 0,4 MPa y a una temperatura en cabeza de 130°C.

55 [0062] También se aportan 350 kg/h de agua desmineralizada a la cabeza de la columna C bajo las condiciones de presión y temperatura que existen en la columna.

60 [0063] Tras el desmezclado en Sm1, se recuperan 350 kg/h de benceno, que son tratados adicionalmente con 350 kg/h de agua en una torre de lavado.

[0064] Al final del segundo tratamiento con agua, se obtienen 350 kg/h de benceno que se percolan a través de un lecho de partículas de montmorillonita que tiene un volumen de 3,5 m³ y se mantiene a una temperatura de 40°C. Las partículas de montmorillonita son prácticamente esféricas, con un diámetro que va de 0,25 a 1,25 mm.

- 5 **[0065]** Tras la fase de purificación, el benceno recuperado se une a 30.000 kg/h de una cuota de una mezcla de benceno de refinería (con una pureza de un 99,8%) y benceno reciclado procedente de la primera separación D1, y se aporta al lecho de transalquilación T1 de un reactor protector junto con 4.000 kg/h de dietilbencenos. El lecho de transalquilación es un lecho fijo que contiene zeolita Y como catalizador y opera a una $T = 200^{\circ}\text{C}$ y una $P = 3 \text{ MPa}$.
- 10 **[0066]** La cuota restante de una mezcla de benceno de refinería y benceno reciclado de la primera separación D1 igual a 80.000 kg/h es aportada al lecho de alquilación A1 del mismo reactor protector junto con una corriente de etileno igual a 480 kg/h. El lecho de alquilación es un lecho fijo que contiene zeolita beta como catalizador y opera a una $T = 220^{\circ}\text{C}$ y una $P = 4 \text{ MPa}$.
- 15 **[0067]** Las salidas del lecho de transalquilación y del lecho de alquilación son aportadas a un reactor de transalquilación T y a un reactor de alquilación A, respectivamente. Las condiciones de temperatura y presión de trabajo de los reactores de transalquilación y de alquilación son las mismas como las indicadas para los respectivos lechos del reactor protector y las mismas con respecto al tipo de reactor y catalizador usado. Una corriente de etileno igual a 5.300 kg/h es también aportada al reactor de alquilación.
- 20 **[0068]** Los efluentes de los reactores de alquilación y de transalquilación son entonces enviados a la sección de separación convencional D1 para la recuperación de los productos, del benceno que no ha reaccionado, que es reutilizado, y de los subproductos. El volumen catalítico del lecho de alquilación en el reactor protector es un 20% del volumen catalítico total del catalizador de alquilación. El volumen catalítico del lecho de transalquilación en el reactor protector es un 30% del volumen catalítico total del catalizador de transalquilación.
- 25 **[0069]** Con esta configuración de la instalación, después de 4000 h de funcionamiento el catalizador contenido en el reactor de alquilación A y en el reactor de transalquilación T presentaba una pérdida de actividad catalítica igual a un 8% (medida como variación del perfil térmico para la reacción de alquilación y como variación de la conversión de dietilbencenos para la reacción de transalquilación), mientras que la pérdida de actividad catalítica de los lechos de alquilación y transalquilación en el reactor protector resultó ser igual a un 16%.
- 30 **[0070]** Se repitió el ensayo, no efectuando el lavado del benceno recuperado en la cabeza de la columna C y usando este benceno recuperado, junto con la mezcla de benceno de refinería y benceno reciclado de la primera separación, tras tratamiento en un lecho de partículas de montmorillonitas bajo las mismas condiciones que se han descrito anteriormente.
- 35 **[0071]** Con los mismos volúmenes catalíticos totales, después 4.000 h de funcionamiento el catalizador contenido en los reactores de alquilación y transalquilación presentaba una pérdida de actividad catalítica igual a un 25% (medida sobre la base de la variación del perfil térmico para la reacción de alquilación y como variación de la conversión de dietilbencenos para la reacción de transalquilación).
- 40 **[0072]** Por consiguiente se verificó una completa pérdida de actividad en el primer ensayo después de 4.000 h sobre una cuota de catalizador estimada como de aproximadamente un 9,5% del total contra una completa pérdida de actividad igual a un 25% del total en el segundo ensayo.
- 45 **[0073]** Para el segundo ensayo, puede por consiguiente estimarse una pérdida total de actividad catalítica del reactor de alquilación y de transalquilación a las 16.000 horas de funcionamiento, mientras que con el primer ensayo la pérdida total de actividad catalítica del catalizador cargado en los dos lechos del reactor protector puede estimarse a las 24.000 horas, siendo el catalizador cargado en los reactores de alquilación y transalquilación principal todavía activo para un 50% del volumen cargado. En consecuencia, sustituyendo tan sólo el catalizador cargado en los dos lechos del reactor protector, es posible continuar trabajando por espacio de otras 24.000 horas de funcionamiento antes de alcanzar la
- 50 completa pérdida de actividad en los dos reactores principales.

REIVINDICACIONES

1. Proceso integrado para la producción de hidrocarburos vinílicos aromáticos que comprende los pasos de:
 - a) aportar una corriente de hidrocarburo que comprende un hidrocarburo aromático sin usar y reciclado a una sección de alquilación, que comprende una unidad de transalquilación, junto con una corriente que consta esencialmente de una olefina de C_2-C_3 ;
 - b) aportar el producto de reacción procedente de la sección de alquilación a una primera sección de separación;
 - c) descargar de la primera sección de separación una primera corriente que consta de un hidrocarburo aromático que no ha reaccionado y se recicla, una segunda corriente que consta esencialmente de un hidrocarburo aromático monoalquilado, una tercera corriente que consta esencialmente de hidrocarburos aromáticos dialquilados y una cuarta corriente que consta esencialmente de una mezcla de hidrocarburos aromáticos polialquilados;
 - d) aportar la segunda corriente que consta esencialmente del hidrocarburo aromático monoalquilado del paso (c) a una sección de deshidrogenación para producir un hidrocarburo vinílico aromático y subproductos de reacción que comprenden el hidrocarburo aromático;
 - e) aportar el producto de reacción procedente del paso de deshidrogenación (d) a una segunda sección de separación que comprende una columna de destilación del hidrocarburo aromático;
 - f) recuperar en dicha segunda sección de separación una corriente que consta del hidrocarburo vinílico aromático, con una pureza de más de un 99,7% en peso, y una corriente que comprende el hidrocarburo aromático;
 - g) reenviar el hidrocarburo aromático procedente de la primera y la segunda sección de separación a la sección de alquilación que comprende la unidad de transalquilación;
 - h) estando dicho proceso **caracterizado por los pasos de:**
 - h) aportar una corriente de solvente polar a la cabeza de la columna de destilación del hidrocarburo aromático del paso (e);
 - i) percolar la corriente que comprende el hidrocarburo aromático procedente del paso (h) a través de al menos un lecho fijo que consta de tamices moleculares o tierra ácida;
 - j) preparar un único reactor protector dividido en dos partes, conteniendo la primera un primer lecho catalítico, para una reacción de alquilación, y conteniendo la segunda un segundo lecho catalítico, para una reacción de transalquilación;
 - k) aportar a dicho primer lecho catalítico de alquilación de dicho reactor protector una primera parte (A1) de una corriente aromática total que comprende hidrocarburo aromático de alimentación sin usar, el hidrocarburo aromático reciclado procedente de la primera sección de separación (c) y de un 0 a un 100% en peso, y preferiblemente de un 0 a un 50% en peso, de la corriente de hidrocarburo aromático reciclado procedente de la fase de purificación (h)-(i) junto con una corriente que consta esencialmente de una olefina de C_2-C_3 , con relaciones molares A1/olefina que van desde 10/1 hasta 100/1;
 - l) aportar a dicho segundo lecho catalítico de transalquilación de dicho reactor protector la segunda parte (A2) de la corriente aromática total que comprende hidrocarburo aromático de alimentación sin usar, el hidrocarburo aromático reciclado procedente de la primera sección de separación (c) y de un 0 a un 100% en peso, y preferiblemente de un 50 a un 100% en peso, de la corriente de hidrocarburo aromático reciclado procedente de la fase de purificación (h)-(i) junto con la tercera corriente, que consta esencialmente de hidrocarburos aromáticos dialquilados, del paso (c), con relaciones molares A2/olefina, calculadas con respecto a los moles totales de grupos olefina presentes como sustituyentes en los hidrocarburos aromáticos dialquilados, que van desde 2/1 hasta 18/1, y
 - m) aportar las corrientes que respectivamente salen de dicho primer lecho catalítico de alquilación y de dicho segundo lecho catalítico de transalquilación, de dicho reactor protector único, a la sección de alquilación que comprende la unidad de transalquilación.
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo aromático es benceno y la olefina es etileno.
3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde el solvente polar del paso (h) es agua desmineralizada.
4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un segundo tratamiento del hidrocarburo aromático con el solvente polar en una segunda unidad de tratamiento.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los tamices moleculares o la tierra ácida del paso (i) son silicoaluminatos amorfos con una relación silicio/aluminio de menos de 100.
6. Proceso según la reivindicación 5, en donde el tamiz molecular o tierra ácida es montmorillonita.
7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la percolación del paso (i) se efectúa a una temperatura que va de 25 a 300°C y a una presión que es adecuada para mantener al hidrocarburo aromático en estado líquido.

8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende el paso de tratar la corriente aromática que sale de la percolación en una unidad de hidrogenación que opera a una presión que va de 0,5 a 2 MPa, a una temperatura que va de 80 a 150°C y en presencia de paladio sobre soporte de alúmina.
- 5 9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partes del reactor protector operan bajo las mismas condiciones como las de los reactores principales de la sección de alquilación.
- 10 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fracción A1 del paso (k) es igual a un 60-80% de la corriente aromática total.
- 10 11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fracción A2 del paso (1) es igual a un 20-40% de la corriente aromática total.
- 15 12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las relaciones A1/olefina y A2/olefina van respectivamente desde 30/1 hasta 90/1 y desde 2,5/1 hasta 10/1.

