PI04177460
PI04177460

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0417746-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0417746-0

(22) Data do Depósito: 07/12/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 07/07/2005

(51) Classificação Internacional: C07C 7/00

(30) Prioridade Unionista: 19/12/2003 US 10/741470

(54) Título: PROCESSO PARA SEPARAR COMPOSTOS ORGÂNICOS DE NITROGÊNIO A PARTIR DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETO E SISTEMA DE ALQUILAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DO PROCESSO PARA SEPARAR COMPOSTOS ORGÂNICOS DE NITROGÊNIO A PARTIR DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETO

(73) Titular: UOP LLC, Companhia Norte Americana. Endereço: 25 East Algonquin Road, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos da América (US).

(72) Inventor: ROBERT J. SCHMIDT; ANDREW S. ZARCHY; GREGORY J. GAJDA; GUY B. WOODLE; DENG-YANG JAN

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 09/06/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 9 de Junho de 2015.

Assinado digitalmente por:
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

"PROCESSO PARA SEPARAR COMPOSTOS ORGÂNICOS DE NITROGÊNIO A PARTIR DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETO E SISTEMA DE ALQUILAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DO PROCESSO PARA SEPARAR COMPOSTOS ORGÂNICOS DE NITROGÊNIO A PARTIR DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETO"

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a um processo e aparelho para remover compostos de nitrogênio de uma corrente de fluido. Mais particularmente, esta invenção refere-se ao uso de um processo de adsorção seletiva para remover nitrilas de uma corrente de hidrocarbonetos, para proteger um catalisador de conversão aromático.

O uso de peneiras moleculares como catalisadores em processos de conversão de aromáticos é bem conhecido na indústria de processamento e refino químico. As reações de conversão de aromáticos de considerável importância comercial incluem a alquilação de compostos aromáticos, tais como na produção de etiltolueno, xileno, etilbenzeno, cumeno ou aromáticos de alquila superior e nas reações de desproporcionamento, tais como desproporcionamento de tolueno, isomerização de xileno ou transalquilação de polialquilbenzenos em monoalquilbenzenos. Com freqüência o estoque de alimentação para tal processo de conversão de aromáticos inclui um componente aromático ou substrato de alquilação, tal como benzeno, e um agente de alquilação de olefina C_2-C_{20} ou um agente de transalquilação de hidrocarboneto polialquil aromático. Na zona de alquilação, a corrente de alimentação de aromático e a corrente de alimentação olefínica são reagidass através de um catalisador de alquilação, para produzir benzeno alquilado, tal como etilbenzeno ou cumeno. Os benzenos polialquilados são separados do produto benzeno monoalquilado e reciclados para uma zona de transalquilação e contatados com benzeno através de um catalisador de transalquilação, para produzir benzenos monoalquilados e benzeno.

Os catalisadores para tais reações de alquilação ou

transalquilação geralmente compreendem peneiras moleculares zeolíticas. A US 4.891.458 descreve a presença de um catalisador compreendendo zeólito beta. A US 5.030.786 descreve um processo de conversão de aromático empregando catalisador de peneira molecular de zeólito Y, zeólito omega e zeólito beta. A US 4.185.040 descreve a alquilação de benzeno para produzir etilbenzeno ou cumeno empregando-se zeólitos tais como peneiras moleculares dos tipos cristal X, Y, L, B, ZSM-5 e Ômega. A US 4.774.377 descreve um processo de conversão de aromático envolvendo a alquilação através de um catalisador compreendendo um componente de ácido fosfórico sólido, seguido por transalquilação, empregando-se catalisadores de transalquilação de peneira molecular de aluminossilicato incluindo zeólitos X, Y, Y ultraestável, L, Ômega e mordenita.

Água é com freqüência encontrada no estoque de alimentação de aromático para reações de alquilação e transalquilação, especialmente na alimentação de benzeno. A alimentação de benzeno é com freqüência saturada com água, por exemplo, quando é reciclada de uma unidade de monômero de estireno. Os catalisadores de peneira molecular empregados nas reações de alquilação na fase vapor ou líquida podem ser sensíveis à água em vários níveis ou aos compostos de enxofre do estoque de alimentação. A US 4.107.224 descreve que a água e o sulfeto de hidrogênio das reações de fase vapor podem ser toleráveis se mais rápido envelhecimento do catalisador for aceitável. A US 5.030.786 descreve a desidratação do estoque de alimentação para um teor de água de não mais do que 100 ppm e, preferivelmente, 50 ppm ou menos, quando a zona de reação é operada para manter o conteúdo do reator na fase líquida. Entretanto, o WO 93/00992 descreve que, na fase de partida, o catalisador de zeólito para os processos de alquilação ou transalquilação devem ter um mínimo teor de água de mais do que 3,5% em peso, em relação à composição catalisadora. O EP 0 922 020 B1 descreve usos de um ácido sólido para adsorver impurezas de uma alimentação de

alquilação de benzeno, que é secada para não conter mais do que 200 ppm de água em uma temperatura entre 130 e 300°C, para melhorar o tempo de vida de uma alquilação zeolítica ou catalisador de transalquilação.

Outras impurezas presentes no estoque de alimentação para um reator de conversão de aromático, particularmente impurezas particularmente básicas, tais como compostos de nitrogênio orgânicos básicos (ONCs), neutralizam os ácidos sólidos que compreendem os catalisadores de alquilação aromáticos mais presentes. O desempenho dos catalisadores e a vida dos catalisadores são adversamente afetados. Concentrações de nitrogênio mesmo muito baixas na alimentação aumentam a freqüência de regeneração do catalisador, durante a qual os compostos de nitrogênio acumulados e o coque devem ser combustados do catalisador. Quando catalisadores de zeólito mais ativos são empregados nas reações de conversão de aromáticos, a degradação da vida dos catalisadores, pelas impurezas do nitrogênio do estoque de alimentação, deve ser mais cuidadosamente controlada. Pensa-se que os processos reduzem o impacto das impurezas do nitrogênio sobre o catalisador na zona de reação. Compostos de nitrogênio básicos que degradam a vida do catalisador incluem indóis, piridinas, quinolinas, dietanol amina (DEA), morfolinas incluindo N-formil-morfolina (NFM) e N-metil-pirrolidona (NMP). NFM e NMP são usadas como agentes de extração de aromáticos e DEA é um inibidor de corrosão, todos com freqüência contaminando as correntes de alimentação de aromáticos. A US 5.220.099 mostra a remoção de impurezas de indol, quinolina e piridina com zeólitos e empregando-se tolueno com água dissolvida para dessorver as impurezas dos zeólitos. O WO 00/35836 descreve contatar um benzeno alquilado com peneira molecular para remover venenos do catalisador, incluindo compostos de nitrogênio, antes de alimentá-lo a um reator de transalquilação. O WO 01/07383 descreve contatar uma corrente de alimentação para uma zona de alquilação com um zeólito, para remover

nitrogênio organicamente ligado. A US 4.846.962 descreve contatar um óleo extraído de solvente com um adsorvente de zeólito amorfo de sílica-alumina ou cristalino, para remover compostos de nitrogênio básicos, tais como NMP. O adsorvente pode conter até 30% em peso de água.

A US 5.271.835 descreve a presença de impurezas polares na fração de produto C_3-C_5 de uma unidade de craqueamento catalítico fluido. As impurezas foram constatadas incluir ONCs fracamente básicos, tais como acetonitrila. As acrilonitrilas e propionitrila podem também ser encontrados em correntes de hidrocarboneto, que podem ser vir como alimentação para um processo de alquilação de aromático. Estes compostos polares são atraídos para e envenenam o catalisador usado nos processos de alquilação de aromáticos. A US 6.019.887 mostra o uso de um zeólito não-acídico catiônico a não mais do que 300°C a US 6.107.535 mostra o uso de gel de sílica para adsorver nitrilas em temperatura ambiente de uma corrente de hidrocarboneto. A US 2.999.861 mostra o uso de um zeólito X para seletivamente adsorver ONCs básicos através de ONCs fracamente básicos, incluindo nitrilas, nitratos e compostos nitro a -18 a 427°C. A US 5.744.686 e o US 5.942.650 mostram a remoção de água de uma corrente de benzeno contendo nitrilas, antes da remoção das nitrilas contatando a corrente de benzeno com peneiras moleculares não acídicas a -18 a 204°C. A US 6.617.482 B1 mostra que os zeólitos de sílica superiores são mais eficazes quando água está presente. Entretanto, somente a adsorção de NFM na presença de água é demonstrada em temperatura ambiente; a adsorção de nitrilas é demonstrada somente na ausência de água nesta referência. Baixas concentrações de nitrilas nas faixas de partes por milhão e partes por bilhão podem desativar cumulativamente os catalisadores de alquilação mais rapidamente do que outros mecanismos de desativação, tais como coqueificação.

Leitos de proteção de argila ou resina são meios baratos de adsorver os ONCs das correntes de alimentação de alquilação de aromáticos.

Durante a adsorção do nitrogênio orgânico das correntes de alimentação de alquilação, o coque também se forma sobre os adsorventes. Estes adsorventes gastam-se quando todos os sítios de adsorção são ocupados pelos ONCs ou coque. Os leitos de proteção de argila e resina gastos não podem ser regenerados por combustão. Os leitos de proteção contendo peneiras moleculares podem ser regenerados retirando-se tanto os ONCs como o coque do adsorvente por combustão.

Um objetivo da invenção é prover um leito de proteção que adsorva nitrilas de uma corrente de alimentação de hidrocarbonetos.

Mais um objetivo da invenção é prover um leito de proteção que adsorva nitrilas de uma corrente de alimentação de hidrocarbonetos para uma zona de alquilação ou transalquilação, na presença de água.

Um mesmo outro objetivo da invenção é prover dois leitos de proteção de diferentes composições, que cooperativamente adsorvam ONCs de uma corrente de alimentação de hidrocarbonetos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Descobrimos que adsorventes convencionais, tais como materiais de argila e resina, não adsorvem suficientemente nitrilas de correntes de hidrocarbonetos, na presença de água. Descobrimos ainda que, em mais baixas temperaturas, um adsorvente de peneira molecular acídica preferencialmente adsorve água e ONCs básicos através de ONCs fracamente básicos, tais como nitrilas, de correntes de hidrocarbonetos. Entretanto, as temperaturas elevadas melhoram a capacidade dos adsorventes de peneira molecular acídicos de adsorver nitrilas na presença de água. É hipotetizado que as peneiras moleculares acídicas servem como um catalisador em temperatura elevada para hidrolisar a nitrila em uma amina ou uma amida. A amina ou amida básica é então fortemente adsorvida na peneira molecular acídica. Em conseqüência, um leito adsorvente convencional pode ser usado para adsorver a maioria das impurezas de nitrogênio orgânicas e uma peneira

molecular acídica pode ser usada para adsorver os restantes compostos de nitrogênio orgânicos fracamente básicos, tais como nitrilas. Além disso, uma corrente de hidrocarbonetos de uma coluna de fracionamento terá uma apropriada concentração e temperatura de água, para facilitar a adsorção das nitrilas pela peneira molecular acídica. A peneira molecular pode ser regenerada quando gasta. Descobrimos também que a presença de água também mitiga o acúmulo do coque no adsorvente, desse modo prolongando os ciclos de regeneração.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

As Figs. 1 – 3 representam esquemas de fluxo da presente invenção para a produção de etilbenzeno.

As Figs. 4 – 9 representam esquemas de fluxo da presente invenção para a produção de cumeno.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A corrente de alimentação de hidrocarbonetos desta invenção é geralmente um líquido e pode compreender de 30 ppbp a 1% em mol de ONCs e, tipicamente, 100 ppbp a 100 ppmp de ONCs. A presente invenção demonstra ser capaz de adsorver ONCs presentes em concentrações na faixa de partes por milhão e acreditamos que possa efetivamente nulificar o efeito das concentrações de ONC na faixa de partes por bilhão dos catalisadores a jusante. A corrente de hidrocarbonetos pode conter água até e além das condições de saturação. A corrente de alimentação de hidrocarbonetos contendo os ONCs e água pode ser uma corrente de alimentação de aromáticos, preferivelmente incluindo benzeno e pode ser adequada e predominantemente benzeno. A corrente de alimentação de hidrocarbonetos aromáticos tipicamente incluirá não mais do que 1,0% em peso de olefinas, quando for conduzida através de um leito adsorvente.

Os ONCs tipicamente incluem uma proporção maior de ONCs básicos, tais como indóis, piridinas, quinolinas, dietanol amina (DEA),

morfolinas incluindo N-formil-morfolina (NFM) e N-metil-pirrolidona (NMP). Os ONCs também podem incluir, em uma menor proporção, nitrilas fracamente básicas, tais como acetonitrila, propionitrila, acrilonitrila e suas misturas. Os ONCs básicos são bem adsorvidos em leitos de proteção de adsorvente de argila ou resina convencionais. A corrente de alimentação de hidrocarbonetos é carregada em uma tal zona de adsorção de impureza convencional para adsorver os ONCs básicos e outras impurezas e prover um efluente de adsorção tratado, exaurido de ONCs básicos. Descobrimos que os ONCs fracamente básicos, tais como nitrilas, não adsorvem bem em adsorventes de resina e argila convencionais. As nitrilas atravessam o leito adsorvente convencional e podem impactar adversamente o processamento a jusante, tal como uma zona de reação de alquilação ou transalquilação.

Os adsorventes de argila para remover ONCs básicos incluem argilas providas por Sudchemie,tais como SC 630G, SC 636G e a preferida SC 626 GS. A argila F-24 fornecida por Filtron Corp. é também adequada. Adsorventes de resina para remover ONCs básicos incluem a linha Amberlyst de resinas, A-15 sendo preferida e disponível na Rohm & Haas Company e resinas tais como CT-175, fornecidas pela Purolite International Limited. Outros tipos adsorventes de argila e resina podem ser adequados. O adsorvedor de argila ou resina pode ser conduzido em condições suficientes para manter a corrente aromática pelo menos parcialmente na fase líquida. Temperatura ambiente até 38°C (100 °F) e pressões logo acima da atmosférica até 206 kPa (30 psia) devem ser suficientes. A capacidade das argilas e resinas varia tipicamente entre 6 e 10% em peso de aminas e 1 e 2% em peso de NFM e NMP, com base no peso do adsorvente. Entretanto, sob estas condições, a argila e resina preferencialmente absorvem água e NFM e NMP através das nitrilas. Em conseqüência, outras medidas devem ser tomadas para adsorver as nitrilas.

Adsorventes da presente invenção, adequados para a remoção

de ONCs fracamente básicos, incluem peneiras moleculares acídicas, tais como as várias formas de silicoaluminofosfatos e aluminofosfatos descritos no US 4.440.871; US 4.310.440 e US 4.567.029, bem como peneiras moleculares zeolíticas. Como aqui usada, a expressão "peneira molecular" é definida como uma classe de dessecantes adsortivos, que são altamente cristalinos por natureza, com microporosidade ou canais cristalograficamente definidos, distintos dos materiais tais como gama-alumina. Tipos preferidos de peneiras moleculares dentro desta classe de adsorventes cristalinos são materiais de aluminossilicato, comumente conhecidos como zeólitos. O termo "zeólito" refere-se, em geral, a um grupo de aluminossilicatos metálicos naturalmente ocorrentes e sinteticamente hidratados, muitos dos quais são de estrutura cristalina. As peneiras moleculares zeolíticas da forma calcinada podem ser representadas pela Fórmula Geral

$$Me_{2/n}O: Al_2O_3: xSiO_2: yH_2O$$

em que Me é um cátion, x tem um valor de 2 ao infinito, n é a valência catiônica e y tem um valor de 2 a 10. Zeólitos bem conhecidos típicos, que podem ser usados incluem chabazita, também referida como Zeólito D, clinoptilolita, erionita, faujasita, Zeólito Beta (BEA), Zeólito Ômega, Zeólito X, Zeólito Y, zeólito MFI, Zeólito MCM-22 (MWW), ferrierita, mordenita, Zeólito A e Zeólito P. Descrições detalhadas de alguns dos zeólitos acima identificados podem ser encontradas em D. W. Breck, ZEOLITE MOLECULAR SIEVES, John Wiley and Sons, New Yor, 1974.

Diferenças significativas existem entre os vários materiais sintéticos e naturais da composição química, estrutura e propriedades físicas do cristal, tais como padrões de difração pó de raios-X. As peneiras moleculares ocorrem como aglomerados de finos cristais ou são sintetizados como pós finos e são preferivelmente tabletados ou pelotizados para usos de adsorção de larga escala. São conhecidos métodos de pelotização que são muito satisfatórios por que o caráter de sorção da peneira molecular, tanto

com respeito à seletividade e capacidade, permanece essencialmente imutado. Absorventes preferidos incluem um Zeólito Y e um Zeólito X tendo um aglutinante de alumina ou sílica e um zeólito beta tendo um aglutinante de alumina ou sílica. O zeólito Y é o mais preferido.

Em uma forma de realização, a peneira molecular usualmente será usada em combinação com aglutinante de óxido inorgânico refratário. Os aglutinantes podem incluir alumina ou sílica com a primeira preferida, e gama-alumina, eta-alumínio e suas misturas sendo particularmente preferidos. A peneira molecular pode estar presente em uma faixa de 5 a 99% em peso do adsorvente e o óxido inorgânico refratário pode estar presente em uma faixa de 1 a 95% em peso. Em uma forma de realização, a peneira molecular estará presente em uma quantidade de pelo menos 50% em peso do adsorvente e mais preferivelmente em uma quantidade de pelo menos 70% em peso do adsorvente.

A peneira molecular do adsorvente da presente invenção é acídica. Empregando-se relação de silício para alumínio como um calibre para o nível acídico, a relação de silício para alumínio deve ser de não mais do que 100 em uma forma de realização e não mais do que 25 em outra forma de realização. Cátions na peneira molecular não são desejáveis. Em conseqüência, pode ser desejável lavagem ácida para remover metais alcalinos, tais como sódio, no caso do Zeólito Y e Beta Zeólito para revelar sítios mais ácidos, desse modo aumentando a capacidade adsortiva. O alumínio migrando para fora da estrutura para dentro do aglutinante deve também ser evitado porque ele reduz a acidez. A incorporação de algum nível de cátions, tais como elementos alcalinos terrosos e de terras raras dentro do Zeólito X ou Y, melhora a estabilidade térmica e hidrotérmica do alumínio da estrutura, minimizando a quantidade de alumínio da estrutura migrando para fora da estrutura. O nível de incorporação dos cátions deve ser suficientemente baixo para evitar a inibição do desempenho de adsorção. O

adsorvente de peneira molecular da presente invenção pode ter a mesma composição que o catalisador de alquilação em um reator a jusante, tal como uma unidade de alquilação ou transalquilação. Entretanto, quando o catalisador de alquilação é mais caro do que o adsorvente de peneira molecular, a composição do catalisador de alquilação e peneira molecular são preferivelmente diferentes.

Como indicado, a presença de água afeta adversamente a adsorção de nitrilas nas peneiras moleculares em temperaturas ambientes. Na superfície, parece que a minimização da quantidade de água na alimentação para um leito de proteção de peneira molecular seria benéfico. A água competiria com os ONCs para os sítios de absorção, desse modo reduzindo a capacidade da peneira molecular para ONCs. Confirmamos, em temperaturas mais baixas, que a água preferencialmente adsorve nas peneiras moleculares acídicas através das nitrilas. Entretanto, descobrimos ainda que, na presença de uma concentração não excessiva de água, as peneiras moleculares acídicas adsorvem uma maior concentração de nitrilas em temperaturas mais elevadas. Embora não desejado ficarmos presos a qualquer teoria particular, acreditamos que as nitrilas são insuficientemente básicas para adsorver no adsorvente de peneira molecular acídica. Entretanto, na presença de água, as nitrilas hidrolisam cataliticamente em amidas ou amidas através da peneira molecular acídica.

A corrente de alimentação de hidrocarbonetos contaminada a ser purificada de nitrilas deve ser conduzida através de uma zona de adsorção de nitrogênio da peneira molecular acídica, na presença de água, em uma temperatura elevada, em uma forma de realização de pelo menos 20°Ce não mais do que 300°C, em uma forma de realização na faixa de mais do que 125°C e não mais do que 300°Ce em uma outra forma de realização na faixa de 150°C a 200°C. A pressão manométrica do leito adsorvente deve estar na faixa de 34,5 kPa a 4136,9 kPa. A carga de ONC no adsorvente de peneira

molecular pode alcançar de 0,6 a 1,0% em peso antes da regeneração ser necessária. A carga de ONC na adsorvente de argila é de 1,5 a 6,0% em peso e a carga de ONC no adsorvente de resina é duas vezes aquele da argila. Em razão de o adsorvente de resina ou argila ter uma maior capacidade de adsorção para ONCs e ser mais barato, a corrente de hidrocarbonetos impura pode ser conduzida através de um leito de proteção de argila ou resina convencional para remover os ONCs básicos antes de ser suprida ao leito de proteção de peneira molecular acídico para remover as nitrilas. Entretanto, o leito de proteção de peneira molecular acídico adsorve os ONCs básicos, que sobrevivem no leito adsorvente convencional. Pode ser preferível instalar o leito adsorvente de peneira molecular acídico em comunicação a jusante com o leito adsorvente convencional. Em conseqüência, pelo menos uma parte do efluente do leito adsorvente convencional deve eventualmente alimentar o leito adsorvente de peneira molecular acídico. Além disso, em razão de a temperatura do efluente do leito adsorvente convencional poder ser ambiente, um trocador de calor pode ser situado na comunicação a jusante com o leito adsorvente convencional e em comunicação a montante com o leito adsorvente quente, para ajustar a temperatura adequadamente para o leito adsorvente quente. Em conseqüência, pelo menos uma parte do efluente do leito adsorvente convencional será aquecida ou esfriada no trocador de calor e pelo menos uma parte do efluente do trocador de calor será alimentada ao leito adsorvente quente. Em uma forma de realização, toda a corrente de substrato de alquilação deve ser desnitrogenada no leito adsorvente quente, antes de ser alimentada a uma zona de reação de alquilação e/ou transalquilação.

A concentração de água da corrente de alimentação de hidrocarbonetos deve ser entre 20 ppmp a 500 ppmp e, preferivelmente, entre 50 ppmp e 150 ppmp, enquanto no leito de proteção de peneira molecular. Em uma forma de realização, a concentração de água deve ser estequiométrica

com respeito à conversão de nitrila em aminas ou amidas.

Descobrimos também que a presença de água no leito de proteção de peneira molecular reduz a formação de coque sobre os adsorventes em temperaturas elevadas. O acúmulo de coque sobre os sítios acídicos da peneira molecular serve para bloquear a adsorção dos ONCs, resultando em ciclos mais curtos entre regeneração. Entretanto, aliviando-se a formação de coque sobre os sítios ácidos, o leito de proteção de peneira molecular pode manter ciclos mais longos entre regeneração e manter máxima capacidade de adsorção através de múltiplos ciclos de operação, porque cada ciclo de regeneração requer severidade significativamente menor.

O leito de proteção da argila ou resina convencional não pode ser regenerado quando gasto. Em vez disso, a argila ou resina gasta deve ser descartada. A peneira molecular gasta da presente invenção pode ser regenerada. O leito de proteção de peneira molecular pode conter um ou mais leitos fixos de peneira molecular. Quando a capacidade do leito de adsorção de peneira molecular em operação é alcançada, isto é, preferivelmente antes de uma parte substancial dos ONCs ter passada através do leito de adsorção em operação, a corrente de alimentação é dirigida para um leito de adsorção de peneira molecular sobressalente na zona de adsorção. O leito de adsorção anteriormente em operação pode então ser drenado passando-se o conteúdo para uma zona de fracionamento. Caso contrário, o processo é parado durante a regeneração do leito adsorvente. O leito de adsorção pode ser regenerado com uma corrente de gás natural quente ou por uma queima de carbono para combustar os ONCs da peneira molecular ou por qualquer outro método convencional. O leito de adsorção regenerado é então colocado de reserva, até o leito de adsorção em operação alcançar a capacidade.

Na alquilação seletiva de aromáticos por um agente de alquilação olefínico, quando catalisado por um catalisador acídico, as olefinas podem conter de 2 até pelo menos 20 átomos de carbono e podem ser olefinas

ramificadas ou lineares, olefinas terminais ou internas. Assim, a natureza especifica da olefina não é particularmente importante. O que as reações de alquilação compartilham em comum é que as reações são conduzidas sob condições de fase pelo menos parcialmente líquida, um critério prontamente obtido para os membros inferiores, pelo ajuste das pressões de reação. Entre as olefinas inferiores, etileno e propileno são os mais importantes representantes. Uma corrente de alimentação olefínica, compreendendo um agente de alquilação, pode incluir etileno e/ou propileno. Uma corrente de alimentação olefínica, compreendendo propileno, será de pelo menos 65% em peso pura, com o resto incluindo uma grande proporção de propano, com algumas alimentações de propileno sendo acima de 99% em peso puras. As alimentações de etileno tipicamente serão acima de 99% em peso puras. Entre as olefinas restantes, a classe de olefinas da faixa de detergente é de particular interesse. Esta classe consiste de olefinas lineares contendo de 6 a 20 átomos de carbono, que têm insaturação interna ou terminal. As olefinas lineares, contendo de 8 a 16 átomos de carbono, são particularmente úteis como olefinas da faixa de detergente e aquelas contendo de 10 até 14 átomos de carbono são especialmente preferidas para olefinas da faixa de detergente. Agentes de alquilação podem também ser providos por constituintes de alquila de um polialquilbenzeno em uma zona de reação de transalquilação. Dietilbenzeno, trietilbenzeno e diisopropilbenzeno são exemplos proeminentes de polialquilbenzenos que podem prover tais agentes de alquilação.

O benzeno é de longe o mais importante representante dos compostos aromáticos alquiláveis, que podem ser usados como um substrato de alquilação na prática da invenção. Uma corrente de alimentação aromática pode compreender de 5 a 99,9% em mol de benzeno e pode ser uma corrente de reciclagem de uma planta de produção de estireno monômero. Mais genericamente, os compostos aromáticos podem ser selecionados do grupo

consistindo de benzeno, naftaleno, antraceno, fenantreno e seus derivados substituídos. A classe mais importante de substituintes encontrada no núcleo aromático dos compostos aromáticos alquiláveis são componentes de alquila contendo de 1 até 20 átomos de carbono. Outros substituintes importantes são o componente hidroxila, bem como o componente alcóxi, cujo grupo alquila também contém de 1 até 20 átomos de carbono. Onde o substituinte for um grupo alquila ou alcóxi, um componente fenila também pode ser substituído na cadeia parafínica. Embora benzenos, naftalenos, antracenos e fenantrenos não substituídos e mono-substituídos sejam com mais freqüência usados na prática desta invenção, os aromáticos polissubstituídos também podem ser empregados. Exemplos de compostos aromáticos alquiláveis adequados, além daqueles citados acima, incluem bifenila, tolueno, xileno, etilbenzeno, propibenzeno, butilbenzeno, pentilbenzeno, hexilbenzeno, heptilbenzeno, octilbenzeno etc.; fenol, cresol, anisol, etóxi-, propóxi-, butóxi-, pentóxi-, hexoxibenzeno etc.

Uma larga variedade de catalisadores pode ser usada na zona de reação de alquilação. Catalisadores adequados para uso na zona de reação compreendem qualquer catalisador que não sofra efeitos nocivos pela presença de água. Preferivelmente, uma quantidade substancial de água pode ser tolerada ou desejada, na presença do catalisador de alquilação. Uma quantidade substancial de água preferivelmente significa uma concentração de água nos reagentes penetrando na zona de alquilação de pelo menos 50 ppmp. A zona de reação de alquilação pode ter um teor de água de tão pouco quanto 20 ppmp a acima de 200 ppmp e até 1000 ppmp ou mais. O catalisador preferido para uso nesta invenção é um catalisador zeolítico. O catalisador desta invenção usualmente será usado em combinação com um aglutinante de óxido inorgânico refratário. Aglutinantes preferidos são alumina ou sílica. Zeólitos adequados incluem zeólito beta, ZSM-5, PSH-3, MCM-22, MCM-36, MCM-49 e MCM-56. Zeólito beta é descrito no US 5.723.710.

Catalisadores de alquilação preferidos são um zeólito tipo Y, tendo um aglutinante de alumina ou sílica ou um zeólito beta, tendo um aglutinante de alumina ou sílica. O zeólito estará presente em uma quantidade de pelo menos 50% em peso do catalisador e, mais preferivelmente, em uma quantidade de pelo menos 70% em peso do catalisador.

As condições particulares sob as quais a reação de alquilação é conduzida depende do composto aromático e da olefina usada. Uma vez a reação seja conduzida sob pelo menos condições de fase líquida parcial, a pressão de reação é ajustada para manter a olefina pelo menos parcialmente na fase líquida. Para olefinas superiores, a reação pode ser conduzida em pressão autógena. As pressões podem variar dentro de uma larga faixa de 101 kPa a 13172 kPa. Como uma questão prática, a pressão normalmente é na faixa entre 1379 kPa e 6985 kPa (200 a 1000 psig), porém usualmente é em uma faixa entre 2069 e 4137 kPa (300 e 600 psig). Porém enfatizamos novamente que a pressão não é uma variável crítica e precisa ser suficiente somente para manter condições de fase líquida pelo menos parcial. Temperaturas de alquilação representativas incluem uma faixa entre 170° e 250°C para alquilação de benzeno com etileno e temperaturas de 90 a 160°C para a alquilação de benzeno por propileno. A faixa de temperatura apropriada para alquilação dos compostos aromáticos alquiláveis de nossa invenção com as olefinas na faixa de C_2-C_{20} é entre 60°Ce 400°C, com a faixa de temperatura mais usual sendo entre 90 e 250°C. Os reagentes geralmente passam através da zona de alquilação em um taxa de fluxo de massa suficiente para produzir uma velocidade espacial horária líquida de 0,2 a 50 h^{-1} e especialmente de 0,5 a 10 h^{-1}.

A relação de composto aromático alquilável para a olefina usada no processo da invenção dependerá do grau de alquilação seletiva desejada, bem como dos custos relativos dos componentes aromáticos e olefínicos da mistura de reação. Para alquilação de benzeno por propileno, as

relações de benzeno para olefina podem ser tão baixas quanto 1,5 e tão altas quanto 10,0, com uma relação de 2,0 a 8,0 sendo preferida. Onde benzeno for alquilado com etileno, uma relação de benzeno para olefina entre 2:1 e 8:1 é preferida. Para as olefinas da faixa de detergente de C_6-C_{20}, uma relação de benzeno para olefina entre 5:1 até tão elevada quanto 30:1 é geralmente suficiente para assegurar a desejada seletividade de alquilação, com uma faixa entre 8:1 e 20:1 mesmo mais altamente desejada.

Na produção de cumeno com um substrato de alquilação de benzeno e um agente de alquilação de propileno, a corrente contendo propileno tipicamente também conterá propano. A corrente de propileno pode conter de 0 a 50% em peso de propano e, tipicamente, a corrente de propileno contém de 0,5 a 35% em peso de propano.

A zona de reação de alquilação com freqüência fornecerá uma larga variedade de subprodutos indesejados. Por exemplo, na alquilação de benzeno com etileno, para produzir etilbenzeno, a zona de reação pode também produzir di e trietilbenzeno além de outros produtos de condensação de etileno. Similarmente, na alquilação de benzeno com propileno, para produzir cumeno, a zona de reação pode produzir di e triisopropilbenzeno, além de ainda mais produtos de condensação. Estes aromáticos polialquilados contatam o substrato aromático adicional em um reator de transalquilação, para produzir produto monoalquilado adicional. A zona de reação de transalquilação desta invenção utiliza um catalisador zeolítico. O zeólito estará presente em uma quantidade de pelo menos 50% em peso do catalisador e, mais preferivelmente, em uma quantidade de pelo menos 90% em peso do catalisador. Na maioria dos casos, o catalisador zeolítico novamente inclui um aglutinante de óxido inorgânico. O óxido inorgânico preferido para uso no catalisador de transalquilação é alumina, com gama-alumina, eta-alumina e suas misturas sendo particularmente preferidas. O zeólito pode estar presente em uma faixa de 5 para 99% em peso do

catalisador e o óxido orgânico refratário pode estar presente em uma faixa de 1 a 95% em peso. Catalisadores de transalquilação preferidos são um zeólito tipo Y tendo um aglutinante de alumina ou sílica ou um zeólito beta tendo um aglutinante de alumina ou sílica.

Não há exigência de que a zona de reação de alquilação e a zona de reação de transalquilação utilizem o mesmo catalisador. Este processo é útil para qualquer arranjo da zona de reação de alquilação e reação de transalquilação. Entretanto, descobriu-se que um zeólito beta ou um zeólito tipo Y elevado,contido em um aglutinante de alumina, terá um desempenho muito bom quando usado tanto na zona de reação de alquilação como na zona de reação de transalquilação. Portanto, na forma de realização preferida desta invenção, no contexto de cumeno, ambas as zonas de reação utilizarão o mesmo catalisador, zeólito beta. Enquanto que, no caso de etilbenzeno, as zonas de alquilação e transalquilação preferivelmente utilizarão zeólito beta e zeólito tipo Y, respectivamente. Adicionalmente, as reações de transalquilação ocorrem em uma zona de reação de alquilação e as reações de alquilação ocorrem em uma zona de reação de transalquilação, ambas as zonas podendo ser referidas como zonas de alquilação.

Pode ser desejável utilizar-se um primeiro leito de uma zona de alquilação ou zona de transalquilação que utilize um catalisador de peneira molecular acídica como uma zona adsorvente para a remoção de nitrilas. Em tal caso, o adsorvente e o catalisador devem ser afastados entre si. O agente de alquilação deve desviar-se da zona de adsorção e ser suprido a um espaço interleitos para misturar-se com o substrato de alquilação desnitrogenado deixando a zona de adsorção. Entretanto, pode ser preferível conter a zona de adsorção e a zona de alquilação em vasos separados.

A reator de transalquilação pode ser realizada em uma larga faixa de condições operacionais que incluem uma temperatura de 100 a 390°C(212 a 734 °F) e pressão operacional de 101 a 13171 kPa (14,7 a 1910

psia). Repetindo, a pressão geralmente será selecionada de modo que os reagentes permaneçam na fase líquida. Por conseguinte, pressões preferidas para a zona de reação de transalquilação variam de 1013 a 5066 kPa (147 a 734 psia). Uma velocidade espacial horária líquida de 0,2 a 50 h^{-1} é desejável para a zona de reação de transalquilação com LHSV de 0,5 a 5 h^{-1} sendo preferida.

As zonas de reação de transalquilação e alquilação podem ser operadas e dispostas de qualquer maneira que forneça as desejadas temperaturas operacionais e número de estágios de contato. Múltiplos estágios de contato na zona de alquilação são rotineiramente usados para prover esfriamento por adição estagiada de reagentes para múltiplos leitos de catalisador de alquilação. A múltipla injeção dos reagentes serve para esfriar os estágios entre os leitos de catalisador de alquilação e prover controle da temperatura. O catalisador de alquilação é ordinariamente dispostos em múltiplos leitos, para permitir injeção interleitos do agente alquilante. Os leitos de catalisador de alquilação separados podem ser dispostos em um único vaso ou em múltiplos vasos. Esta invenção pode ser usada com um arranjo paralelo tradicional para a zona de alquilação e a zona de transalquilação, para onde as correntes de alimentação são enviadas independentemente para cada zona de reação e o efluente separadamente recuperado. Alternativamente, a zona de reação pode ter uma série de arranjos de fluxo com o efluente da zona de transalquilação cascateando para a zona de alquilação juntamente com benzeno adicional ou vice-versa. Na zona de alquilação um grande excesso de benzeno pode passar através de uma série de leitos de catalisador de alquilação, com injeção inter-estágios de agente alquilante e quaisquer quantidades de benzeno. A reciclagem do efluente do reator de alquilação pode também ser usada vantajosamente para esfriar rapidamente os leitos de catalisador para melhoria adicional do controle de temperatura, sem necessidade de consumo adicional de benzeno fresco. No

arranjo de fluxo em série, um vaso comum pode conter uma zona de reação de transalquilação e uma ou mais zonas de reação de alquilação. Para unidades muito grandes, vasos separados para o leito de catalisador de transalquilação e um ou mais leitos de catalisador de alquilação pode ser mais vantajoso.

Uma zona de separação será usada para recuperar o produto alquilado. Um condensador aéreo em pelo menos uma coluna de fracionamento de uma zona de separação pode ser usado para a separação de água de uma corrente aérea e o retorno de uma parte do condensado de hidrocarboneto aromático para a coluna como refluxo. A remoção de água de cima é difícil devido à alta solubilidade da água em benzeno. Entretanto, alguma água na corrente de benzeno facilita a remoção das nitrilas. O condensador aéreo de uma coluna de benzeno pode ser operado para reduzir a concentração de água a um nívelde 500 ppmp. Uma corrente intermediária de uma coluna despropanizadora pode prover uma corrente de benzeno com uma concentração de água de 50 a 150 ppmp.

A descrição adicional das formas de realização do processo e aparelho desta invenção é apresentada com referência às Figuras anexas. As Figuras representam aspectos das formas de realização da invenção e não são destinadas a serem uma limitação do escopo geralmente amplo da invenção, como exposto nas reivindicações. De necessidade, alguns variados acessórios, incluindo válvulas, bombas, separadores, receptores, trocadores de calor etc. foram omitidos dos desenhos. Somente aqueles vasos e linhas necessárias para um entendimento claro e completo do processo e aparelho da presente invenção são ilustrados. Em todos os casos, o processo é um processo contínuo.

A Fig. 1 ilustra uma forma de realização desta invenção para a produção de etilbenzeno. Uma corrente compreendendo etileno entra no processo em uma linha 14 e é injetado dentro dos primeiro e segundo reatores

de alquilação 20, 30, respectivamente. Embora as reações de transalquilação ocorram nos reatores de alquilação 20, 30, as reações de alquilação são predominantes. Os reatores de alquilação são mostrados como reatores de fluxo ascendente, porém reatores de fluxo descendente podem também ser adequados. Etileno é injetado dentro dos reatores de alquilação 20, 30 em diversas linhas 14a-f para dentro de espaços pré-leito 20a-c, 30a-c, antes de entrar dentro dos leitos de catalisador 20d-f, 30d-f. Os leitos de catalisador 20d-f, 30d-f contêm catalisador de alquilação para alquilar benzeno e etileno, para produzir etilbenzeno. O benzeno de uma linha 10 é alimentado ao primeiro reator de alquilação 20, onde ele inicialmente mistura-se com etileno da linha 14a no espaço pré-leito 20a e penetra no leito de catalisador 20d. O efluente do leito de catalisador 20d é misturado com etileno fresco da linha 14b no espaço pré-leito 20b e penetra no leito de catalisador 20e. O processo é repetido para o número de leitos do primeiro reator de alquilação 20. Embora três leitos de catalisador sejam mostrados nos reatores de alquilação 20, 30, mais ou menos pode ser adequado. Efluente de alquilação intermediário do primeiro reator de alquilação 20 é transportado em uma linha 18 para o segundo reator de alquilação 30. Um trocador de calor 22 esfria o efluente da linha 18 para uma desejável temperatura de alquilação, antes de ser suprido ao espaço pré-leito 30a. O etileno injetado dentro do espaço pré-leito 30a da linha 14d mistura-se com o efluente de alquilação intermediário da linha 18 e penetra no leito de catalisador 30d. O mesmo processo é repetido para os leitos de catalisador 30e e 30f e o efluente do reator de alquilação do segundo reator de alquilação 30 é transportado para uma coluna de benzeno 40 de uma linha 32. A corrente do efluente do reator de alquilação pode ser despressurizada ao passar através de uma válvula de controle de pressão, que não é mostrada, pode ser aquecida em um aquecedor ou trocador de calor, que também não é mostrado, ou ambos. Adicionalmente, mais ou menos reatores de alquilação podem ser adequados.

Se os reatores de alquilação 20, 30 e um reator de transalquilação 50 forem usados em paralelo, como mostrado na Fig. 1, benzeno da linha 10 é encaminhado para o reator de transalquilação 50 através de uma linha 52. Uma linha 54 contém uma corrente aérea de dietilbenzeno (DEB) e trietilbenzeno (TEB) na coluna de polietilbenzeno (PEB) da parte aérea de uma coluna PEB 90, para misturar com benzeno na linha 52, para prover uma linha de alimentação de transalquilação 58. O reator de transalquilação 50 contém três leitos de catalisador 50a-50c de catalisador de transalquilação. Mais ou menos leitos de catalisador podem ser usados no reator de transalquilação 50. O catalisador de transalquilação promove reações de transalquilação em que grupos etila de DEB e TEB são transalquilados com benzeno para produzir etilbenzeno. Em conseqüência, uma linha 56 contém uma maior concentração de etilbenzeno e uma mais baixa concentração de DEB e TEB do que na linha de alimentação de transalquilação 58.

Como mostrado na Fig. 1 com os reatores de alquilação e transalquilação em paralelo, três diferentes correntes são alimentadas para a coluna de benzeno 40. A corrente de efluente do reator de alquilação da linha 32 e a corrente de efluente de transalquilação da linha 56 alimentam benzeno, etilbenzeno, DEB e TEB e PEBs mais pesados para a coluna de benzeno 40. Benzeno de alimentação fresco de uma linha 12 é conduzido através de um vaso adsorvente convencional 44 contendo um leito 46 de adsorvente de argila ou resina para adsorver impurezas, incluindo ONCs básicos da corrente de benzeno. Uma linha 48 contém a corrente de benzeno fresco purificada para a coluna de benzeno 40. A corrente de benzeno purificada tipicamente contém 400 a 800 ppmp de água. A coluna de benzeno 40 separa a alimentação em pelo menos duas correntes. Uma corrente aérea da coluna de benzeno, compreendendo benzeno, deixa a coluna de benzeno através da linha 62 e penetra em um condensador 64, onde é esfriada a uma temperatura entre

120 e 170°C. A corrente aérea condensada penetra em um receptor 66, que inclui um coletor para administrar água não dissolvida ou livre em uma linha 66a e gases leves em uma linha 66b, se necessário. A corrente de hidrocarbonetos aérea, contaminada com ONCs incluindo nitrilas em uma linha 68, é transportada para um vaso adsorvente 70, enquanto uma parte da corrente de hidrocarbonetos aérea é refluxada para a coluna de benzeno 40. A corrente de hidrocarbonetos aérea inclui 50 a 500 ppmp de água. O vaso adsorvente quente 70 contém um leito de peneira molecular adsorvente 72 de uma peneira molecular acídica, que adsorve ONCs, incluindo nitrilas, em condições apropriadas. A temperatura e concentração de água da corrente de hidrocarbonetos aérea da linha 68 são bem adequadas para adsorção seletiva de nitrilas de uma corrente de hidrocarbonetos por uma peneira molecular acídica. Em conseqüência, a corrente de benzeno desnitrogenada da linha 10 não contém virtualmente ONCs, que não são mais do que 30 ppbp. Uma corrente de fundo de coluna de benzeno, compreendendo o produto etilbenzeno e os subprodutos incluindo PEBs, deixa a coluna de benzeno em uma linha 74 e penetra em uma coluna de etilbenzeno 80.

A coluna de etilbenzeno 80 separa-se da corrente de fundo da coluna de benzeno da linha 74 por destilação em duas correntes. Uma corrente aérea de coluna de etilbenzeno, compreendendo o produto etilbenzeno, deixa a coluna de etilbenzeno 80 em uma linha 82 e é recuperada do processo. Uma corrente de fundo de coluna de etilbenzeno compreende subprodutos PEBs, tipicamente incluindo DEBs, TEBs e PEBs mais pesados, tais como butilbenzenos, dibutilbenzenos, tributilbenzenos, etilbutilbenzenos, dietilbutilbenzenos e difeniletano. A corrente de fundo da coluna de etilbenzeno deixa a coluna de etilbenzeno 80 em uma linha 84 e passa para acoluna PEB 90.

A coluna PEB 90 separa a corrente de fundo da coluna de etilbenzeno da linha 84 em duas correntes. Uma corrente de fundo da coluna

PEB, compreendendo PEBs mais pesados do que TEB, deixa o fundo da coluna PEB 90 em uma linha 92 e é rejeitada do processo. A corrente aérea da coluna PEB, compreendendo DEBs e TEBs deixa a coluna PEB 90 na linha 54 e recicla para ser misturada com a alimentação para o reator de transalquilação 50 na linha 52, como descrito anteriormente.

A forma de realização da Fig. 1 utilia dois leitos adsorventes, que cooperam para remover ONCs da alimentação do substrato de alquilação, quando todo o substrato de alquilação é possivelmente contaminado com ONCs. O leito 46 de adsorvente de resina ou argila remove a massa dos ONCs, enquanto o leito de peneira molecular adsorvente quente 72 adsorve os ONCs restantes, incluindo nitrilas, que podem envenenar os catalisadores de alquilação e transalquilação.

A Fig. 2 mostra um processo e aparelho que pode ser vantajosamente utilizado quando benzeno de reciclo de outra fonte, tal como unidade monomérica de estireno, é uma fração do benzeno total usado para produzir etilbenzeno e somente o benzeno de reciclo de outra fonte é possivelmente contaminado com nitrilas. Todos os numerais de referência, que designam um elemento da Fig. 2, que corresponde a um elemento similar da Fig. 1, porém têm uma diferente configuração, serão assinalados com uma plica (‘). Caso contrário, o mesmo numeral de referência designará elementos correspondentes nas Figs. 1 e 2, que têm a mesma configuração. Adicionalmente, embora a Fig. 2 mostre os reatores de alquilação e os reatores de transalquilação em paralelo, eles poderiam ser operados em série.

Benzeno de alimentação fresco de uma linha 12’ é conduzido através do vaso adsorvente convencional 44 contendo o leito 46 de adsorvente de argila ou resina, para adsorver impurezas incluindo ONCs da corrente de benzeno. Não são esperadas nitrilas no benzenode alimentação fresco da linha 12’. A corrente de benzeno purificada tipicamente contém 400 a 800 ppmp de água. Uma linha 48’ contém a corrente de benzeno purificada para ser

combinada com a corrente aérea da coluna de benzeno de uma linha 68'. Outra fonte de benzeno que é esperada contar nitrilas é suprida em uma linha 8 para o vaso adsorvente quente 70. A corrente de benzeno da linha 8 pode ser reciclada de uma unidade de monômero de estireno e pode conter entre 50 a 800 ppmp de água e está tipicamente em saturação de água. O vaso adsorvente quente 70 contém o leito adsorvente 72 de uma peneira molecular acídica que absorve ONCs, incluindo nitrilas, em condições apropriadas. Se a concentração de água estiver abaixo de 50 ppmp, pode ser necessário que água seja injetada dentro da corrente de benzeno. Se a concentração de água for acima de 500 ppmp, pode ser vantajoso secar a corrente de benzeno. Se a temperatura da corrente de benzeno da linha 8 não for de pelo menos 120°Ce, preferivelmente, acima de 125°C e não mais do que 300°C, ela deve ser aquecida ou esfriada à temperatura apropriada. Esta faixa de temperatura e concentração de água são bem adequadas para adsorção seletiva de nitrilas de uma corrente de hidrocarbonetos por uma peneira molecular acídica e também adsorverá ONCs básicos. Em conseqüência, uma corrente de benzeno desnitrogenada de uma linha 23 não contendo virtualmente ONCs, até um nível de detecção de 30 ppbp, é misturada com a corrente de benzeno purificada da linha 48' e a corrente aérea da coluna de benzeno da linha 68', para prover uma corrente de benzeno livre de nitrogênio em uma linha 10'.

A corrente de benzenoda linha 10' é alimentada aos reatores de alquilação 20, 30 e ao reator de transalquilação 50 através de uma linha 52' em paralelo. O benzeno da linha 10' é suprido aos reatores de alquilação 20, 30 e reagido com etileno suprido pela linha 14, sobre apropriados catalisadores, como explicado com respeito à Fig. 1. O efluente de alquilação da linha 32 é suprido à coluna de benzeno 40. DEB e TEB da corrente aérea PEB de uma linha 54' são misturados com a corrente de benzeno da linha 52', para fornecer corrente de alimentação de transalquilação na linha 58, que é suprida ao reator de transalquilação 50. Reação de DEB e TEB com benzeno

no reator 50 produz uma aumentada concentração de etilbenzeno e uma diminuída concentração de DEB e TEB em uma corrente de efluente de transalquilação da linha 56 em relação à corrente de alimentação de transalquilação da linha 58. A corrente de efluente de transalquilação da linha 56 é suprida à coluna de benzeno 40.

A coluna de benzeno 40 separa a alimentação em pelo menos duas correntes. Uma corrente aérea de coluna de benzeno, compreendendo benzeno, deixa a coluna de benzeno através da linha 62 e entra no condensador 64, onde ela é esfriada a entre 120 e 270°C. A corrente aérea penetra no receptor 66, que inclui um coletor para ministrar água não dissolvida na linha 66a e gases leves na linha 66b, se necessário. A corrente de hidrocarbonetos aérea da linha 68', contendo na maioria benzeno, é reciclada para a linha 10' como anteriormente descrito, enquanto uma parte da corrente de hidrocarbonetos aérea é refluxada para a coluna de benzeno 40. Uma corrente de fundo da coluna de benzeno, compreendendo o produto etilbenzeno e os subprodutos incluindo PEBs, deixa a coluna de benzeno da linha 74 e penetra na coluna de etilbenzeno 80.

A coluna de etilbenzeno 80 separa a corrente de fundo da coluna de benzeno em uma corrente aérea de coluna de etilbenzeno, compreendendo o produto etilbenzeno da linha 82 e uma corrente de fundo da coluna de etilbenzeno compreendendo o subproduto PEBs da linha 84, que é passado para a coluna de PEB 90. A coluna PEB 90 separa a corrente de fundo da coluna de etilbenzeno em uma corrente de fundo de coluna PEB, compreendendo PEBs mais pesados do que TEB da linha 92, e uma corrente aérea da coluna PEB da linha 54', reciclada para o reator de transalquilação 50, como descrito anteriormente.

A Fig. 3 mostra o reator de transalquilação 50 e os reatores de alquilação 20, 30 operados similarmente à Fig.1, porém em série. Todos os numerais de referência que designam um elemento na Fig. 3, que corresponde

a um elemento similar da Fig. 1, porém tem uma diferente configuração, serão marcados com uma plica dupla (“). Caso contrário, o mesmo numeral de referência designará elementos correspondentes das Figs. 1 e 3, que têm a mesma configuração. O efluente do reator de transalquilação do reator de transalquilação 50 pode ser cascateado para o reator de alquilação 20 através da linha 56”, em vez de ser transportado para a coluna de benzeno 40. O efluente do reator de alquilação de uma linha 32” e a corrente de benzeno purificada da linha 48 são encaminhados para a coluna de benzeno 40. Uma corrente de benzeno da corrente aérea da coluna de benzeno da linha 68 é desnitrogenada no leito adsorvente de peneira molecular quente 72 do vaso adsorvente quente 70. Uma corrente de benzeno desnitrogenada da linha 10 é desviada para ser alimentada em transalquilação na linha 52 e é misturada com a corrente aérea PEB da linha 54 da coluna PEB 90, antes de penetrar no reator de transalquilação 50 da linha 58. A corrente de efluente de transalquilação da linha 56” mistura-se com a corrente de benzeno desnitrogenada remanescente da linha 10 e penetra nos reatores de alquilação 20, 30, como descrito com respeito à Fig. 1.

A Fig. 4 representa um esquema de fluxo para um aparelho e processo para produzir cumeno de acordo com a presente invenção. Uma corrente de propileno de uma linha 100 é misturada com uma corrente de benzeno de uma linha 102 e uma linha 101 introduz a mistura de benzeno e propileno em um primeiro leito de catalisador 122a de um reator de alquilação 120. O reator de alquilação 120 é mostrado ser um reator de fluxo descendente, porém um reator de fluxo ascendente pode ser adequado. O leito de catalisador 122a inclui um catalisador de alquilação para a alquilação de propileno e benzeno,para produzir cumeno. O efluente do leito de catalisador 122a penetra em um espaço inter-leitos 124a. O efluente de alquilação reciclado de uma linha 106 é esfriado por um trocador de calor 108 e é reciclado para o reator de alquilação 120 pelas linhas de distribuição 106a-4 e

as linhas de entrada de alimentação 104a-4. O propileno de uma linha 104, desviado da linha 100, é distribuído para as linhas de entrada de alimentação 104a-e em que se mistura com o efluente de alquilação reciclado das linhas de distribuição 106a-e, respectivamente. A mistura do efluente de alquilação reciclado e propileno das linhas de entrada de alimentação 104a-e é suprida aos respectivos espaços inter-leitos 124a-e, em que se mistura com o efluente do leito de catalisador precedente 122a-e, respectivamente e penetra no leito de catalisador subseqüente 122b-f, respectivamente. O efluente de alquilação deixa o último leito de catalisador 122f de uma linha 107. Uma parte do efluente de alquilação é reciclada pela linha 106 para o reator de alquilação 120, enquanto outra parte é encaminhada para uma coluna despropanizadora 130 de uma linha 126.

Benzeno de alimentação fresco de uma linha 110 é purificado em um vaso adsorvente convencional 112, contendo um leito 114 de adsorvente de resina ou argila, para remover os ONCs básicos. Uma corrente de benzeno purificada, contendo 400 a 800 ppmp de água, é suprida por uma linha 116 para a coluna despropanizadora 130. A coluna despropanizadora 130 provê uma corrente intermediária em uma linha 132 compreendendo benzeno com 50 a 150 ppmp de água e uma temperatura de pelo menos 120°Ce preferivelmente, maior do que 125°C e não mais do que 170°C. Estas propriedades podem ser reguladas para preparar a corrente de benzeno da linha 132 para adsorção de nitrilas. Em uma forma de realização, a temperatura da corrente intermediária da linha 132 é um resultado do calor gerado na coluna despropanizadora 130 de uma caldeira de recozer (não mostrada) e do calor retirado da coluna despropanizadora 130 por um condensador (não mostrado), que são equipamentos típicos de uma coluna de destilação. Se água insuficiente estiver na corrente de benzeno por causa da composição de alimentação ou outra condição, água pode ser injetada dentro da linha 132. Adicionalmente, embora a corrente intermediária da linha 132

possa ser uma extração lateral, uma coluna de parede dividida pode ser usada para prover um melhor corte intermediário. A coluna despropanizadora 130 rejeita propano e água em excesso de uma corrente aérea da linha 134. Os hidrocarbonetos mais pesados do que propano são retirados através da corrente de fundo em uma linha 136 e transportados para uma coluna de benzeno 140.

A coluna de benzeno 140 recebe alimentação dos resíduos da coluna despropanizadora 130 da linha 136, após serem misturados com efluente de transalquilação de uma linha 152. A coluna de benzeno 140 produz uma corrente aérea de coluna de benzeno compreendendo benzeno de uma linha 142 e uma corrente de fundo da coluna de benzeno compreendendo etilbenzeno e PEBs de uma linha 144. A corrente de benzeno aérea da linha 142 pode ser provida com uma concentração deágua de 50 a 150 ppmp e uma temperatura de pelo menos 120°Ce, preferivelmente, maior do que 125°C e não mais do que 170°C. A corrente intermediária do despropanizador da linha 132 tem propriedades similares e é combinada com a corrente 142 e suprida a um vaso adsorvente quente 160 pela linha 162. O vaso adsorvente quente 160 contém um leito de adsorvente de peneira molecular acídico para a remoção dos ONCs, incluindo nitrilas da corrente de benzeno misturada da linha 161. O efluente de benzeno desnitrogenado de uma linha 164 é suprido a tanto ao reator de alquilação 120 pela linha 102 com a um reator de transalquilação 150 por uma linha 166. A corrente de benzeno da linha 166 é misturada com uma corrente intermediária compreendendo diisopropilbenzeno (DIB) em uma linha 168 de uma coluna de pesados 190. A mistura de benzeno e DIB de uma linha 154 é suprida ao reator de transalquilação 150. O DIB transalquila com benzeno através de um leito de catalisador de transalquilação 156 do reator de transalquilação 150 para produzir cumeno. O efluente de transalquilação da linha 152 tem uma maior concentração de cumeno e uma menor concentração de benzeno e DIB do que na linha 154.

A corrente de fundo da coluna de benzeno da linha 144 é suprida a uma coluna de cumeno 180. A coluna de cumeno 180 provê uma corrente aérea de cumeno compreendendo o produto cumeno, que é recuperado na linha 182. A corrente de resíduos de coluna de cumeno de uma linha 184 compreendendo hidrocarbonetos mais pesados do que cumeno é suprida à coluna de pesados 190. A coluna de pesados 190 produz uma corrente intermediária compreendendo DIB na linha 168. Material mais leve da corrente aérea de pesados é retirado em uma linha 192 e uma corrente de fundo de pesados é retirada na linha 194.

A Fig. 5 mostra um esquema de fluxo similar àquele da Fig. 4, exceto que a corrente de benzeno fresca é purificada no vaso adsorvente convencional 112 contendo o leito 114 de adsorvente de argila ou resina e, em seguida, é desnitrogenada no vaso adsorvente quente 160, antes de penetrar no vaso adsorvente quente 160, antes de entrar na coluna despropanizadora 130. Todos os numerais de designam um elemento na Fig. 5, que corresponde a um elemento similar na Fig. 4, mas têm uma diferente configuração, serão assinalados com uma plica (‘). Caso contrário, o mesmo numeral de referência designará elementos correspondentes nas Figs. 4 e 5 que têm as mesma configuração. Uma linha 110’ supre benzeno de alimentação fresco ao vaso adsorvente convencional 112, uma linha 116’ transporta benzeno purificado do vaso adsorvente 112 para o vaso adsorvente quente 160 contendo um leito de peneira molecular acídico 162 e uma linha 164’ alimenta benzeno desnitrogenado para a coluna despropanizadora 130. Uma corrente intermediária de uma linha 132’ da coluna despropanizadora 130 mistura-se com o benzeno em uma linha 102’ da corrente aérea da coluna de benzeno da linha 142 da coluna de benzeno 140 e é suprida ao reator de alquilação 120. Caso contrário o esquema de fluxo da Fig. 5 opera substancialmente como na Fig. 4.

A Fig. 6 mostra um esquema de fluxo similar àquele da Fig. 5,

porém um leito adsorvente quente 162" é provido em um reator de transalquilação 150". Todos os numerais de referência que designam um elemento da Fig. 6, que corresponda a um elemento similar da Fig. 4, porém tenha uma diferente configuração, serão marcados com uma dupla plica (").

Caso contrário, o mesmo numeral de referência designará elementos correspondentes das Figs. 4 e 6 que têm a mesma configuração. O benzeno da linha 110 é purificado de ONCs bácicos no vaso adsorvente convencional 112, contendo o leito 114 de adsorvente de argila ou resina. A linha 116 alimenta a corrente de benzeno purificada para a coluna despropanizadora 130 juntamente com o efluente de alquilação da linha 126 do reator de alquilação 120. A corrente intermediária do despropanizador de uma linha 132" é transportada e misturada com benzeno de uma corrente aérea da coluna de benzeno da linha 142, desviada através da linha 166" e é alimentada para o reator de transalquilação 150". Uma válvula de controle 188 regula quanto DIB da corrente intermediária de pesados da linha 168 da coluna de pesados 190 mistura-se com a corrente aérea de benzeno desviada da linha 166" e quanto se desvia uma linha 154" através de uma linha de desvio 186. O reator de transalquilação 150" inclui o leito adsorvente quente sacrificial 162" do catalisador de peneira molecular acídico para adsorver os ONCs incluindo nitrilas. A alimentação desnitrogenada do leito adsorvente quente sacrificial 162@ mistura-se em um espaço interleitos 157 com DIB da linha de desvio 186 e penetra em um leito 156" do catalisador de transalquilação. O DIB transalquila com benzeno através do catalisador de transalquilação do leito 156" para produzir cumeno. O efluente de transalquilação da linha 152 tem uma concentração maior de cumeno e uma concentração menor de benzeno e DIB do que da linha 154. O efluente de transalquilação da linha 152 mistura-se com a corrente de fundo do despropanizador da linha 136 e alimenta a coluna de benzeno 140.

Todas as nitrilas da corrente de benzeno fresca da linha 110,

que não são adsorvidas no vaso adsorvente convencional 112 e não são rejeitadas na corrente aérea do despropanizador da linha 134, estarão presentes na corrente intermediária da linha 132". Nenhuma das nitrilas deve estar presente na corrente de fundo do despropanizador da linha 136. Todas as nitrilas da corrente de benzeno de alimentação fresca da linha 110, que sobrevivem no processo, estarão na linha 132". O fluxo da linha 166" é somente na direção de uma seta "A". Em conseqüência, todas as nitrilas da linha 132" serão direcionadas para o leito adsorvente quente sacrificial 162", para remover as nitrilas. As nitrilas não se deslocarão linha 166" acima para dentro da linha 102". Em razão de as nitrilas estarem na corrente intermediária de pesados da linha 168, preferivelmente toda a corrente intermediária de pesados desviar-se-á da leito adsorvente quente sacrificial 162", através da linha de desvio 186.

O esquema de fluxo da Fig. 7 difere do esquema de fluxo da Fig. 6 pelo fato de que a corrente intermediária do despropanizador de uma linha 132"' une-se com a corrente aérea da coluna de benzeno da linha 142, para formar a corrente de alimentação de benzeno da linha 102"' e um leito adsorvente quente sacrificial 162"' é o leito de avanço de um reator de alquilação 120"'. Todos os numerais de referência que designam um elemento na Fig. 7, que corresponda a um elemento similar da Fig. 4, porém tenha uma diferente configuração, será marcado com uma tripla plica ("'). Caso contrário, o mesmo numeral de referência designará elementos correspondentes das Figs. 4 e 7 que têm a mesma configuração. A corrente de alimentação de benzeno da linha 102"' somente escoa na direção de uma seta "B". Como no esquema de fluxo da Fig. 6, todas as nitrilas da corrente de benzeno de alimentação fresca da linha 110, que sobrevivem no processo, estarão na linha 132"'. Em conseqüência, todas as nitrilas da linha 132" serão dirigidas ao leito adsorvente quente sacrificial 162"' do reator de alquilação 120"', para remover as nitrilas.

O efluente de benzeno desnitrogenado do leito adsorvente quente sacrificial 162''' penetra em um espaço interleitos 124a''', em que é misturado com propileno distribuído pela linha 104a'''. O efluente de alquilação esfriado de uma linha 106''' é reciclado para o reator de alquilação 120''' pelas linhas de distribuição 106'''-e''' para alimentar as linhas de entrada 104b'''-e'''. Propileno da linha 104 é distribuído para as linhas de entrada de alimentação 104b-e, em que ele se mistura com o efluente de alquilação reciclado das linhas de distribuição 106'''-e''', respectivamente. A mistura do efluente de alquilação reciclado e propileno das linhas de entrada de alimentação 104b'''-e''' é suprida para os respectivos espaços interleitos 124b'''-e''', em que ela se mistura com o efluente do leito de catalisador precedente 122b''', respectivamente, e penetra no subseqüente leito de catalisador 122c'''-f''', respectivamente. O efluente de alquilação deixa o último leito de catalisador 122f''' na linha 107. Uma parte do efluente de alquilação é reciclada pela linha 106''' para o reator de alquilação 120''', enquanto outra parte é encaminhada para a coluna despropanizadora 130 da linha 126.

A Fig. 8 representa um esquema de fluxo que combina os esquemas de fluxo das Figs. 6 e 7 pela utilização de dois leitos adsorventes quentes sacrificiais. Todos os numerais de referência que designam um elemento na Fig. 8, que correspondam a um elemento similar da Fig. 4, mas têm uma diferente configuração, serão marcados com um símbolo de cruz (.). Caso contrário, o mesmo numeral de referência designará elementos correspondentes das Figs. 4 e 8 que tenham a mesma configuração. Um leito adsorvente quente sacrificial 162a é provido em um reator de transalquilação 150., como descrito com respeito à Fig. 6 e um segundo leito adsorvente quente sacrificial 162b é provido em um reator de alquilação 120., como descrito com respeito à Fig. 7. Uma corrente intermediária de coluna despropanizadora de uma linha 132. é dividida em duas correntes. Uma

corrente de alimentação de benzeno de transalquilação de uma linha 133 é misturada com benzeno de uma corrente aérea da coluna de benzeno da linha 142, desviada através de uma linha 166., e é alimentada através de uma linha 154. para o reator de transalquilação 150. O leito adsorvente quente sacrificial 162a do catalisador de peneira molecular acídico adsorve ONCs incluindo nitrilas da corrente de alimentação. A alimentação desnitrogenada do leito adsorvente quente sacrificial 162a mistura-se no espaço interleitos 157 com DIB da linha de desvio 186 e penetra em um leito 156. do catalisador de transalquilação. Os transalquila DIB com benzeno através do catalisador de transalquilação do leito 156. para produzir cumeno. O efluente de transalquilação da linha 152 tem uma maior concentração de cumeno e uma menor concentração de benzeno e DIB do que da linha 154.. O efluente de transalquilação da linha 152 mistura-se com a corrente de fundo de despropanizador da linha 136 e alimenta a coluna de benzeno 140.

A segunda corrente de uma linha 135, desviada da corrente intermediária de coluna despropanizadora da linha 132., une-se à corrente aérea da coluna de benzeno da linha 142 para formar a corrente de alimentação de benzeno da linha 102. e é transportada para o segundo leito adsorvente quente sacrificial 162b, resultando no reator de alquilação 120.. O efluente de benzeno desnitrogenado do leito adsorvente quente sacrificial 162b penetra no espaço interleitos 124a, em que é misturado com o propileno distribuído pela linha 104a.. A alquilação prossegue no reator de alquilação 120. como explicado com respeito à Fig. 7. O efluente do reator de alquilação 120. é transportado para a coluna despropanizadora 130 da linha 126. Em razão da corrente de benzeno desviada da linha 166. somente fluir na direção da seta "A" e a corrente de alimentação de benzeno da linha 102. somente fluir na direção da seta "B", todas as nitrilas da corrente de benzeno de alimentação fresca da linha 110, que sobrevivem no processo, estarão na linha 132.. Em conseqüência, todas as nitrilas da linha 132. serão direcionadas para

o leito adsorvente quente sacrificial 162a do reator de transalquilação ou para o leito adsorvente quente sacrificial 162b do reator de alquilação 120., para remover todos os ONCs remanescentes, incluindo nitrilas até 30 ppbp.

A Fig. 9 representa um esquema de fluxo adicional para produzir cumeno de acordo com a presente invenção, sem utilizar uma coluna despropanizadora. Todos os numerais de referência que designam um elemento na Fig. 9, que corresponda a um elemento similar da Fig. 4, porém tem uma diferente configuração, serão marcados com um símbolo de dupla cruz (.). Caso contrário, o mesmo numeral de referência designará elementos correspondentes das Figs. 4 e 9, que têm a mesma configuração. Benzeno de alimentação fresco de uma linha 110., contendo 400 a 800 ppmp de água é purificado no vaso adsorvente convencional 112, contendo o leito 114 de adsorvente de resina ou argila, para remover os ONCs básicos. Corrente de benzeno purificada da linha 116. é opcionalmente aquecido em um trocador de calor 117 e suprido ao vaso adsorvente quente 160 por uma linha 161.. O vaso adsorvente quente contém um leito 162 de adsorvente de peneira molecular acídico, para a remoção de ONCs, incluindo nitrilas da corrente de benzeno purificada da linha 161. O efluente de benzeno desnitrogenado da linha 164. é misturado com correntes de efluente de alquilação e transalquilação combinadas da linha 136. e suprido a uma coluna de benzeno 140.

A coluna de benzeno 140 produz uma corrente aérea de coluna de benzeno compreendendo etilbenzeno e PEBs da linha 144. A corrente de benzeno aérea da linha 142. pode ser provida com uma concentração de água de até 500 ppmp e uma temperatura de pelo menos 120°Ce, preferivelmente, maior do que 125° e não mais do que 170°C. Uma parte da corrente de benzeno aérea da linha 142. é desviada para o reator de transalquilação 150 pela linha 166.. DIB da corrente intermediária da coluna de pesados, transportado pela linha 168, mistura-se com o benzeno na linha 166. para

prover a corrente de alimentação de transalquilação na linha 154.. O DIB transalquila com benzeno através do leito de catalisador de transalquilação 156 do reator de transalquilação 150, para produzir cumeno. O efluente de transalquilação da linha 152 tem uma maior concentração de cumeno e uma menor concentração de benzeno e DIB do que na linha 154.. A corrente aérea da coluna de benzeno da linha 102. é reagida com propileno através do catalisador de alquilação no reator de alquilação 120, como descrito com respeito à Fig. 4. O efluente de alquilação da linha 126. é misturado com o temperatura elevada da linha 152, para prover correntes de efluente combinadas na linha 136..

A corrente de fundo da coluna de benzeno da linha 144 é suprida à coluna de cumeno 180. A coluna de cumeno 180 provê uma corrente aérea de cumeno, compreendendo cumeno produto, que é recuperado na linha 182. A corrente de resíduos da coluna de cumeno da linha 184, compreendendo hidrocarbonetos mais pesados do que cumeno, é suprida à coluna de pesados 190. A coluna de pesados 190 produz a corrente intermediária compreendendo DIB na linha 168. Material mais leve da corrente aérea de pesados é retirado na linha 192 e uma corrente de fundo de pesados é retirada na linha 194.

Deve ser observado que, em algumas das Figuras, equipamentos tais como receptores, caldeiras de recozer, condensadores e/ou linhas de refluxo são detalhados para algum equipamento mas não para outros. Entretanto, a omissão de tal detalhe na descrição e Figuras não indica que tal equipamento não é contemplado, mas que uma pessoa de habilidade comum na arte saberá que equipamento é necessário.

A invenção será ainda esclarecida por consideração dos seguintes exemplos, que são destinados a serem puramente exemplares do uso da invenção.

EXEMPLOS

EXEMPLO I

Um teste foi realizado para determinar a eficácia de uma peneira molecular acídica na acetonitrila adsorvente de uma corrente de benzeno contendo água a baixa temperatura. O adsorvente foi preparado extrusando-se aproximadamente 80% em peso de zeólito-Y com 20% em peso de aglutinante de alumina. Após secar, o adsorvente foi moído e partículas de malha entre 20 e 40 foram carregados dentro de oitos vasos fluidicamente comunicados em série. Alimentação de benzeno saturada com água, que é 500 ppmp de água, e carregado com 1 ppmp de acetonitrila, foi conduzida através de oito vasos adsorventes em série, em temperatura e pressão ambientes.

A carga final, em termos de nitrogênio adsorvido em relação ao adsorvente com média calculada em relação aos oito leitos adsorventes, foi de 0,125% em peso. O adsorvente dos primeiros cinco leitos tinha adsorvido sua capacidade, permitindo acetonitrila através do leito, dentro de um dia e o adsorvente dos leitos seis a oito adsorvido sua capacidade dentro de dois dias.

O adsorvente dos leitos foi então enxaguado com água a 50°C por uma hora. Noventa e sete por cento do nitrogênio foram extraídos do adsorvente. Em conseqüência, em temperaturas mais baixas a água prejudica a adsorção da acetonitrila e/ou é adsorvida preferivelmente na acetonitrila.

EXEMPLO II

Uma série de testes foi conduzida para comparar o desempenho de adsorção da argila, resina e adsorventes de peneira molecular em relação a acetonitrila, NPM e NFM. Os adsorventes foram carregados em oito vasos fluidicamente comunicados em série. Alimentação de tolueno, saturada com água, que é 500 ppmp de água e carregada no alvo com 1 ppmp cada de acetonitrila, NFM e NMP, foi conduzida através de oito vasos adsorventes em série em temperatura e pressão ambientes. Uma alimentação de tolueno para um experimento foi sem água. O zeólito Y foi preparado

extrusando-se aproximadamente 80% em peso de zeólito Y com 20% em peso de aglutinante de alumina.

A Tabela I compara o tempo que leva para as impurezas de nitrogênio orgânico abrir caminho através dos leitos adsorventes selecionados.

TABELA I

Adsorvente	Argila (SC-626GS)	Resina (A-15)	Zeólito Y	Zeólito Y
Alimentação	Água saturada	Água saturada	Água saturada	Seco
Penetração ACN no leito inicial (dias)	Imediato	0,9	Imediato	0,1
Penetração ACN em oito leitos (dias)	1,6	0,8	0,1	5,0
Penetração NMP no leito inicial (dias)	6,9	Imediato	0,1	0,1
Penetração NMP em oito leitos (dias)	30,6	>15	>7	>8
Penetração NFM no leito inicial (dias)	6,9	Imediato	0,1	0,1
Penetração NFM em oito leitos (dias)	>30	15,0	6,7	7,0
Nitrogênio no adsorvente (% p)	1,3	1,4	0,9	0,8

A Tabela I indica que nenhum dos leitos sob estas condições foi eficaz para adsorver acetonitrila por um período prolongado. O zeólito Y pode ser eficaz para adequadamente adsorver acetonitrila da alimentação seca, se um leito suficientemente grande for utilizado porque a penetração no leito inicial foi precoce, porém razoavelmente prolongada no oitavo leito. O adsorvente de argila pareceu ser o mais eficaz com NMP e NFM. A resina pareceu adsorver adequadamente NFM e NMP somente se leito de adsorvente de resina suficientemente grande for utilizado porque a penetração do leito inicial foi imediata, porém prolongada no oitavo leito.

EXEMPLO III

Uma série de testes foi conduzida para avaliar a remoção de acetonitrila (ACN) do benzeno pelo seu contato com um adsorvente preparado extrusando-se aproximadamente 80% em peso de zeólito-Y com 20% em peso de aglutinante de alumina. O adsorvente tinha um ABD de 0,625 g/cc. Para todos os testes, o adsorvente foi secado a 120°C por 2 horas antes de carregar 25 g do adsorvente dentro do vaso. Os testes foram conduzidos em temperaturas operacionais de 24°C e 150°Ce com quantidades variáveis de água no benzeno de alimentação.

O estoque de alimentação para os testes foi preparado reforçando-se a corrente de benzeno com ACN, para fornecer um alvo de aproximadamente 20 ppmp de nitrogênio. A alimentação de benzeno de partida foi secada antes de ser reforçada com ACN. Em dois dos testes, a alimentação de benzeno foi reforçada com água para determinar o efeito da água sobre a adsorção de nitrogênio. Os resultados da análise de adsorvente gasto para quatro testes são resumidos na Tabela II.

TABELA II

No. teste	Temperatura (°C)	Conteúdo Nominal de Água (ppmp)	Conteúdo Médio de Nitrogênio adsorvente Gasto (% p)
1	25	0	0,86
2	150	0	0,49
3	150	50	1,07
4	150	500	0,83

Pela tabela II é evidente que em temperaturas elevadas, na faixa de 150°C, a adição de água à alimentação melhora a capacidade do nitrogênio do adsorvente. O teste com 50 ppmp de água a 150°C apresenta aproximadamente capacidade de nitrogênio 25% maior do que o teste em temperatura ambiente sem água na alimentação de benzeno.

EXEMPLO IV

O adsorvente dos Testes Nos. 2 e 3 do Exemplo I foi submetido a análise gravimétrica térmica (TGA), para determinar a extensão

do acúmulo de coque nos adsorventes. A percentagem em peso do coque depositado nos adsorventes e a temperatura necessária para queimar o coque dos adsorventes foram estimadas e mostradas na Tabela III.

TABELA III

No. Teste	Peso Coque estim. (% p)	Temperatura Combustão Estim.
2	8	>400
3	<1	<400

Com base nos dados TGA, temperaturas excedentes a 400°C foram necessárias para queimar o coque do adsorvente do Teste No. 2. Adicionalmente, o nível de coque da amostra de adsorvente do Teste No. 2, conduzido a 150°Ce sem água, é de aproximadamente 8% em peso. Ao contrário, o adsorvente do Teste No. 3 não apresentou uma perda de peso significativa quando a temperatura aumentou acima de 400°C. Estimou-se que o nível de coque desta amostra adsorvente do Teste No. 3, pelo experimento conduzido a 150°Ce 50 ppmp de água, é menor do que 1% em peso. Portanto, a adição de água diminuiu a formação de coque no adsorvente em mais do que 85%. A regeneração do adsorvente será menos freqüente quando água estiver presente durante a adsorção de nitrilas em temperaturas elevadas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para separar compostos orgânicos de nitrogênio a partir de uma corrente de hidrocarboneto, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) passar pelo menos uma parte de uma corrente (12, 12'), contendo um substrato de alquilação, para uma zona de adsorção de impurezas (44, 112) contendo um adsorvente seletivo para a adsorção de impurezas compreendendo compostos de nitrogênio orgânicos básicos;

(b) passar uma corrente de alimentação de substrato de alquilação (48, 116), compreendendo um substrato de alquilação de hidrocarboneto e compostos de nitrogênio orgânicos, para uma zona de separação (40, 130), sendo que o efluente (48, 116) da zona de adsorção de impurezas é a corrente de alimentação de substrato de alquilação;

(c) passar um agente de alquilação e pelo menos uma parte da corrente de hidrocarboneto descontaminada (10, 23), compreendendo o substrato de alquilação, para uma zona de reação de alquilação (20, 30), alquilar o substrato de alquilação com o agente de alquilação através de um catalisador de alquilação, para produzir alquilato, e recuperar da zona de reação de alquilação uma corrente de efluente de reação (18, 32) compreendendo o alquilato, onde a zona de adsorção de impurezas e a zona de adsorção de nitrogênio são afastadas da zona de reação de alquilação;

(d) tomar uma corrente de hidrocarboneto contaminada (68, 8) incluindo pelo menos 20 ppmp de água e compostos orgânicos de nitrogênio, incluindo nitrilas;

(e) contatar a corrente de hidrocarboneto contaminada com uma peneira molecular acídica em uma temperatura de pelo menos 120°C em uma zona de adsorção de nitrogênio (72, 162); e,

(f) recuperar uma corrente de hidrocarboneto descontaminada (10, 23), incluindo uma menor concentração de nitrilas do que a corrente de

hidrocarboneto contaminada.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de hidrocarboneto contaminada inclui compostos aromáticos.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o contato ocorre em uma temperatura maior do que 125°C.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que não mais do que 1% em peso de olefina está presente na corrente de hidrocarboneto contaminada.

5. Sistema de alquilação para realização do processo para separar compostos orgânicos de nitrogênio a partir de uma corrente de hidrocarboneto definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

um vaso de adsorção de impureza (44, 112), contendo um adsorvente de argila ou de resina (46, 114) seletivo para a adsorção de impurezas e incluindo uma entrada de alimentação de substrato de alquilação (12, 12') e uma saída de alimentação de substrato de alquilação purificada (48, 48');

um vaso de adsorção de nitrogênio (70, 160) contendo um adsorvente de desnitrogenação (72, 162) compreendendo uma peneira molecular seletiva para a adsorção de um composto de nitrogênio e incluindo uma entrada de alimentação de substrato purificada (68, 161) em comunicação a jusante com a saída de alimentação de substrato de alquilação purificada e uma saída de alimentação de substrato de alquilação desnitrogenada (10, 164); e,

um vaso de reator de alquilação (20, 30) contendo um catalisador de alquilação (20a-f, 30a-f) para alquilar um agente de alquilação e um substrato de alquilação sob condições de alquilação e incluindo uma entrada de reator de alquilação (10, 18) em comunicação a jusante com a saída de alimentação de substrato de alquilação desnitrogenada e uma saída de reator de alquilação (18, 32).

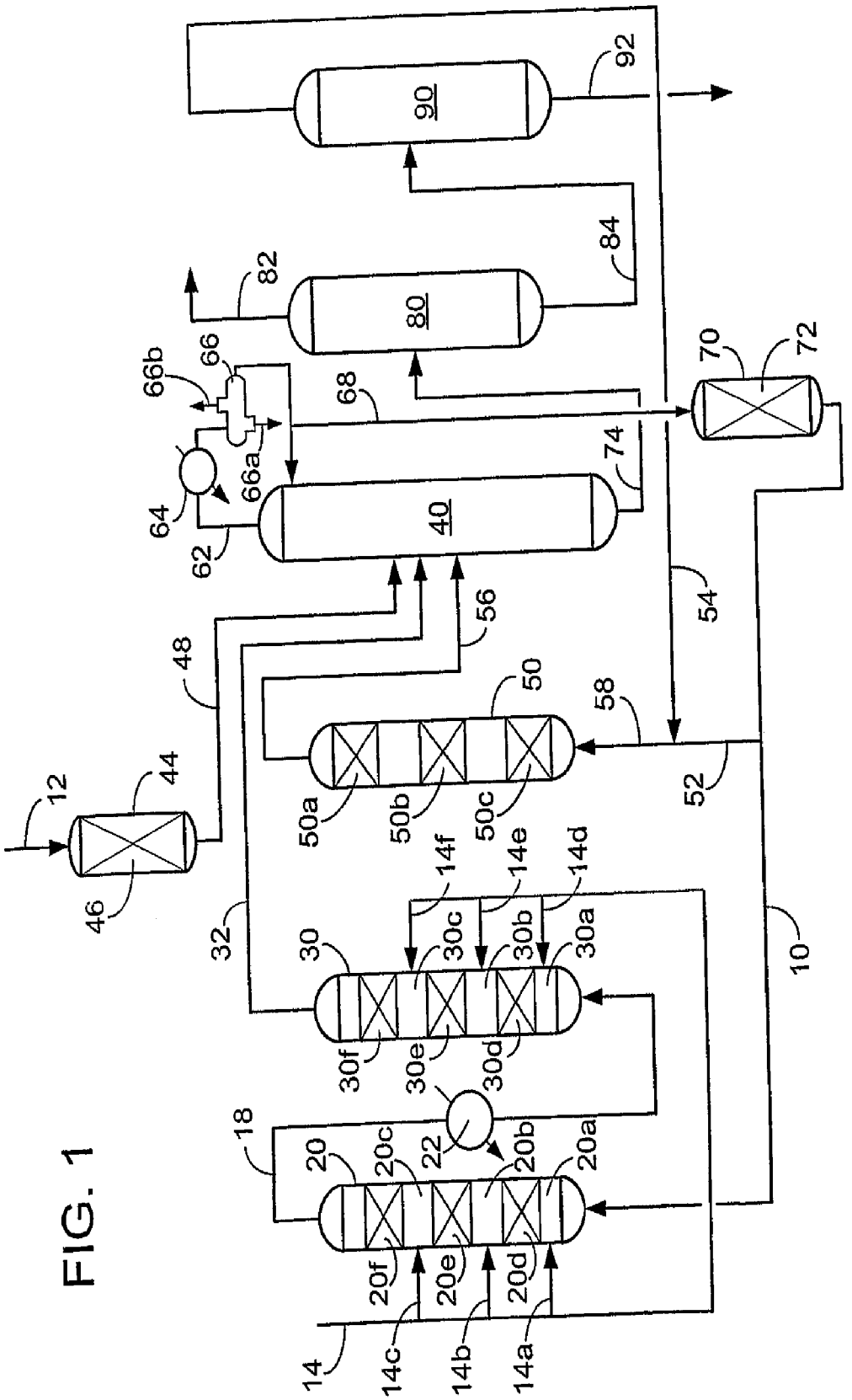

90
92
80
82
84
40
74
66
66b
66a
68
64
62
70
72
54
56
48
50
58
52
50a
50b
50c
12
44
46
32
30
14f
14e
14d
30c
30b
30a
30f
30e
30d
10
18
20
20c
22
20b
20a
20f
20e
20d
14
14c
14b
14a

FIG. 1

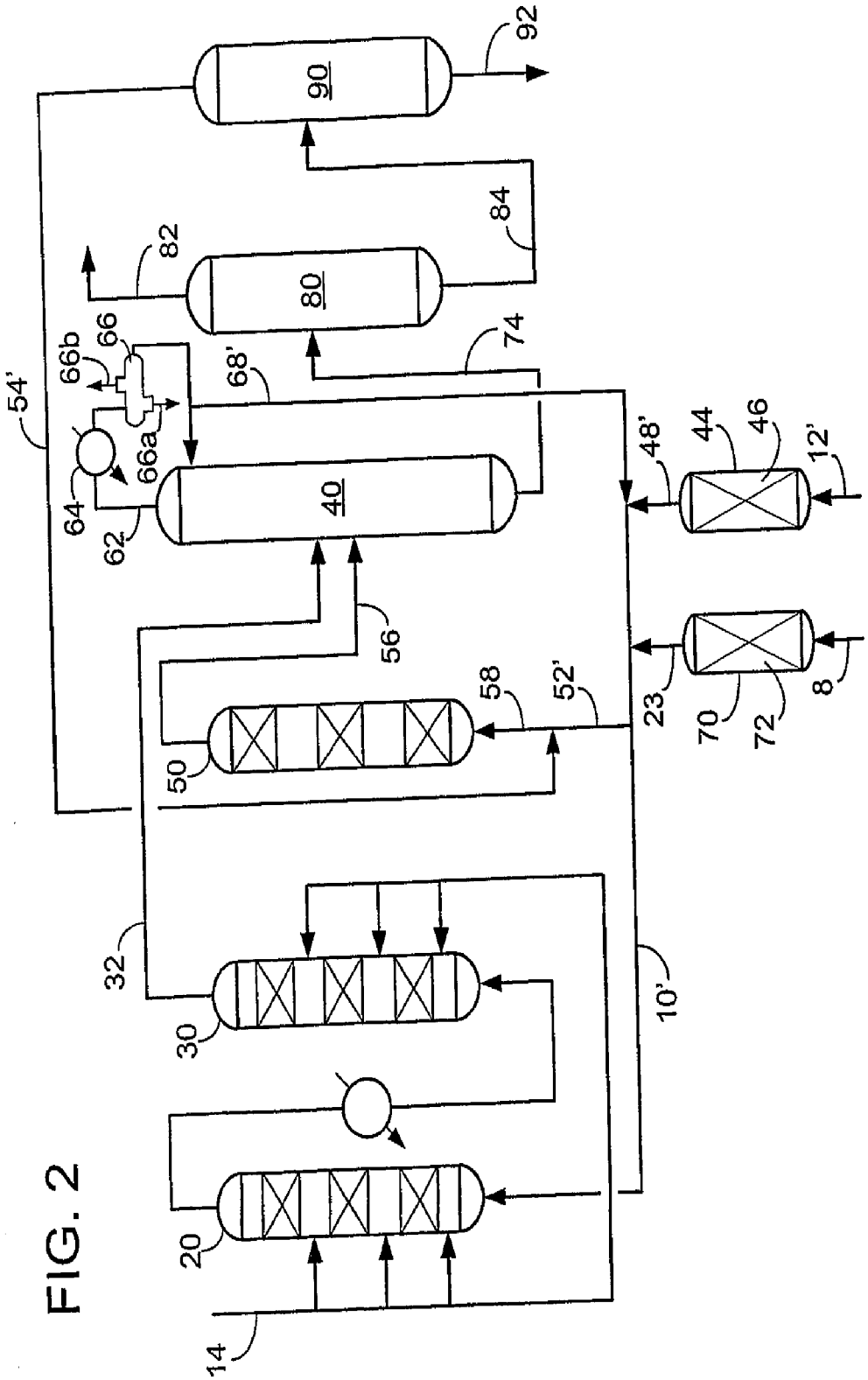

90
92
84
82
80
74
66b
66
68'
54'
66a
64
62
40
48'
44
46
12'
56
58
52'
50
23
70
72
8
32
30
10'
20
14

FIG. 2

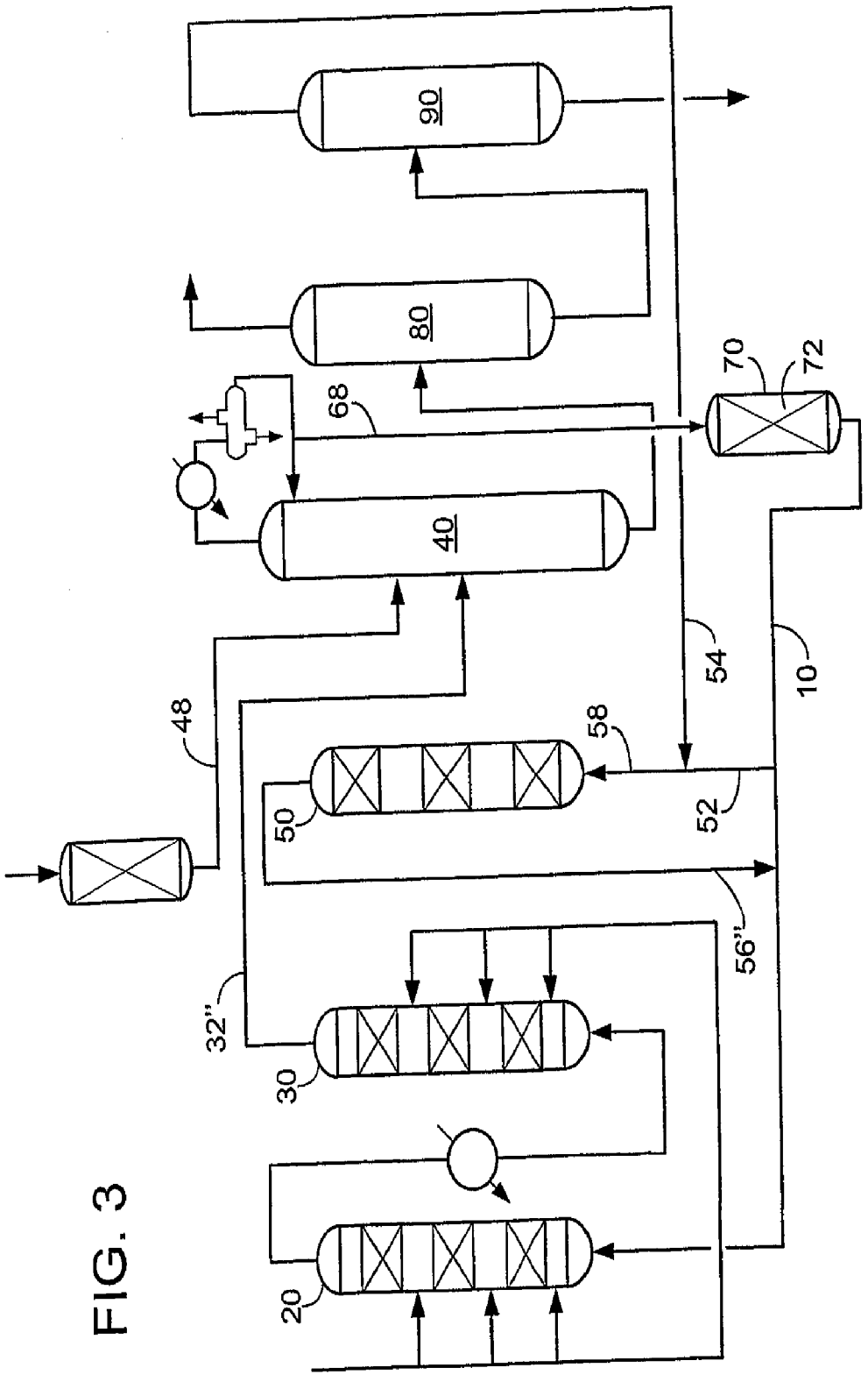


FIG. 3

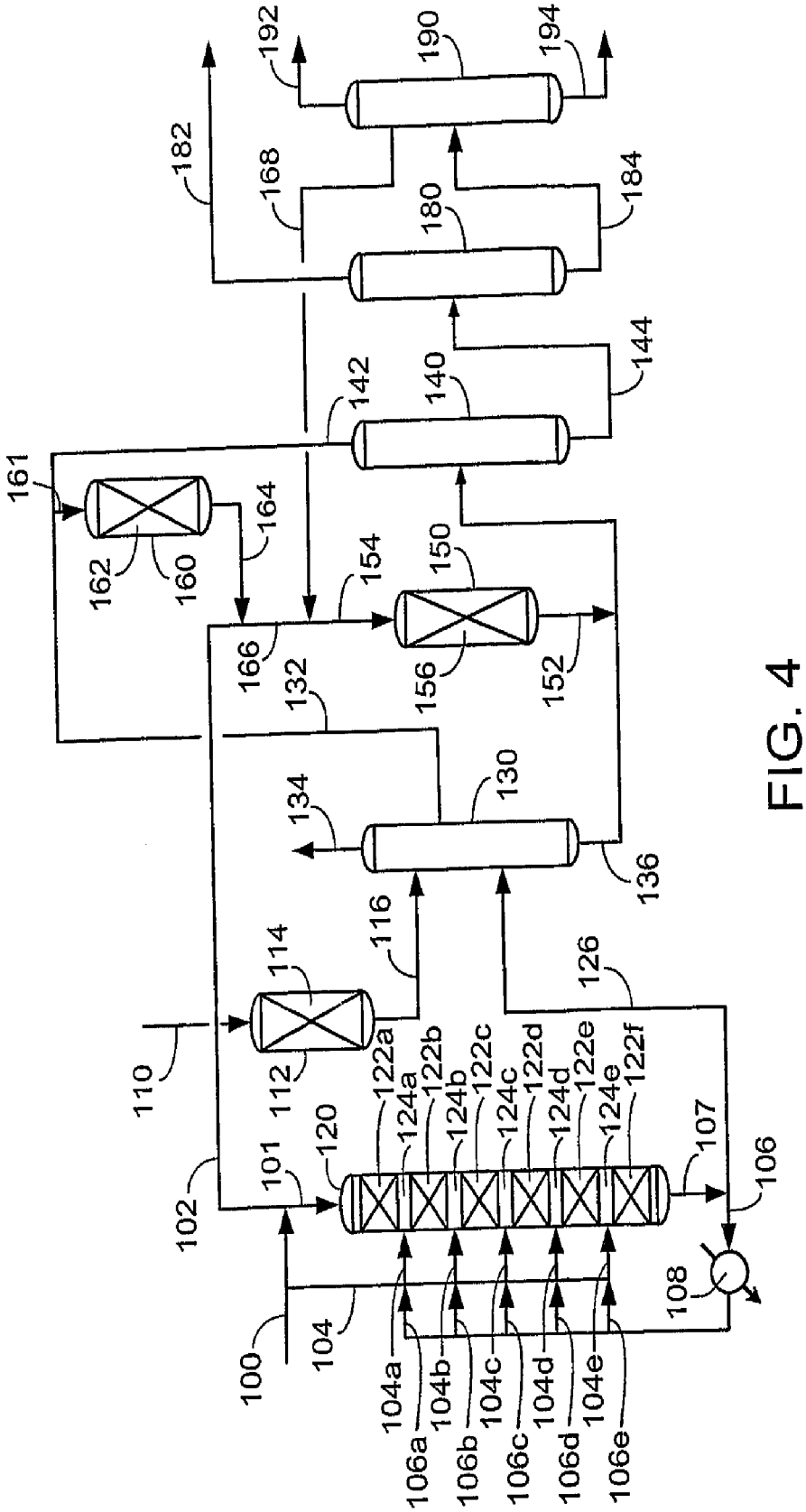

100
101
102
104
104a
104b
104c
104d
104e
106
106a
106b
106c
106d
106e
107
108
110
112
114
116
120
122a
122b
122c
122d
122e
122f
124a
124b
124c
124d
124e
126
130
132
134
136
140
142
144
150
152
154
156
160
161
162
164
166
168
180
182
184
190
192
194

FIG. 4

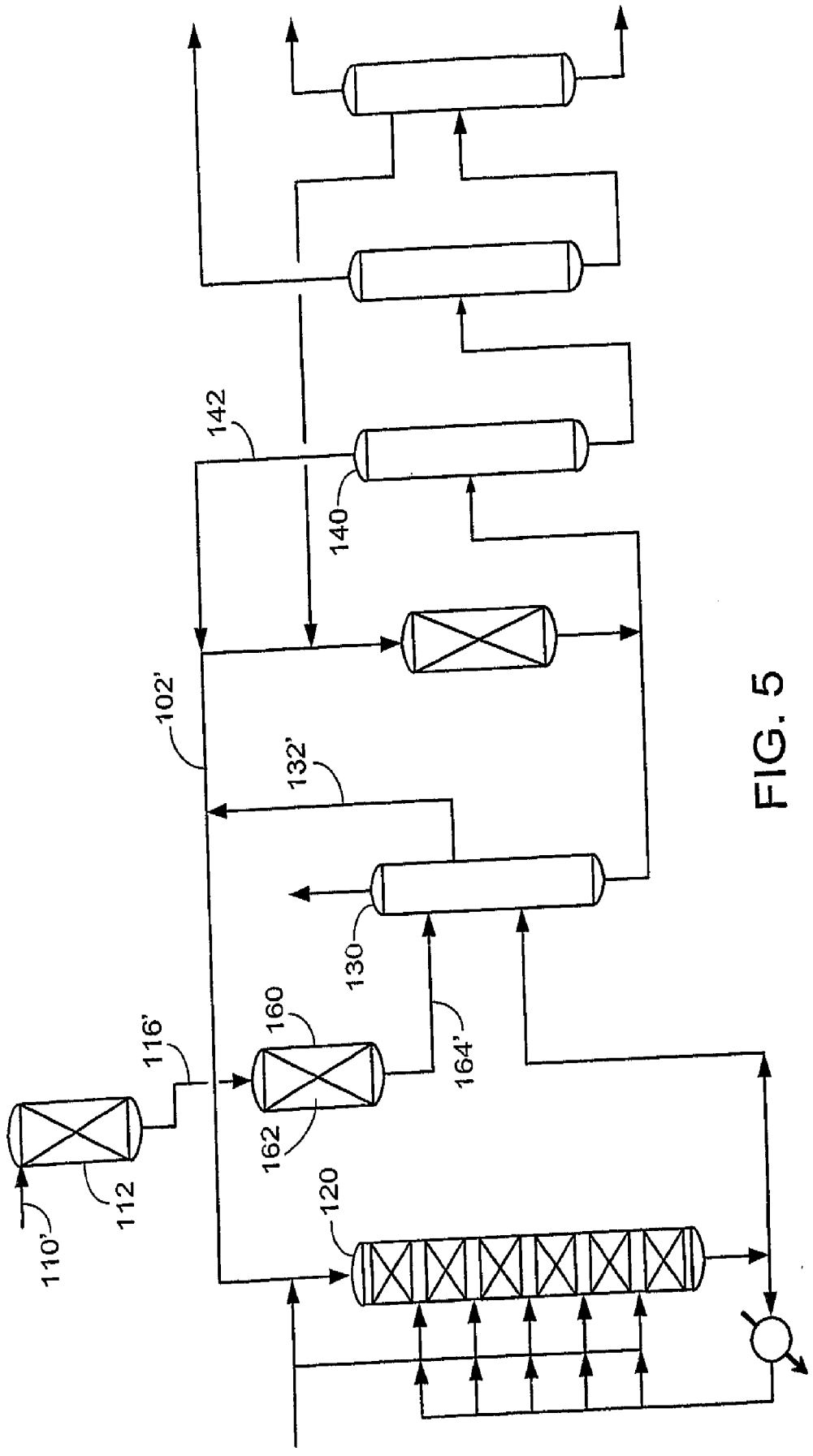


FIG. 5

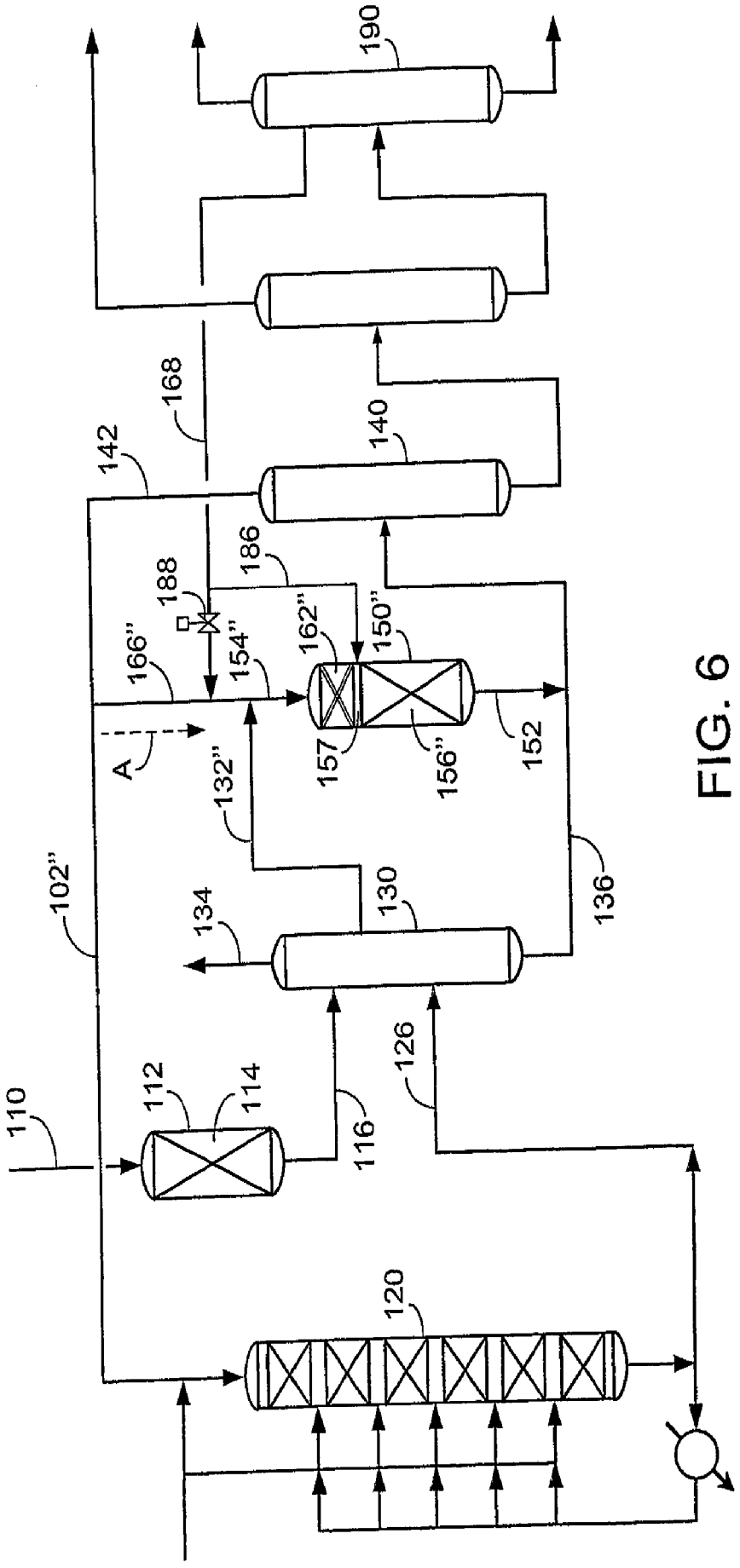

190
168
142
140
186
188
166''
154''
162''
150''
A
157
156''
152
132''
102''
134
130
136
110
112
114
116
126
120

FIG. 6

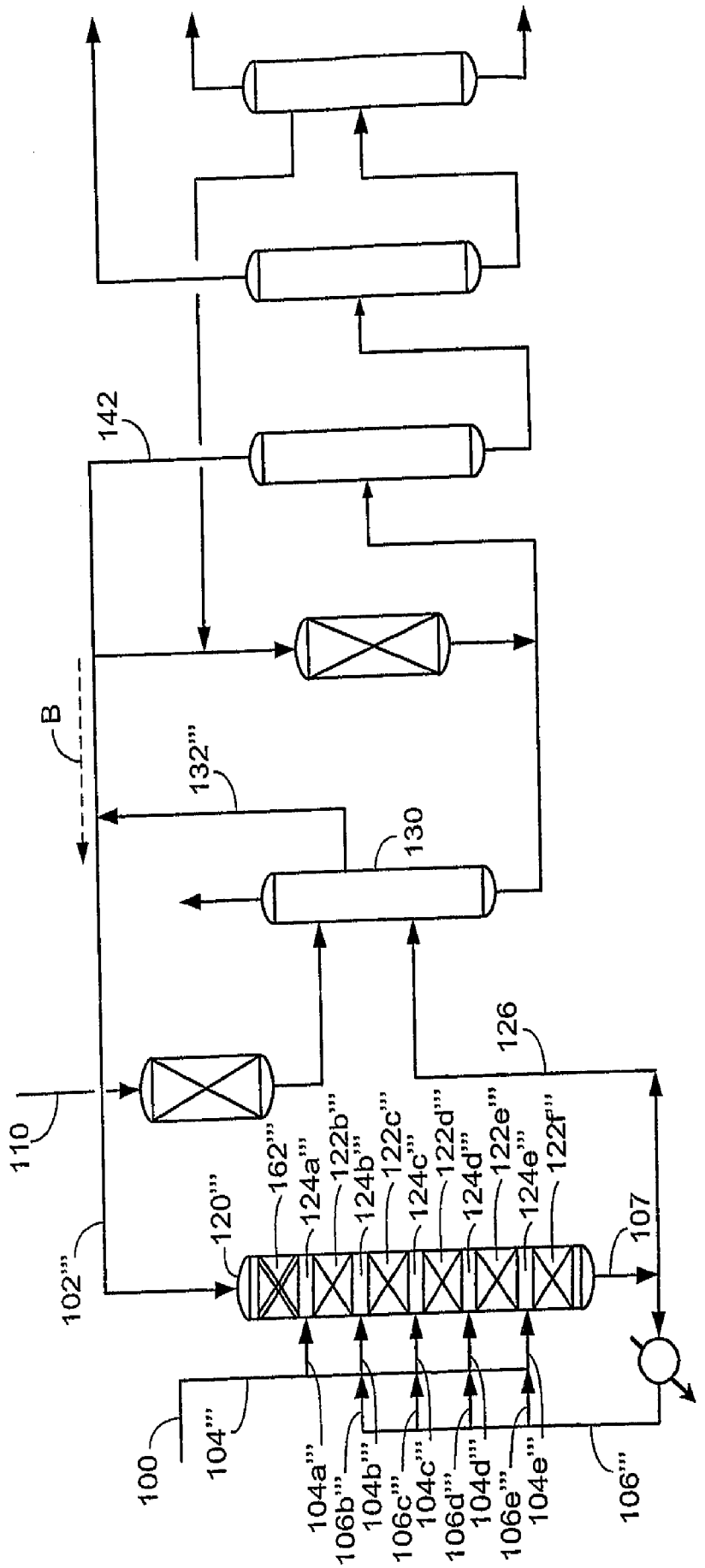

142
B
132'''
130
126
110
102'''
120'''
162'''
124a'''
122b'''
124b'''
122c'''
124c'''
122d'''
124d'''
122e'''
124e'''
122f'''
107
100
104'''
104a'''
106b'''
104b'''
106c'''
104c'''
106d'''
104d'''
106e'''
104e'''
106'''

FIG. 7

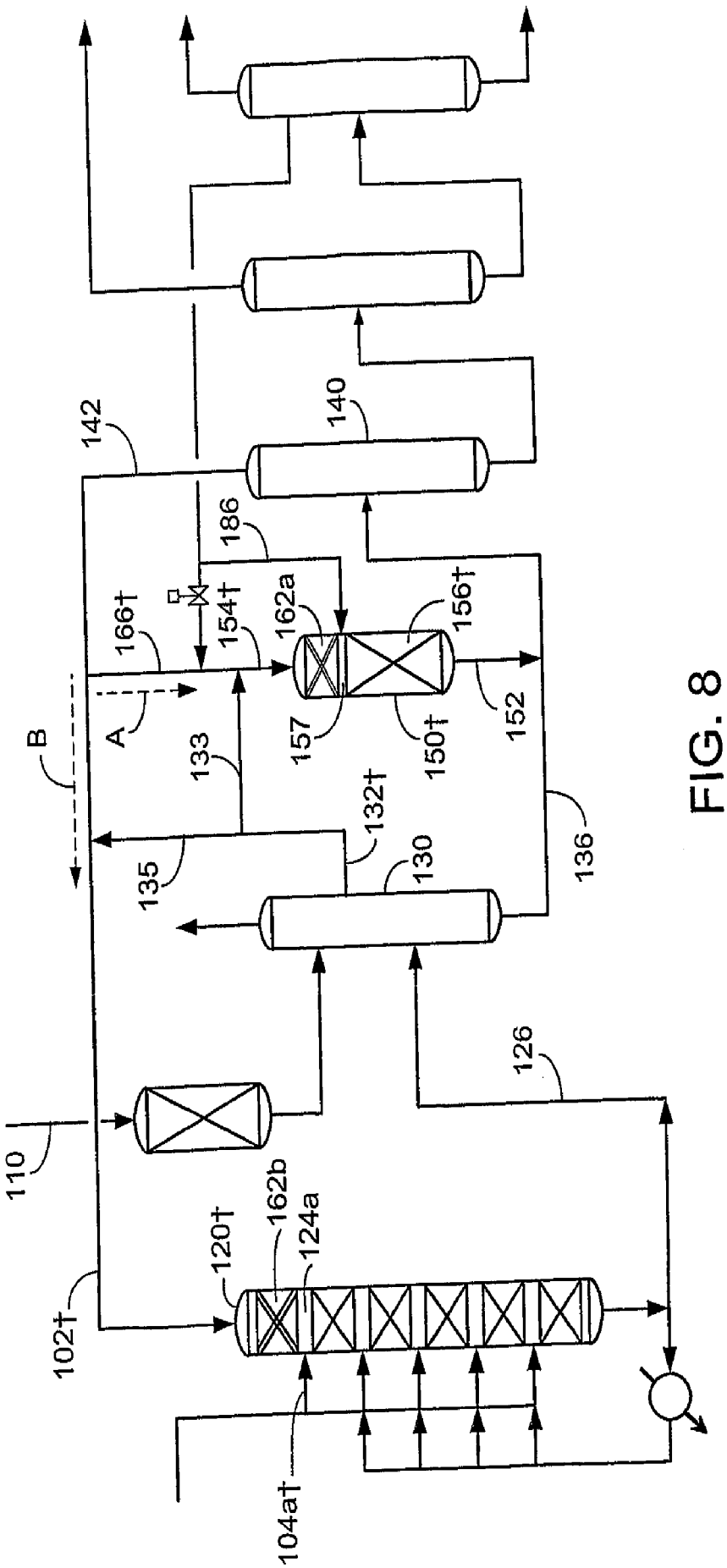

142
140
186
166†
154†
162a
156†
A
B
133
157
150†
152
132†
135
130
136
126
110
162b
120†
124a
102†
104a†

FIG. 8

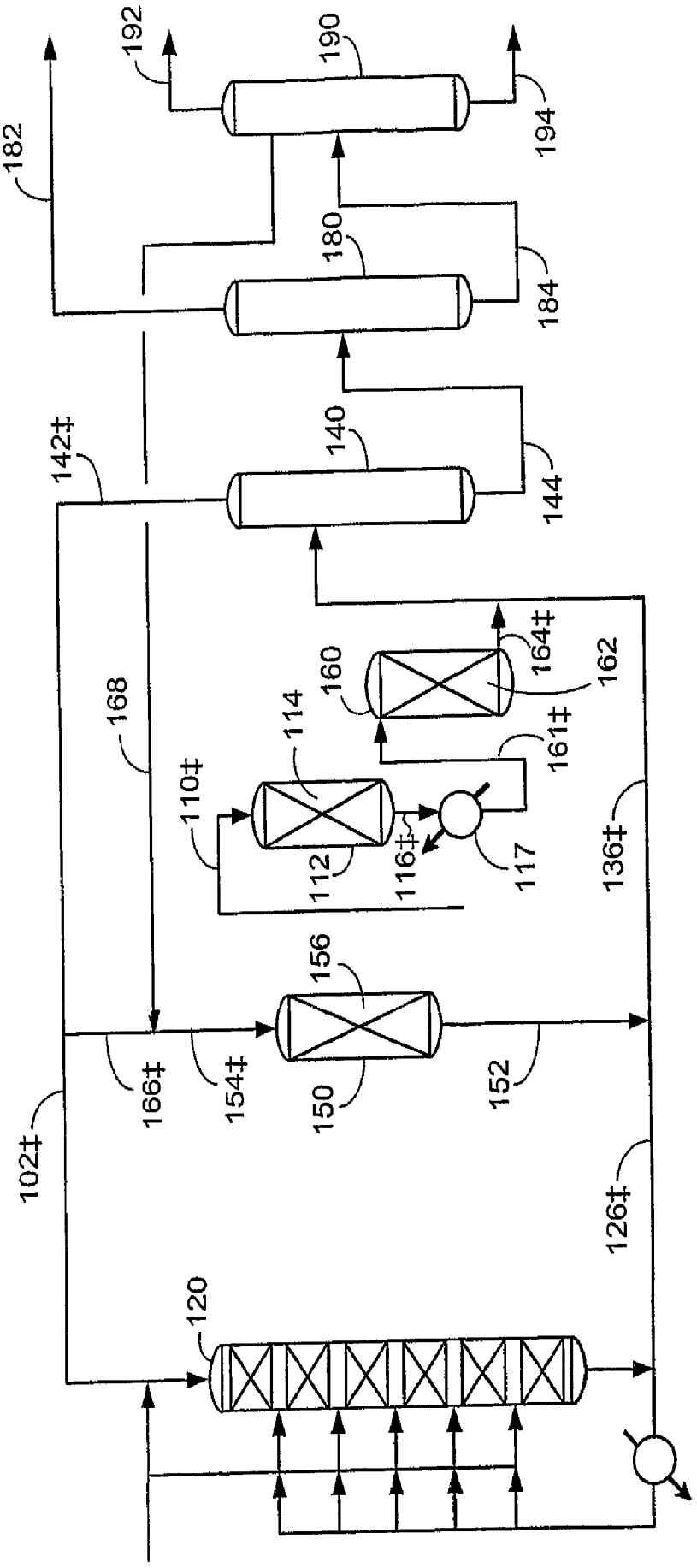

102‡
120
126‡
166‡
154‡
150
156
152
136‡
168
110‡
112
114
116‡
117
161‡
160
164‡
162
142‡
140
144
180
184
182
190
192
194

FIG. 9

RESUMO

"PROCESSO PARA SEPARAR COMPOSTOS ORGÂNICOS DE NITROGÊNIO A PARTIR DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETO E SISTEMA DE ALQUILAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DO PROCESSO PARA SEPARAR COMPOSTOS ORGÂNICOS DE NITROGÊNIO A PARTIR DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETO"

É descrito um processo e aparelho para a remoção de compostos de nitrogênio de um substrato de alquilação, tal como benzeno. Um leito adsorvente convencional (46, 114) pode ser usado para adsorver compostos de nitrogênio orgânico básico e um leito adsorvente quente (72, 162) de peneira molecular acídica pode adsorver os compostos de nitrogênio fracamente básico, tais como nitrilas. A água facilita a adsorção dos compostos de nitrogênio fracamente básicos. Pode ser vantajoso conduzir uma corrente de substrato de alquilação (68, 8) de uma coluna de fracionamento (40, 130) de elevada temperatura e adequada concentração de água para o leito adsorvente quente.