

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organizacion CSA Ltda

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones



SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

04-86953

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO "UN PROCESO REACTIVO DE DESTILACIÓN PARA LA ALQUILACIÓN
DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS."

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL CO1B 37/00

71. SOLICITANTE SASOL NORTH AMERICA INC

DOMICILIO HOUSTON, TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO ALVARO CORREA ORDOÑEZ
T.P. 20.281

22. BOGOTA, D.C., SEPTIEMBRE 3, 2004

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 04086983 00000000 Folios: 67
Fecha (AMD): 2004-09-03 18:13:15
Trámite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE :

- 1
- ☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad
- ☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

2
SOLICITANTE
(71)

Nombre: SASOL NORTH AMERICA INC.
Dirección: 900 Threadneedle, Suite 100, Houston, Texas 77079.
Nacionalidad o Domicilio: ESTADOUNIDENSE
Lugar de Constitución: Houston, Texas, Estados Unidos de América.
Teléfono: Fax:
E-Mail

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número _____

3
REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: ALVARO CORREA ORDOÑEZ
Dirección: Avenida 82 No.10-62 Piso 6
Teléfono: 634 15 00 Fax: 376 22 11
E-Mail: patents.bogota@bakernet.com

IDENTIFICACION

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número 79.143.366 de Usaquén TP 20.281

4
INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: VER ANEXO
Dirección: VER ANEXO
Nacionalidad o Domicilio: VER ANEXO

5 PCT (85)

Solicitud Internacional No. PCT/US03/01437 Fecha Enero 16, 2003
Publicación Internacional No. WO 03/076369 Fecha Septiembre 18, 2003

6 Título (54)

UN PROCESO REACTIVO DE DESTILACIÓN PARA LA ALQUILACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS.

7 Clasificación Internacional (51)

C07B 37/00

8 Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

10/091,199

(31) Número de Solicitud

Marzo 5, 2002

9 Comprobante de pago No. 04-45191

Fecha JUNIO 4 DE 2004

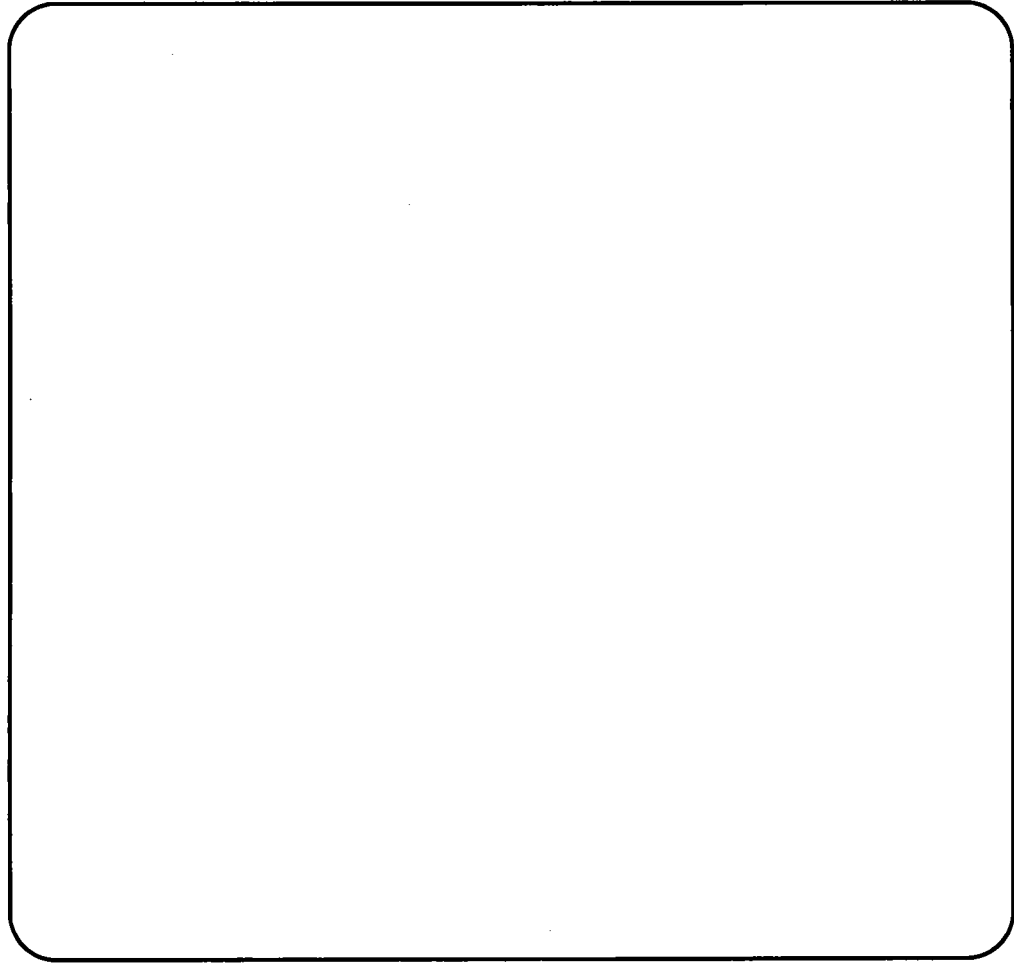
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☒ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☐ Otros:

11

FIGURA CARATERISTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

FIRMA:

C.G. 79.143.366 de
Usaquén

T.P. 20.281

#099
3

1-000002

NIT : 800176082-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 04086983 00000000 Folios: 67
Fecha (AMD): 2004-09-03 18:13:15
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 45,191
FECHA : JUNIO 4 DE 2004

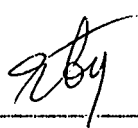
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Uv. PAGO
ALVARO CORREA ORDOÑEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	20351086	04/06/2004	106,293,000 00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
		TOTAL :	\$ 422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ANEXO - INVENTORES

TITULO: UN PROCESO REACTIVO DE DESTILACIÓN PARA LA ALQUILACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS.

Nombre:	<u>WINDER, Barry, J.</u>
Dirección:	<u>12600 Oro Valley Trail,</u> <u>Austin, Texas 78729,</u> <u>Estados Unidos de América</u>
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>
Nombre:	<u>WHARRY, Donald, L.</u>
Dirección:	<u>117 White Sands Drive,</u> <u>Austin, Texas 78734,</u> <u>Estados Unidos de América</u>
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>
Nombre:	<u>SCHELL, John, R.</u>
Dirección:	<u>2501 Lake Austin Boulevard, Apt.L-203,</u> <u>Austin, Texas 78702,</u> <u>Estados Unidos de América</u>
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>
Nombre:	<u>BROWN, Mary, J.</u>
Dirección:	<u>16338 Breakaway Rd.,</u> <u>Cedar Park, Texas 78613,</u> <u>Estados Unidos de América</u>
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>

S

Nombre:	<u>MURRAY, Joy, L.</u>
Dirección:	<u>4910 Gladeview Dr.,</u> <u>Austin, Texas 78745,</u> <u>Estados Unidos de América</u>
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>
Nombre:	<u>HOWE, Richard, C.</u>
Dirección:	<u>3908 Lone Oak Trail,</u> <u>Round Rock, Texas 78681,</u> <u>Estados Unidos de América</u>
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>
Nombre:	<u>SORENSEN, Wayne, L.</u>
Dirección:	<u>12606 Oro Valley Cove,</u> <u>Austin, Texas 78729,</u> <u>Estados Unidos de América</u>
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>
Nombre:	<u>SZURA, Daniel, P.</u>
Dirección:	<u>3006 Addie Lane,</u> <u>Georgetown, Texas 78628,</u> <u>Estados Unidos de América</u>
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



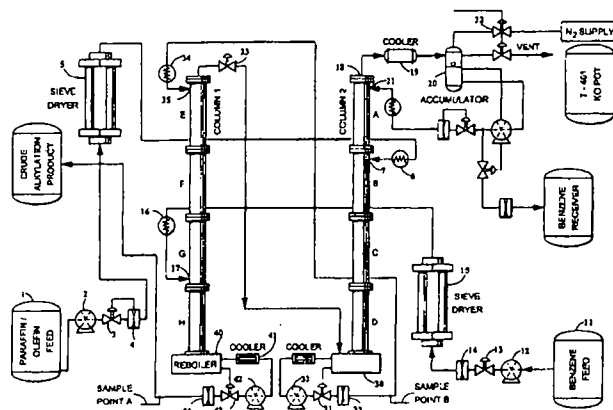
(43) International Publication Date
18 September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/076369 A1

- (51) International Patent Classification⁷: C07C 2/64 (74) Agent: BUSHMAN, C. James; BROWNING BUSHMAN PC, 5718 Westheimer, Suite 1800, Houston, TX 77057 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US03/01437
- (22) International Filing Date: 16 January 2003 (16.01.2003) (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
10/091,199 5 March 2002 (05.03.2002) US
- (71) Applicant: SASOL NORTH AMERICA INC. [US/US]; 900 Threadneedle, Suite 100, Houston, TX 77079 (US).
- (72) Inventors: WINDER, J. Barry; 12600 Oro Valley Trail, Austin, TX 78729 (US). WHARRY, Donald L.; 117 White Sands Drive, Austin, TX 78734 (US). SCHELL, John R.; 2501 Lake Austin Blvd., Apt. L-203, Austin, TX 78702 (US). BROWN, Mary J.; 16338 Breakaway Rd., Cedar Park, TX 78613 (US). MURRAY, Joy L.; 4910 Gladeview Dr., Austin, TX 78745 (US). HOWE, Richard C.; 3908 Lone Oak Trail, Round Rock, TX 78681 (US). SORENSON, Wayne L.; 12606 Oro Valley Cove, Austin, TX 78729 (US). SZURA, Daniel P.; 3006 Addie Lane, Georgetown, TX 78628 (US).
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: A REACTIVE DISTILLATION PROCESS FOR THE ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS



(57) Abstract: A unified process for reactive distillation under pressure for the alkylation of light aromatic hydrocarbons such as benzene and cumene with straight chain C₆-C₁₈ olefins using a solid acid alkylation catalyst supported in the reflux zone of the distillation column (column 2). The process is continuous, using a reactive distillation configuration such that at least a portion of the olefin (7) is injected below the benzene rectification zone at the top of the column. The aromatic hydrocarbon (17) is injected continuously at a low rate above the rectification zone (H) at the base of the column and above the reboiler (40). The alkylation reaction takes place primarily in the liquid phase on the solid acid catalyst and is characterized in that the molar ratio is adjustable up to about 100/1, through adjustment of the internal column operating pressure, the benzene reflux rate, the amount of benzene removed from the reflux condenser to storage or from the reboiler with the distillation column operated at or near total aromatic hydrocarbon reflux. The unexpectedly high liquid phase aromatic hydrocarbon to olefin molar ratios achieved in the reactive distillation column increases the selectivity to mono-alkylated aromatics and helps stabilize catalyst lifetime.



WO 03/076369 A1

A REACTIVE DISTILLATION PROCESS FOR THE ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS

Field of the Invention

This invention relates to an alkylation process. More particularly, this invention relates to the alkylation of aromatic hydrocarbons with olefins in a continuous, pressurized, reactive distillation process employing a solid alkylation catalyst system.

Background of the Invention

Linear alkylated aromatic compounds have many uses of significant commercial value. For example, alkylated light aromatic compounds, such as benzene and cumene, have value as gasoline octane enhancers. Aromatic compounds alkylated with long chain (that is, having greater than about 10 carbon atoms) linear olefins are commonly sulfonated to produce surfactants suitable for use in detergent manufacture.

The chemical reactions involving alkylation of aromatics with olefins have been studied for a long time. For example, U.S. Patent No. 2,860,173 discloses the use of a solid phosphoric acid as a catalyst for the alkylation of benzene with propylene to produce cumene. More recently, the use of Friedel Crafts catalysts, especially aluminum chloride and certain natural zeolites and synthetic commercial sieves, as alkylation catalysts, has been taught.

- 2 -

Commercially, alkylation of aromatics is frequently carried out in reactive distillation processes associated with the reformulation of gasoline. However, there continue to be problems associated with commercial alkylation processes. These include low yields of the desired alkylated products, a tendency to produce poly-

5 substituted aromatics, and catalyst "coking", that is, the building up of carbonaceous deposits and heavy organics on the catalyst surface, with resultant decrease in catalyst effectiveness and a need to shut the process down to regenerate. Most of these problems are directly related to the exothermic nature of the reaction, which has a tendency to be difficult to control. As a result there has appeared to have

10 been a limit to the amount of aromatic hydrocarbon that can be practically introduced into the system, even when co-fed with the olefin introduction. Most commercial alkylation using HF alkylation technology employ an aromatic hydrocarbon to olefin mole ratio in the range of 4/1 - 8/1. More recently, it has been proposed in fixed bed solid acid alkylation processes to use molar ratios up to 30/1.

15 The ability to adjust this molar ratio over a wider range without increasing the flow of aromatic hydrocarbon into the process can provide significant advantage in enabling the selective production of mono-alkylated product as opposed to the di-alkylated product, which is known to cause more rapid deactivation of solid acid catalysts. Minimizing the amount of poly-alkylated product using much higher molar

20 ratios of aromatic hydrocarbon to olefin in the reaction zone holds the potential of helping improve catalyst effective lifetime.

- 3 -

It is clear that a need exists for a method of alkylation of aromatics with olefins, particularly straight chain olefins, that has high olefin conversion rates, a high selectivity for mono-substituted products and prolonged catalyst effectiveness.

Summary of the Invention

5 This invention provides a solution to one or more of the problems described above. More particularly, the invention provides a process and a system useful in the preparation of mono-alkylated aromatic compounds by the solid acid-catalyzed reaction of aromatic hydrocarbons compounds with olefins, particularly low molecular weight, straight chain olefins.

10 In one aspect, the invention is a system comprising a reactive distillation column including a reactive zone, a first rectification zone at the top of the distillation column and a second rectification zone below said reactive zone and further containing a solid acid alkylation catalyst supported in the reactive zone. Positioned below and in communication with the reactive zone through the second rectification
15 zone is a reboiler and means for withdrawing alkylated aromatic compound from the reboiler. Suitably positioned injectors allow for the controlled introduction of aromatic hydrocarbon and olefin feed streams into the reactive zone such that the reactants flow counter-currently to each other in the liquid phase.

20 In a second aspect, the invention is a continuous reactive distillation process that comprises introducing into a reactive zone, at a point in the distillation column just above the catalyst zone and below a first rectification zone, at least a portion

- 4 -

of the olefin containing feedstock and introducing an amount of aromatic hydrocarbons into the reactive zone, at a point below the catalyst zone but above a second rectification zone where it may be refluxed into the reactive zone such that the aromatic hydrocarbon flows upward and contacts the olefin as the olefin liquid phase descends and flows through the catalyst in the reactive zone, whereby the
5 olefin and aromatic hydrocarbon react, in the liquid phase, to form an alkylated aromatic compound.

Brief Description of the Drawings

Figure 1 provides a schematic representation of the continuous reactive
10 distillation system of the invention as two separate and connected columns performing as a single system.

Detailed Description of Preferred Embodiments

By "light aromatic" or "aromatic", we mean organic aromatic compounds having one or more rings and from 6 to about 30 carbon atoms, preferably 6-20
15 carbon atoms, that boil at or below about 250°C under pressure conditions typical in a commercial reactor-type distillation column. The preferred members of this group are benzene, toluene, xylene, styrene, phenol and cumene, with benzene being especially preferred.

The preferred olefins useful in this invention include those straight-chain
20 and/or mono methyl branched, mono-unsaturated olefins having from 6 to about 30

- 5 -

carbon atoms, preferably from about 8 to about 20 carbon atoms and, more preferably, from 10 to 14 carbon atoms. The preferred olefin feed is a C₆-C₁₈ paraffin, C₆-C₁₈ olefin, mixture that is derived from a commercial paraffin dehydrogenation process.

5 The conditions of the subject reactive distillation process require that the internal pressure in the reactive zone be maintained substantially constant and above about 1 atmosphere, preferably between about 20 and about 200 psig. In addition, the combination of aromatic hydrocarbon, unreacted olefin, alkylated aromatics and other by-products, in the reboiler, is maintained at or near total reflux,
10 such that the temperature in the reboiler stays below the thermal degradation temperature of the alkylated product, which is about 265°C., and the molar ratio of the aromatic hydrocarbon to the olefin in the liquid phase is between about 20/1 to about 100/1, preferably between about 30/1 to about 80/1. Under these conditions, the reboiler liquid should preferably be maintained to contain at least 2% by weight
15 aromatic hydrocarbon and the introduction of the aromatic hydrocarbon into the distillation column maintained at a feed rate which is between about 1/6 to about 1/2 the feed rate of the olefin into the distillation column.

 The invention involves a continuous process using a reactive distillation configuration such as depicted in Figure 1. With reference to Figure 1, the olefin
20 feed is injected below the benzene rectification zone at the top of the distillation column, but above the catalyst zone. In the preferred embodiments illustrated in the examples below, the olefin feed is an olefin/paraffin mixture derived from the

dehydrogenation of paraffins. The aromatic hydrocarbon feed is continuously injected at a point below the solid catalyst reactive zone and above the second rectification which keeps the alkylated product from tending to re-enter the reactive zone. The second rectification zone is in communication with and above a reboiler.

- 5 The second rectification zone ensures that the aromatic hydrocarbon can be separated from the alkylated product, paraffin and unreacted olefin that descends from the reactive zone on its way to the reboiler.

The alkylation reaction takes place primarily in the liquid phase on the solid catalyst in the reactive zone of the distillation column. Non-limiting examples of catalysts that may be employed for this invention include such well known acid zeolitic materials as beta-zeolite, acidic mordenite, acid clays, such as montmorillonite and medium pore zeolites such as ZSM-5, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-20, MCM-22, and Beta, L, Y, as well as rare earth exchanged forms or de-aluminated forms of the listed zeolites. Other catalysts that may be employed in the practice of this invention include the fluorided versions of the above-mentioned zeolites and aluminum chloride impregnated on alumina, clays and silica-alumina. The catalyst can be maintained in place by supporting it on structured packing, such as Koch-Glitch KATAMAX brand catalytic structured packing, or alternatively arranged in other ways familiar to those skilled in this art, for example, in a series of beds on perforated trays or in beds positioned in the liquid down comers of a trayed distillation column.

- 7 -

Maintaining the molar ratio of the aromatic hydrocarbon to the olefin in the liquid phase of the reactive zone at significantly higher levels than the stoichiometric amount is an important aspect of the present invention. The molar ratio can be adjusted and maintained, when the system is otherwise operating at steady state
5 at or approaching total reflux, through adjustment of the column internal back pressure, the aromatic hydrocarbon reflux rate, the energy input into the reboiler, the amount of aromatic hydrocarbon separated in the rectifier, the amount of alkylated aromatic hydrocarbon removed, and the input flow of aromatic hydrocarbon.

10 Coupling the reflux rate of the aromatic hydrocarbon with the relatively low rate of introduction of new aromatic hydrocarbon into the column will tend to increase the composition of aromatic hydrocarbon refluxing into the reactive zone. Together with counter current flow of the liquid phase olefin, generating and maintaining the higher mole ratios of aromatic hydrocarbon to olefin in the reactive
15 zone has been demonstrated to have several unexpected advantages:

First, the higher aromatic compound to olefin mole ratios tend to allow for a larger reactive zone with more exposed catalyst, which, in turn, tends to stabilize the reaction and make it essentially isothermal in the distillation column. Prior attempts to keep an isothermal process
20 typically involved mixing the aromatic hydrocarbon with the feed of the olefin/paraffin mixture. While this may be done in the system of the present invention, it is less critical.

- 8 -

Second, higher energy input to the reboiler so as to produce the higher reflux rates will be without the risk of exceeding the higher temperatures that can occur in the reboiler, i.e., temperatures exceeding 265°C., at which thermal degradation of the alkylated products begins to take place. High aromatic hydrocarbon reflux rates at constant energy input will tend to decrease the reboiler temperature as they force more aromatic hydrocarbon into the reboiler. Raising the internal pressure within the column can then achieve higher catalyst reaction temperatures, thereby increasing yield, without the risk of exceeding a thermal degradation temperature in the reboiler.

Third, the higher aromatic hydrocarbon to olefin molar ratios, as well as the isothermal nature of the reaction zone, can help increase the usable life of the catalyst. The higher selectivity of the process of this invention for the mono-substituted alkylation, as opposed to poly-alkylation, which is known to poison most solid acid alkylation catalysts, will require less frequent catalyst regeneration.

Description of Apparatus, Procedures and Conditions:

In the examples set forth below, the process of this invention was carried out in a continuous reactive distillation column as depicted in Figure 1. As in the Figure 1 configuration, for convenience, two separate columns were employed and

- 9 -

designed to perform as a single reactive distillation column. Differential pressure control established vapor transport between the lower half (column 1) and the upper half (column 2). Liquid transport between upper segments (column 2) and lower segments (column 1) was handled by a pump and flow control from the base of
5 column 2.

The catalysts employed were a solid acid zeolites, of acidic mordenite and Y. The catalyst is granulated to a 16 x 40 U.S. mesh size, dried at an appropriate temperature to activate it, and loaded into 54 KATAMAX catalyst packing elements. Each packing element has a 2 inch outside diameter and is 5.5 inches long. The
10 mass of catalyst loaded into the column will depend on its density. However, since the KATAMAX elements all had the same internal catalyst volume (50.8 cc each), the catalyst was equally distributed in the column reactive zone by using 9 KATAMAX elements in each of Sections B, C, D, E, F, and G. The paraffin/olefin feed, as described in Example 1, below, was derived from a paraffin
15 dehydrogenation process. As shown in Figure 1, that olefin feed is pumped from a storage tank 1 using pump 2. Flow is controlled by control valve 3 and mass flow monitored by a Micro Motion Mass Flow sensor 4.

The paraffin/olefin mixture passes through a 4A molecular sieve bed 5 prior to preheater 6. The olefin injection temperature is adjusted to match the measured
20 reflux temperature inside the column at the point of injection. The point of injection 7 is just above the KATAMAX catalyst elements in Section B, which is just below Section A, the rectification zone that separates and refluxes the aromatic

- 10 -

hydrocarbon (which, in each of the examples, is benzene). It will be understood that in addition to injection of olefin feedstock at this point, it can be injected at one or more additional points into the catalyst zone and in any event above the point at which the benzene is injected. This is particularly advantageous when the olefin
5 feedstock is essentially pure olefin.

The aromatic hydrocarbon is pumped from a storage tank 11 using pump 12, with flow controlled by control valve 13 and mass flow monitored using sensor 14. Prior to injection, the aromatic hydrocarbon is also passed through a molecular sieve dryer 15 and is heated at 16 to about 5-10°C. below its boiling point at the
10 internal column pressure. Thus, it is injected as a liquid, but generally will quickly flash due to the heat from the liquid and vapor rising out of the reboiler. As depicted in Figure 1, the injection point 17 of the aromatic hydrocarbon is at the base of Section G, but above the rectification zone (Section H) which is immediately above the reboiler. This is the primary injection point and sets up the counter-current flow
15 of aromatic hydrocarbon with the olefin descending as a liquid from its injection point (at 7, above the catalyst in Section B).

The aromatic hydrocarbon flows as a vapor through the catalyst in the reactive zone and continues to the top of Section A, where it exits the column at 18. After condensation in Cooler 19, and accumulation in vessel 20, the aromatic
20 hydrocarbon is reinjected at 21, in rectifier Section A. The desired operating pressure is adjusted and maintained using cascade control with nitrogen injection (at control valve 22) in association with the reheating and reinjection of the aromatic

WO 03/076369

PCT/US03/01437

- 11 -

hydrocarbon. The aromatic hydrocarbon is maintained in the vapor phase by heating, if necessary, and flow between column 1 to column 2 using a differential pressure, usually no more than about 2 psig, and is controlled by control valve 23.

Paraffin, unreacted olefin, crude alkylated product and equilibrium phase aromatic hydrocarbon are removed after passing through Section D to an accumulator 30. From there, the accumulated liquid is pumped to the top of Section E, 35, where it continues passing through the reactive zone. Care should be taken here to assure that the liquid from Section D is returned to the same reflux temperature at the injection point at the top of Section E. After passing through Sections, F, G, and H, into the reboiler, crude alkylated aromatic product, paraffin, high molecular weight bottoms and unreacted olefin, if present, are removed through the reboiler 40 on level control and pumped to storage through cooler 41, using pump 42, control valve 43 and mass flow sensor 44.

As depicted, there are two sample points for the crude alkylation product. Sample point A is the final product, which has passed through all catalyst sections. Sample point B is an intermediate product, representing approximately 50% of the catalyst residence time. A third sample point, not shown, may be used to check purity of the aromatic hydrocarbon from accumulator 20. Also, in the system used for the examples, the rectification zones above the catalyst in Section B and above the reboiler (Section H) are also packed with KATAMAX packing elements, but containing no catalyst. This was to assure efficient evaporation/condensation in the rectification zones.

- 12 -

The reactive distillation process of the accompanying examples operates using a counter-current flow of benzene injected at the base of the reactive distillation column, a mixture of paraffin and olefin injected above the catalyst zone, variable benzene reflux rates, and variable reboiler energy input. Very high
5 (between about 30 to about 80) benzene/olefin molar ratios in the reactive catalyst zone were achieved by adjusting the reflux rates and the energy input to the reboiler. At the same time, the reboiler temperature remained below that at which product degradation begins to occur.

The higher reflux rates and increased benzene/olefin molar ratios also
10 increased the usable catalyst alkylation temperature range in the reactive zone from 80°C. at atmospheric pressure to 165°C. at 90 psig. The ability to adjust the benzene/olefin molar ratio in the reaction zone imparts a significant and unexpected flexibility to tailor the operating conditions to best suit the solid acid alkylation catalyst being employed.

15

EXAMPLE 1

This example illustrates process flexibility in terms of the range for the molar ratio between the aromatic hydrocarbon and the olefin that can be achieved in the system of the present invention. A reactive distillation process using the configuration set forth in Figure 1 was utilized. A counter-current flow of benzene
20 injected at the base of the reactive distillation column, a mixture of paraffin plus olefin injected above the catalyst zone, coupled with variable benzene reflux rates

- 13 -

and variable reboiler energy input was employed. The point of paraffin/olefin injection is at the top of section B just above the catalyst zone as depicted in Figure 1, at 7. Benzene is injected below the catalyst zone (Sections B, C, D, E, F and G). Benzene reflux is also injected at the top of the column in Section A, above the catalyst zone. Energy input into the reboiler is from an electric stab-in heater. Higher kilowatts indicate higher energy required to increase the reflux rate. Reboiler temperature was measured by a stab-in thermocouple positioned in the reboiler liquid. At a 50 psig column pressure and a constant 2.85 kilowatt energy input, the reflux rate is decreased from 196 g/min to 112 g/min. The reboiler temperature rises rapidly and exceeds the 265 degree C. temperature for the onset of thermal degradation. The liquid phase benzene to olefin ratio in the column also decreases as does the benzene content in the reboiler. Reducing the energy input to 2.34 kilowatts reduces the reboiler temperature while maintaining the benzene to olefin molar ratio in the reaction zone of the column at 46/1. A similar trend is observed at 35 psig column pressure where the reboiler energy input needs to be reduced to 1.98 kilowatts while still maintaining a liquid phase benzene/olefin mole ratio of 41/1 in the catalyst zone.

This experiment indicates that the benzene/olefin mole ratio can be adjusted from 27/1 to 76/1 at 50 psig column pressure and a uniform reaction temperature of 142-145 degrees C. and similarly at 35 psig from 26/1 to 77/1 at a uniform reaction temperature of 134 degrees C. As the column pressure is increased to 75 psig, even at total reflux rates of 209 g/min., the reboiler temperature exceeds the

thermal degradation temperature of the alkylated product. Energy input needs to be reduced, which begins to limit the liquid phase benzene/olefin mole ratio in the column. At 75 psig, the reboiler temperature can be brought back into an acceptable range when the column benzene/olefin mole ratio is reduced.

5 Increasing the reaction temperature in the catalyst zone above 160 degrees C will require further increases in column pressure and further reduce the maximum attainable liquid phase benzene/olefin mole ratio. Decreasing the operating pressure will further decrease the catalyst zone temperature, but the full range of liquid phase benzene/olefin mole ratios remains possible since there is no risk of

10 exceeding the thermal degradation temperature. For example, at 25 psig in a relatively high reboiler energy input of 2.34 kilowatts, a benzene/mole ratio of 55/1 was achieved at an acceptable reboiler temperature.

Tables 1 and 2, set forth below, provide the data developed in this example.

Table 1

15	Capillary GC Analysis of Paraffin/Olefin Feed		
	Feed	A	B
		Weight %	Weight %
	<C10	0	0
	C10	1.53	1.98
20	C11	3.85	3.71
	C12	3.83	3.83
	C13	2.45	2.44
	C14	0.33	0.36
	C15	0	0
25	Total Olefin	11.99	12.32

5

10

Capillary GC Analysis of Paraffin/Olefin Feed		
Feed	A	B
	Weight %	Weight %
Linear		
Paraffin		
C10	0.18	0.07
C10	14.42	19.09
C11	31.84	29.72
C12	26.43	24.88
C13	14.42	13.25
C14	0.62	0.48
C15	0.19	0.2
Total Paraffin	88.1	87.69
Avg MW (g/mole)	163.6	162.9
Bromine No. (Cg/g)	10.8	10.4

Table 2

15

20

25

30

Lower Benzene Injection Rate g/min	Paraffin +Olefin Injection Rate g/min	Column Pressure (psig)	Average Catalyst Zone Temp. (C)	Reboiler Energy Input (KW)	Reboiler Temp (C)	Reflux Benzene Injection Rate g/min	Liquid Phase Benzene Olefin Mole Ratio	Benzene in Reboiler wt%
10	50	75	157	2.88	306	209	63	3.9
20	50	75	157	2.24	262	115	23	19.2
10	50	50	145	2.85	253	196	76	17
10	50	50	145	2.85	275	149	58	12.3
10	50	50	145	2.85	290	112	42	4.7
10	50	50	145	2.34	251	113	46	21.4
10	50	50	143	1.98	246	65	27	18.2
10	50	35	134	2.88	251	199	77	18.7
10	50	35	134	2.34	275	104	32	5.9
10	50	35	134	1.98	236	137	41	38
10	50	35	134	1.98	248	51	26	16.2
10	50	25	122	2.34	236	167	55	26

Example 2

Varying the liquid phase benzene/olefin mole ratio can influence the amount of less desirable bottoms products that will be created for a given solid acid catalyst. These bottoms products can be di-alkylated or poly-alkylated benzene, olefin dimers and polymers as well as di-phenyl alkanes. The amount of bottoms products created is somewhat dependent on the nature of the solid acid catalyst, but can be significantly influenced by the liquid phase benzene/olefin mole ratio in the reactive catalyst zone, as demonstrated in Example 1. The reactive distillation column alkylation system of the present invention can generate a wide range of liquid phase benzene/olefin molar ratios. This can be seen in Table 3, which shows that as the liquid phase benzene/olefin mole ratio is decreased, the amount of bottoms increases. This is shown as the decreasing ratio of alkylated product yield divided by the bottoms yield. This same trend is observed for two different catalysts and at two different reaction temperatures. CBV-20A is a commercial acidic mordenite and TOSOH 330 is an acid Y-zeolite. Both catalysts were chopped and screened to a 16 x 40 mesh size for loading into the KATAMAX structured catalytic distillation packing elements. The amount of CBV-20A loaded into 54 KATAMAX elements was 1721.26 g. The amount of the TOSOH 330 Y catalyst loaded into an equal number of elements was 1379.27 g. Paraffin/olefin Feed A from Table 1 was used in the investigation of the CBV-20A and paraffin/olefin Feed B was used for the TOSOH Y zeolite.

Table 3

Catalyst	Column Pressure (psig)	Catalyst Reaction Zone Temp (C)	Paraffin & Olefin Rate (g/min)	Benzene Rate (g/min)	Benzene Reflux Rate (g/min)	Liquid Phase Benzene/ Olefin Mole Ratio	Olefin Conv (%)	2-Phenyl Alkylate (%)	Linear Alkylate (%)	Product Alkylate/ Bottom Wt. Ratio
CBV-20A	35	134	49.4	14.7	146.7	56	90	75.5	89.5	78.5
CBV-20A	35	136	49.1	29.8	215.3	116.5	89.1	77.5	91.4	132.4
Tosoh 330-Y	35	135	49.8	9.9	199	77.5	98	21.1	91.4	83
Tosoh 330-Y	35	135	49.9	9.8	104.5	32	98.6	21.4	90.5	46.5
Tosoh 330-Y	50	144	49.2	9.9	196	76.3	98.3	21.5	91.4	66
Tosoh 330-Y	50	145	50	9.9	148.9	58.3	98.5	21.7	91.0	68
Tosoh 330-Y	50	146	49.7	9.9	111.8	42	98.2	22.2	88.8	45
Tosoh 330-Y	50	150	99.7	9.8	150.8	22.9	100	21.5	88.0	29.5
Tosoh 330-Y	35	129	49.8	9.9	137.3	38.5	100	20.9	89.5	33

Modifications of the apparatus, procedures and conditions disclosed herein that will still embody the concept of the improvements described should readily suggest themselves to those skilled in the art, and are intended to be encompassed within the spirit of the invention presently disclosed herein as well as the scope of the appended claims.

What is claimed is:

1. A process for the continuous preparation of mono-alkylated aromatic compounds in a reactive distillation column including a reactive zone, a first rectification zone at the top of the distillation column and a second rectification zone below said reactive zone and further containing a solid acid alkylation catalyst supported in the reactive zone, said process comprising:
 - A. introducing into the distillation column, at a point just above the catalyst zone and below said first rectification zone at least a portion of an olefin feedstock selected from the group consisting of C₆-C₁₈ olefins and a C₆-C₁₈ olefins/paraffins mixture;
 - B. introducing into the distillation column, at a point below the catalyst zone but above said second rectification zone, an amount of aromatic hydrocarbon having from about 6 to about 30 carbon atoms, such that the aromatic hydrocarbon flows upward and contacts the olefin feedstock in the liquid phase as it descends and flows through the catalyst zone, said second rectification zone including a reboiler;
 - C. maintaining an internal pressure in the reactive zone and the combination of olefin feedstock and aromatic hydrocarbon at reflux in said reboiler such that the temperature in the reboiler stays below about 265°C, and wherein the molar ratio of the aromatic hydrocarbon to the olefin in the liquid phase is between about 20/1 to about 100/1.

2. The process of claim 1, wherein the reboiler liquid contains at least 2% by weight aromatic hydrocarbon.
3. The process of claim 1, wherein the pressure in the reactive zone is substantially constant and above about 1 atmosphere.
- 5 4. The process of claim 1, wherein the column pressure, as measured below the reactive zone, is between about 20 and about 200 psig.
5. The process of claim 1, wherein the molar ratio of the aromatic hydrocarbon to the olefin in the liquid phase is between about 30/1 to about 80/1.
6. The process of claim 1, wherein introduction of the aromatic
10 hydrocarbon into the distillation column is maintained at a feed rate which is between about 1/6 to about 1/2 the feed rate of the olefin into the distillation column.
7. The process of Claim 1, wherein said aromatic hydrocarbon contain from about 6 to 20 carbon atoms.
8. The process of Claim 1, wherein a portion of the olefin feedstock is
15 injected into the catalyst zone.

9. A process for the continuous preparation of alkylated aromatic compounds comprising:

introducing at least a portion of an olefin containing feedstock at a point between an intermediate catalyst zone and an upper rectification zone;

5 introducing an aromatic compound having from 6 to 30 carbon atoms at a point between said catalyst zone and a lower rectification zone;

refluxing said aromatic compound upwardly through said catalyst zone to react, in the liquid phase, with descending olefin feedstock in said catalyst zone to produce alkylated aromatic compounds, the internal pressure in said catalyst zone

10 being above about 1 atmosphere;

separating said aromatic compound from said olefin feedstock and alkylated aromatic compounds in said lower rectification zone;

refluxing and separating said aromatic compound in said upper rectification zone; and

15 recovering an alkylated aromatic product mixture comprising alkylated aromatic compounds unreacted olefin feedstock and by-product as a bottom stream from said lower rectification zone.

10. The process of Claim 9, wherein said olefin-containing feedstock comprises C₆-C₁₈ olefins.

- 21 -

11. The process of Claim 10, wherein said olefin-containing feedstock comprises a C₆-C₁₈ olefin/paraffin mixture.

12. The process of Claim 8, wherein said lower rectification zone includes a reboiler.

5 13. The process of Claim 9, wherein said bottoms stream is recovered from said reboiler.

14. The process of Claim 13, wherein the temperature in said reboiler is stabilized below a temperature at which thermal degradation of said alkylated aromatic compounds occurs.

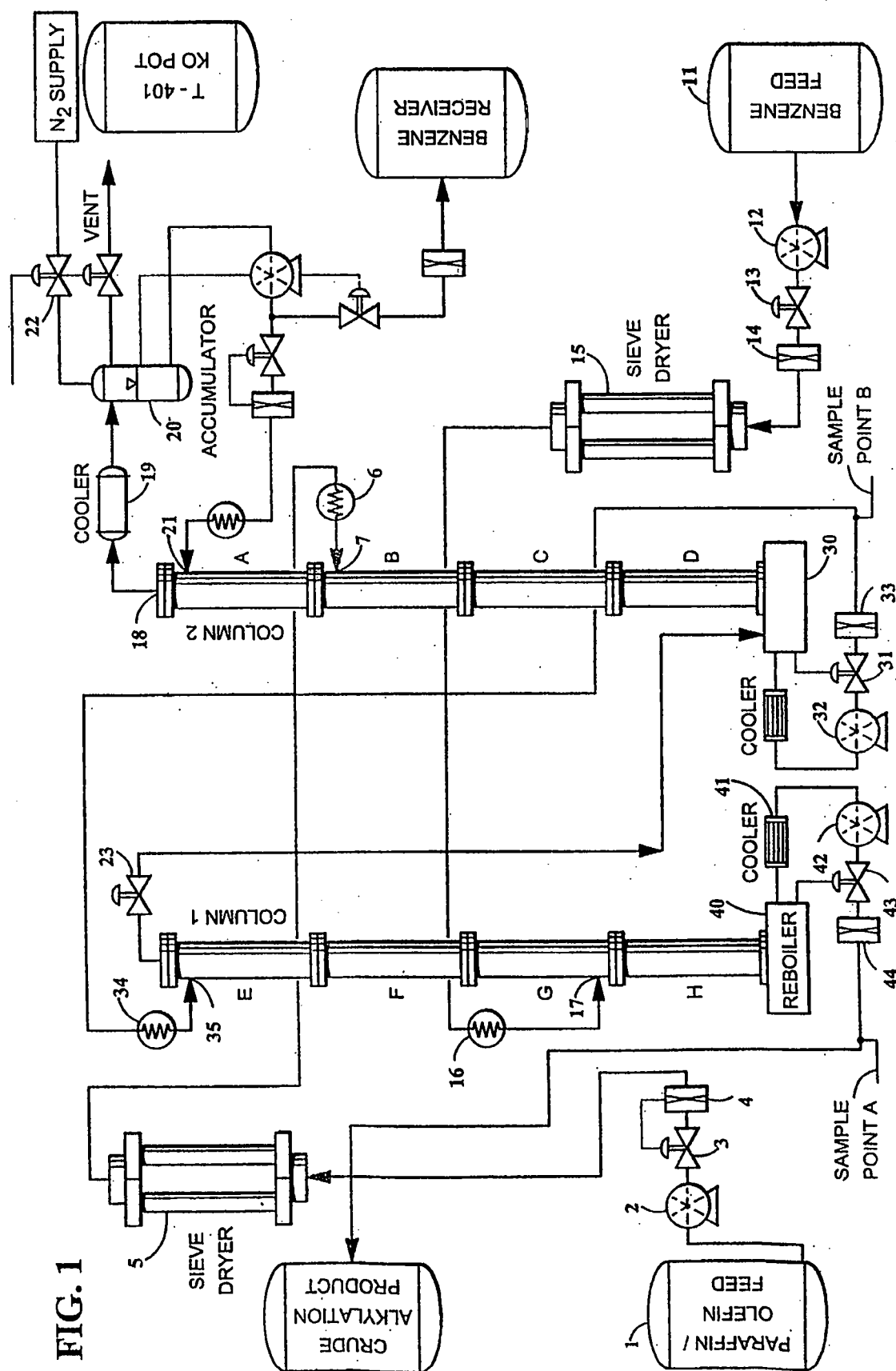
10 15. The process of Claim 9, wherein said catalyst zone contains a supported, solid acid catalyst.

16. The process of Claim 9, wherein the pressure, as measured below the catalyst zone is between about 20 and about 200 psig.

17. The process of Claim 9, wherein the molar ratio of aromatic compound
15 to olefin in said liquid phase is between about 20/1 to about 100/1.

- 22 -

18. The process of Claim 9, wherein the introduction of said aromatic compound is maintained at a feed rate which is between about 1/6 to about 1/2 the feed rate of the olefin present in the olefin feedstock.



000030
36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US03/01437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : C07C 2/64

US CL : 585/446, 450

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 585/446, 450

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,600,049 A (Sy) 04 February 1997 (04.02.1997), col. 2, line 29 through col. 3, line 64.	1-18.
X	US 5,082,990 A (HSIEH et al) 21 January 1992 (21.01.1992), example 7, col. 4, line 55 through col. 5, line 33.	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

25 March 2003 (25.03.2003)

Date of mailing of the international search report

15 APR 2003

Name and mailing address of the ISA/US

Commissioner of Patents and Trademarks

Box PCT

Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703)305-3230

Authorized officer

Glenn Caldarola

Telephone No. (703) 308-0661

UN PROCESO REACTIVO DE DESTILACIÓN PARA LA ALQUILACIÓN DE
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

Campo de la Invención

Esta invención se relaciona con un proceso de alquilación. Más particularmente, esta invención se relaciona con la alquilación de hidrocarburos aromáticos con olefinas en un proceso reactivo de destilación, continuo, presurizado, que emplea un sistema de catalizador de alquilación sólido. } 40

Antecedentes de la Invención

Los compuestos aromáticos lineales alquilados tienen muchos usos de valor comercial significativo. Por ejemplo, los compuestos aromáticos ligeros alquilados tales como el benceno y el cumeno tienen valor como mejoradores del octano de la gasolina. Los compuestos aromático alquilados con olefinas lineales de cadena larga (esto es que tiene mas de aproximadamente 10 átomos de carbono) son comúnmente sulfonados para producir

tensoactivos adecuados para el uso en elaboración de detergentes.

Las reacciones químicas que involucran la alquilación de aromáticos con olefinas han sido estudiadas durante largo tiempo. Por ejemplo, la patente estadounidense No. 2,860,173 describe el uso de un ácido fosfórico sólido como un catalizador para la alquilación de benceno con propileno para producir cumeno. Más recientemente, el uso de catalizadores de Friedel Crafts, especialmente cloruro de aluminio y ciertas zeolitas naturales y tamices comerciales sintéticos, han sido enseñados, como catalizadores de alquilación.

Comercialmente, la alquilación de aromático es frecuentemente llevada a cabo en procesos de destilación reactivos asociados con la reformulación de gasolina. Sin embargo, continúan subsistiendo problemas asociados con los procesos alquilación comerciales. Estos incluyen baja producciones de los productos alquilados deseados, una tendencia a producir aromático poli-sustituidos, y catalizadores "de coquización", esto es, la construcción de depósitos carbonáceos y orgánicos pesados sobre la superficie del catalizador, con la disminución resultante

de la efectividad del catalizador y la necesidad de parar el proceso para regeneración. La mayoría de estos problemas están directamente relacionados con la naturaleza exotérmica de la reacción, la cual tiene una tendencia a ser difícil de controlar. Como resultado parecen haber sido un límite para la cantidad de hidrocarburo aromático que puede ser introducido en la práctica en el sistema, aun cuando la co-alimentados con la introducción de olefina. La mayoría de la alquilación comercial que utiliza tecnología de alquilación HF emplea una proporción en moles de hidrocarburo aromático a olefina en el rango de 4/1-8/1. Más recientemente, se ha propuesto en procesos de alquilación ácido sólido de lecho fijo utilizar proporciones molares por encima de 30/1. En la capacidad para ajustar esta proporción molar sobre un rango más amplio sin incrementar el flujo de hidrocarburos aromáticos en el proceso puede suministrar una ventaja significativa para posibilitar la producción selectiva del producto mono-alquilado opuesto al producto di-alquilado que es conocido por originar una desactivación más rápida de los catalizadores ácidos sólidos. Minimizar la cantidad de producto poli-alquilado utilizando unas proporciones molares muchos mayores de hidrocarburos aromáticos a olefina en la zona

?

?

de reacción mantiene el potencial de ayudar a mejorar el tiempo de vida efectivo del catalizador.

Es claro que subsiste la necesidad de un método de alquilación de aromáticos con olefina, particularmente olefina de cadena recta, que tengan unas proporciones de conversión de olefina altas, una alta selectividad para los productos mono-sustituídos y efectividad de catalizador prolongada.

Resumen de la Invención

Esta invención suministra una solución a uno o mas de los problemas descritos anteriormente. Más particularmente, la invención suministra un proceso y un sistema útil en la preparación de compuestos aromáticos mono-alquilados mediante las reacciones catalizadas por ácido de compuestos de hidrocarburos aromáticos con olefinas, particularmente olefinas de cadena recta de bajo peso molecular.

En un primer aspecto, la invención es un sistema que comprende una columna reactiva de destilación, que incluye una zona reactiva, una primer zona de rectificación en la

parte superior de la columna de destilación y una segunda zona de rectificación por debajo de dicha zona reactiva y que contiene adicionalmente un catalizador de alquilación ácido sólido soportado en la zona de reacción. Ubicado por debajo y en comunicación con la zona reactiva a través de la se funda zona de rectificación se encuentra un rehervidor y medios para retirar el compuesto aromático alquilado de el rehervidor. Los inyectores, adecuadamente ubicados permiten la introducción controlada de hidrocarburos aromáticos y corrientes de alimentación de olefina en la zona reactiva de tal forma que los reactivos fluyen en contra corriente unos con otros en la fase líquida.

En un segundo aspecto, la invención es un proceso de destilación reactivo continuo que comprende la introducción en una zona reactiva, en un punto en la columna de destilación justo por encima de la zona del catalizador y por debajo de la zona de rectificación final, al menos una porción de la olefina que contiene materia prima de introducir una cantidad de hidrocarburos aromáticos en la zona reactiva, en un punto por debajo de la zona del catalizador pero por encima de una segunda zona de rectificación donde esta pueda ser refluída en la

zona reactiva de tal forma que el hidrocarburo aromático fluya hacia arriba y entre en contacto con la olefina en la medida en que la fase líquida de la olefina desciende y fluye a través del catalizador en la zona reactiva, por medio de lo cual la olefina y el hidrocarburo aromático reaccionan, en la fase líquida para formar un compuesto aromático alquilado.

Breve Descripción de los Dibujos

La figura 1 suministra una representación esquemática del sistema de destilación reactivo continuo de la invención como dos columnas separadas y conectadas que se comportan como un sistema simple.

Descripción Detallada de las Modalidades Preferidas

Por "aromático ligero" o "aromático", nosotros significamos compuestos aromáticos orgánicos que tiene uno o más anillos y de 6 a 30 átomos de carbono preferiblemente 6-20 átomos de carbono, que ebulen en o por debajo de aproximadamente 250° C bajo condiciones de presión típicas en una columna de destilación tipo reactor comercial. Los miembros preferidos de este grupo

son benceno, tolueno, xileno, estireno, fenol y cumeno, siendo el benceno especialmente preferido.

Las olefinas preferidas útiles en esta invención incluyen aquellas olefinas mono-insaturada de cadena recta y/o mono metil ramificadas que tiene de 6 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferiblemente desde aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono y, mas preferiblemente, desde 10 a 14 átomos de carbono. La alimentación de olefina preferida es una mezcla de parafina C_6-C_{18} , olefinas C_6-C_{18} , que se deriva de un proceso de deshidrogenación de parafina comercial.

La condiciones del proceso de destilación reactivo objeto requieren que la presión interna en la zona reactiva sea mantenida substancialmente constante y por encima de aproximadamente 1 atmósfera, preferiblemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 200 psig. Además, la combinación de hidrocarburo aromático, olefina no reaccionada, aromáticos alquilatados y otros subproductos, en el rehervidor, es mantenida en o cerca de a reflujo total, de tal forma que la temperatura en el rehervidor permanezca por debajo de la temperatura de degradación térmica del producto alquilatado, que es

-000038

aproximadamente 265° C., y el índice mola del hidrocarburo aromático a olefina en la fase líquida esta entre aproximadamente 20/1 a aproximadamente 100/1, preferiblemente entre aproximadamente 30/1 a aproximadamente 80/1. Bajo estas condiciones, el líquido rehervidor debe ser preferiblemente mantenido para contener al menos 2% en peso de hidrocarburo aromático y la introducción el aromático hidrocarburo en la columna de destilación mantenida en un índice de alimentación que esta entre aproximadamente 1/6 a aproximadamente 1/2 el índice de alimentación de la olefina en la columna de destilación.

líquido
del
rehervidor

La invención involucra un proceso continuo que utiliza una configuración de destilación reactiva tal como la escrita en la figura 1. Con referencia a la figura 1, la alimentación de olefinas se inyecta por debajo de la zona de rectificación de benceno en la parte superior de la columna de destilación, pero por encima de la zona del catalizador. En las modalidades preferidas ilustradas en los ejemplos de adelante, la alimentación de olefina es una mezcla de olefina/parafina derivada de la deshidrogenación de parafinas. La alimentación del hidrocarburo aromático es inyectada continuamente en un

punto por debajo de la zona reactiva de catalizador sólido y por encima de la segunda rectificación que evita que el producto alquilado tienda a reentrar a la zona reactiva. La segunda zona de rectificación esta en comunicación con y por encima de un rehervidor. La segunda zona de rectificación asegura que el hidrocarburo aromático puede ser separado de un producto alquilado, parafina y olefina no reaccionada que desciende desde la zona reactiva en su camino al rehervidor.

La reacción de alquilación tiene lugar primariamente en la fase líquida en el catalizador sólido de la zona reactiva de la columna de destilación. Ejemplos no limitantes del catalizador que se pueden emplear para esta invención incluyen tales materiales zeolíticos ácidos bien conocidos como beta-zeolita, mordenita ácida, arcillas ácidas, tales como montmorillonita y zeolitas de poro medio tales como ZSM-5, ZSM-12, ZSM-18, ZM-20, MCM-22, y Beta, L, Y, así como también formas intercambiadas de tierras raras o formas desaluminadas de las zeolitas listadas. Otros catalizadores que se pueden emplear en la práctica de esta invención incluyen las versiones fluoradas de las zeolitas anteriormente mencionada y cloruro de aluminio impregnado en alumina, arcillas y

507

silica-alumina. El catalizador puede ser mantenido en su lugar al soportarlo sobre empaque estructurado, tal como empaque estructurado catalítico de marca KATAMAX Koch-Glitch o alternativamente dispuesto en otras formas familiares para aquellos expertos en la técnica, por ejemplo, en una serie de lechos sobre bandejas perforadas o en lechos ubicados en los bajantes de líquido de una columna de destilación de bandejas.

Mantener el índice molar del hidrocarburo aromático a olefina en la fase líquida de la zona reactiva a niveles significativamente mayores de la cantidad estequiométrica es un aspecto importante de la presente invención. (El índice molar se puede ajustar y mantener, cuando el sistema se opera de otra manera en estado uniforme en o aproximadamente reflujo total, a través del ajuste de la retopresión interna de columna, el índice de reflujo de hidrocarburo aromático, el ingreso de energía dentro del rehervidor, la cantidad de hidrocarburo aromático separada en el rectificación, la cantidad de hidrocarburo aromático alquilado removido, y el flujo de entrada del hidrocarburo aromático.

Rebación

→ Velocidad
de
introducción

000041

Acoplar el índice de reflujo del hidrocarburo aromático con el índice relativamente bajo de introducción de nuevos hidrocarburos aromáticos en la columna tenderá a incrementar la composición de hidrocarburo aromático que refluje en la zona reactiva. Junto con el flujo de contracorriente de la olefina en fase líquida, generar y mantener los índices molares mayores de hidrocarburo aromático a olefina en la zona reactiva ha demostrado que tiene varias ventajas inesperadas:

→ Recirculación
→ Velocidad

→ Las
Relaciones

Primero, los índices molares de compuesto aromático a olefina mayores tienden a permitir una zona reactiva mayor con mas catalizador expuesto, lo cual, a su vez, tiende a estabilizar la reacción y hacerla esencialmente isotérmica en la columna de destilación. Antes de intentar mantener un proceso isotérmico típicamente involucrando mezclar el hidrocarburo aromático con la alimentación de la mezcla de oleica/ parafina. Aunque esto puede ser hecho en el sistema de la presente invención, es menos crítico.

→ de reacción

Segundo, la entrada mayor de energía al rehervidor con el fin de producir los índices de reflujo mayor serán

sin el riesgo de exceder las temperaturas mayores que pueden ocurrir en el rehervidor, es decir, temperaturas que exceden 265°C ; en la cual la degradación térmica de los productos alquilados comienza a tener lugar. Los índices altos de reflujo de hidrocarburo aromático con entrada de energía constante tenderán a disminuir la temperatura del rehervidor en la medida en que ellos forzan mas hidrocarburo aromático dentro del rehervidor. Elevando la presión interna dentro de la columna se puede lograr entonces temperaturas de reacción de catalizador mayores, incrementando de esta manera la producción, sin el riesgo de exceder la temperatura de degradación térmica en el rehervidor.

Tercero, los mayores índices molares de hidrocarburo aromático a olefina, así como también la naturaleza isotérmica de la zona de reacción, pueden ayudar a incrementar la vida útil del catalizador. La mayor selectividad del proceso de esta invención para la alquilación mono-sustituida, opuesta a la poli-alquilación que es conocida por envenenar la mayoría de los catalizadores de alquilación ácida requerirá menos regeneración frecuente de catalizador.

Descripción el Aparato, Procedimientos y Condiciones:

En el ejemplo establecido adelante, el proceso de esta invención fue llevado a cabo en una columna de destilación reactiva continua como se describió en la figura 1. Como en la configuración de la figura 1, por conveniencia, se emplearon dos columnas separadas y se diseñaron para comportasen como una columna de destilación reactiva simple. El control de la presión diferencial estableció transporte de vapor entre la mitad inferior (columna 1) y la mitad superior (columna 2). EL transporte líquido entre los segmentos superior (columna 2) y los segmentos inferiores (columna 1) fue manejada mediante una bomba y control de flujo desde la base de la columna 2.

diferencial
de
presión
10/8

Los catalizadores empleados fueron zeolitas ácidas sólidas, de mordenita ácida y Y. El catalizador es granulado con un tamaño de malla 16 x 40 U. S., secado a una temperatura apropiada para avivarlo, y cargado en 54 elementos de empaque de catalizador KATAMAX. Cada elemento de empaque tiene un diámetro exterior de 2 pulgadas y una longitud de 5,5 pulgadas. La masa del catalizador cargado en la columna dependerá de su

Unidades

densidad. Sin embargo, en razón a que los elementos KATAMAX tienen todos el mismo volumen de catalizador interno (50,8 cc cada uno), el catalizador fue igualmente distribuido en la zona reactiva de columna al utilizar 9 elementos KATAMAX en cada una de las secciones B, C, D, E, F, Y G. La alimentación de parafina/olefina, como se describió en el ejemplo 1, adelante, se derivó del proceso de deshidrogenación de parafina. Como se muestra en la figura 1, esa alimentación de olefina s bombeada desde un tanque de almacenamiento 1 utilizando la bomba 2. El flujo es controlado mediante una válvula de control 3 y el flujo de masa monitoreado mediante un sensor 4 Micro Motion Mass Flow.

La mezcla de parafina/olefina pasa a través de un lecho 5 de tamiz molecular 4A antes del precalentador 6. La temperatura de inyección de olefina se ajusta para coincidir con la temperatura de reflujo medida dentro de la columna en el punto de inyección. El punto de inyección 7 esa exactamente por encima de los elementos del catalizador KATAMAX en la sección B, que están exactamente por debajo de la sección A, la zona de rectificación que separa y refluye el hidrocarburo aromático (el cual, en cada uno de los ejemplos es

benceno). Se entenderá que además de la inyección de materia prima de olefina en este punto se puede inyectar en uno o más puntos adicionales en la zona del catalizador y en cualquier evento por encima del punto en el cual se inyecta en benceno. Esto es particularmente ventajoso cuando en la materia prima de olefina es esencialmente pura.

El hidrocarburo aromático es bombeado desde el tanque de almacenamiento 11 utilizando la bomba 12, con flujo controlado mediante la válvula de control 13 y flujo de masa monitoreado utilizando el sensor 14. Antes de la inyección, el hidrocarburo aromático también es pasado a través de un secador de tamiz molecular 15 y es calentado en 16 a aproximadamente 5-10° C por debajo de su punto de ebullición a la presión de columna interna. De esta manera, se inyecta como un líquido, pero generalmente se encenderá rápidamente debido al calor proveniente del líquido y vapor que sube del rehervidor. Como se describió en la figura 1, el punto de inyección 17 del hidrocarburo aromático está en la base de la sección G, pero por encima de la zona de rectificación (sección H) que está inmediatamente por encima de el rehervidor. Este es el punto de inyección primario y

configura el flujo de contracorriente del hidrocarburo aromático con la olefina descendiendo como un líquido de su punto de inyección (en 7, por encima del catalizador en la sección B).

El hidrocarburo aromático fluye como un vapor a través del catalizador en la zona reactiva y continua a la parte superior de la sección A, donde este sale de la columna en 18. Después de la condensación en el enfriador 19, y la acumulación en el recipiente 20, se reinyecta el hidrocarburo aromático en 21, en la sección a del rectificador. La presión operativa deseada se ajusta y se mantiene utilizando control de cascada con inyección de nitrógeno (en la válvula de control 22) en asocio con el recalentamiento y la reinyección el hidrocarburo aromático. El hidrocarburo aromático es mantenido en la fase de vapor mediante calentamiento. Si es necesario, y luye entre la columna 1 y la columna 2 utilizando una presión diferencial, usualmente no más de aproximadamente 2 (psig), y es controlado por la válvula de control 23.

Parafina, olefina no reaccionada, producto alquilado crudo de hidrocarburos aromáticos en fase de equilibrio son removidos después de pasar a través de la

sección D a un acumulador 30. Desde allí, el líquido acumulado es bombeado a la parte superior de la sección E, 35, donde este continúa pasando a través de la zona reactiva. Se debe tener cuidado de asegurarse que el líquido proveniente de la sección D se ha regresado a la misma temperatura de reflujo en el punto de inyección en la parte superior de la sección E. Después de pasar a través de las secciones F, G, y H, en el rehervidor, el producto aromático alquilado crudo, parafina, depósitos de alto peso molecular y olefina no reaccionada si están presentes, son removidos a través del rehervidor 40 en el control de nivel y bombeados al almacén a través del enfriador 41, utilizando la bomba 42, a la válvula de control 43 y el sensor de flujo de masa 44.

Como se describió, existen dos puntos de muestra para el producto de alquilación crudo. El punto de muestra A es el producto final, que ha pasado a través de las secciones del catalizador. El punto de muestra B es un producto intermedio, que representa aproximadamente el 50% del tiempo de residencia del catalizador. Un tercer punto de muestra, no mostrado, se puede utilizar para revisar la pureza del hidrocarburo aromático proveniente del acumulador 20. También, en el sistema utilizado para

los ejemplos, las zonas de rectificación por encima el catalizador en la sección B y por encima el rehervidor (sección H) también son empacadas con elementos de empaque KATAMAX, pero sin contener catalizador. Esto se hizo para asegurar la evaporación/condensación eficiente en las zonas de rectificación.

El proceso de destilación reactiva de los ejemplos que acompañan operan utilizando un flujo contracorriente de benceno inyectado en la base de la columna de destilación reactiva una mezcla de parafina y de olefina inyectada por encima de la zona de catalizador, índices de reflujo de benceno variable, de ingreso de energía variable al rehervidor. Índices molares muy altos de benceno/olefina (entre aproximadamente 30 y aproximadamente 80) en la zona reactiva del catalizador se lograron al ajustar los índices de reflujo y la entrada de energía al rehervidor. Al mismo tiempo, la temperatura del rehervidor permaneció por debajo de aquella en la cual inicia la ocurrencia de la degradación del producto.

Los índices de reflujo mayores y los índices molares incrementados de benceno/olefina también incrementaron el

rango utilizable de temperatura de alquilación del catalizador en la zona reactiva desde 80° C a presión atmosférica hasta 165° C a 90 psig. La capacidad de ajustar el índice molar de benceno/olefina en la zona de reacción le imparte una flexibilidad significativa de inesperada para ajustar las condiciones de operación a la mejor adecuación del catalizador de alquilación ácido que esta siendo empleado.

(7)

2 Reducción?

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la flexibilidad del proceso en términos el rango para en índice molar entre 1 hidrocarburo aromático y la olefina que se puede lograr en el sistema de la presente invención. Se utilizó un proceso de destilación reactivo que utiliza la configuración establecida en la figura 1. Se empleó un flujo de contracorriente de benceno inyectado en la base de la columna de destilación reactiva, una mezcla de parafina mas olefina inyectada por encima del catalizador, acoplada con índices de reflujo variable de benceno de ingreso de energía variable al rehervidor. El punto de inyección de la parafina/olefina está en la parte superior de la sección B justo por encima de la

{ (7)

zona del catalizador como se describió en la figura 1, en 7. El benceno se inyecta por debajo de la zona del catalizador (Secciones B, C, D, E, F, y G). El reflujo de benceno también se inyecta en la parte superior de la columna en la sección A, por encima de la zona del catalizador. En la entrada de energía en el rehervidor proviene de un calentador eléctrico "stab-in". Los kilovatios mayores indican mayor energía requerida para incrementar el índice de reflujo. La temperatura del rehervidor fue medida en una termocupla "stab-in" ubicada en el líquido rehervidor. A una presión de una columna de 50 psig y una entrada de energía constante de 2,85 kilovatios, el índice de reflujo es disminuido desde 196 g/min a 112 g/min. La temperatura de rehervidor se eleva rápidamente y excede los 265° C. La temperatura para el inicio de la degradación térmica. El índice de benceno a olefina de fase líquida en la columna también disminuye como lo hace el contenido de benceno en el rehervidor. Reduciendo la entrada de energía a 2,34 kilovatios se reduce la temperatura del rehervidor aunque manteniendo el índice molar de benceno a olefina en la zona de reacción de la columna en 46/1. Una tendencia similar se observa con una presión de columna de 35 psig donde la entrada de energía del rehervidor necesita ser reducida a

1,98 kilovatios aunque manteniendo aun un índice molar de benceno/olefina de fase líquida de 41/1 en la zona del catalizador.

Este experimento indica que el índice molar de benceno/olefina se puede ajustar desde 27/1 a 75/1 a una presión de columna de 50 psig y una temperatura de reacción uniforme de 142-145 grados C. y similarmente a 35 psig desde 26/1 a 77/1 a una temperatura de reacción uniforme de 134 grados C. En la medida en que la presión de la columna se incrementa a 75 psig, aun índice de reflujo total de 209 g/min, la temperatura de rehervidor excede la temperatura de degradación térmica del producto alquilado. La entrada de energía necesita ser reducida, lo cual inicia por limitar el índice molar de benceno/olefina de fase líquida en la columna. A 75 psig, la temperatura del rehervidor puede ser regresada a un rango aceptable cuando el índice molar de benceno/olefina de la columna se reduce. Incrementando la temperatura de reacción en la zona del catalizador por encima de 160 grados C se requerirá incremento adicional en la presión de columna y se reduce adicionalmente el índice molar de benceno/olefina de fase líquida máxima logable. Disminuyendo la presión de operación se incrementará

adicionalmente la temperatura en la zona el catalizador, pro el rango completo de los índices molares de benceno/olefina de fase líquida permanece posible en razón a que o hay riesgo de exceder la temperatura de degradación térmica. Por ejemplo, a 25 psig a una entrada de energía del rehervidor relativamente alta de 2,34 kilovatios, se logra un índice de benceno/mol de 55/1 a una temperatura de rehervidor aceptable.

Las tablas 1 y 2, establecidas adelante, suministran los datos desarrollados en este ejemplo.

Tabla 1

Análisis GC de capilaridad De alimentación de parafina/olefina		
Alimentación	A	B
	Peso en %	Peso en %
<C10	0	0
C10	1,53	1,98
C11	3,85	3,71
C12	3,83	3,83
C13	2,45	2,44
C14	0,33	0,36
C15	0	0
Total olefina	11,99	12,32

Análisis GC de capilaridad De alimentación de parafina/olefina		
Alimentación	A	B
	Peso en %	Peso en %
Lineal		
Parafina		
C10	0,18	0,07
C10	14,42	19,09
C11	31,84	29,72
C12	26,43	24,88
C13	14,42	13,25
C14	0,62	0,48
C15	0,19	0,2
Parafina total	88,1	87,69
MW prom (g/mol)	163,6	162,9
Bromo No. (Cg/g)	10,8	10,4

Tabla 2

Índice de inyección de benceno inferior g/min	Índice de inyección de parafina mente olefina g/min	Presión de columna (Psig)	Temperatura promedio del catalizador (C)	Entrada de energía del rehervidor (KW)	Temperatura del rehervidor (C)	Índice de inyección de benceno de reflujo g/min	Índice molar de benceno olefina de fase líquida	Benceno en rebullido Peso %
10	50	75	157	2,88	306	209	63	3,9
20	50	75	157	2,24	262	115	23	19,2
10	50	50	145	2,85	253	196	76	17
10	50	50	145	2,85	275	149	58	12,3
10	50	50	145	2,85	290	112	42	4,7
10	50	50	145	2,34	251	113	46	21,4
10	50	50	143	1,98	246	65	27	18,2
10	50	35	134	2,88	251	199	77	18,7
10	50	35	134	2,34	275	104	32	5,9
10	50	35	134	1,98	236	137	41	38
10	50	35	134	1,98	248	51	26	16,2
10	50	25	122	2,34	236	167	55	26

Ejemplo 2

Variando el índice molar de benceno/olefina de fase líquida de puede influenciar la cantidad de productos de depósito menos deseables que se crearán para un catalizador ácido sólido dado. Estos productos de depósito pueden ser benceno di-alquilatado o poli-alquilatado, dímeros y polímeros de olefina así como también di-fenil alcanos. La cantidad de los productos de depósito creados es dependiente de alguna manera de la naturaleza del catalizador ácido sólido, pero puede ser significativamente influenciada por el índice molar de

benceno/olefina de fase líquida en la zona reactiva del catalizador, como se demostró en el ejemplo 1. El sistema de alquilación de la columna de destilación reactiva de la presente invención puede generar un amplio rango de índices molares de benceno/olefina de fase líquida. Esto se puede ver en la tabla 3, que muestra como el índice molar/olefina de fase líquida disminuye, la cantidad de depósito se incrementa. Esto es mostrado como el índice de disminución del rendimiento del producto alquilado dividido por el rendimiento de los depósitos. Esta misma tendencia se observa para dos catalizadores diferentes y a dos diferentes temperaturas de reacción. El CBV-20A es una mordenita comercial ácida y el TOSOH 330 es una Y-zeolita ácida. Ambos catalizadores fueron picador y tamizados a un tamaño de malla 16 x 40 para carga en los elementos de empaque de destilación catalítica estructurada KATAMAX. La cantidad de CBV-20A cargada en los elementos 54 KATAMAX fue de 1721,26 g. La cantidad del catalizador TOSOX 330 Y cargada en un número igual de elementos fue 1379,27 g. La alimentación de parafina/olefina A de la tabla 1 se utilizó en la investigación del CBV-20A y la alimentación de parafina/olefina B se utilizó para la zeolita Y TOSOH.

Tabla 3

Catali-zador	Presión de columna (Puig)	Temperatura de la zona de reacción del catali-zador (C)	Índice de parafina y olefina (g/min)	Índice de benceno (g/min)	Índice de reflujo de benceno (g/min)	Índice molar de benceno / olefina de fase líquida	Conv olefina (%)	2-fenilalqui-lato (%)	Alqui-lato line-al (%)	Índice de alqui-lato de producto/peso de depósito
CBV-20A	35	134	49,4	14,7	146,7	56	90	75,5	89,5	78,5
CBV-20A	35	136	49,1	29,8	215,3	116,5	89,1	77,5	91,4	132,24
Tosoh 330-Y	35	135	49,8	9,9	199	77,5	98	21,1	91,4	83
Tosoh 330-Y	35	135	49,9	9,8	104,5	32	98,6	21,4	90,5	46,5
Tosoh 330-Y	50	144	49,2	9,9	196	76,3	98,3	21,5	91,4	68
Tosoh 330-Y	50	145	50	9,9	148,9	58,3	98,5	21,7	91,0	68
Tosoh 330-Y	50	146	49,7	9,9	111,8	42	98,2	22,2	88,8	45
Tosoh 330-Y	50	150	99,7	9,8	150,8	22,9	100	21,5	88,0	29,5
Tosoh 330-Y	35	129	49,8	9,9	137,3	28,5	100	20,9	89,5	33

Las modificaciones de los aparatos, procedimientos y condiciones descritas aquí que aun son modalidad del concepto de las mejoras descritas deben sugerir fácilmente por si mismas para aquellos expertos en la técnica, y están destinadas a estar comprendidas dentro del espíritu de la invención actualmente descrito aquí así como también el alcance de las reivindicaciones finales.

Reivindicaciones

1. Un proceso para la preparación continua de compuestos aromáticos mono-alquilados en una columna de destilación reactiva que incluye una zona reactiva, una primer zona de rectificación en la parte superior de la columna de destilación y una segunda zona de rectificación debajo de dicha zona reactiva y además contiene un catalizador de alquilación ácido sólido aportado en la zona reactiva, dicho proceso comprende:

Redac.

- A. Introducir en la columna de destilación, en un punto justo por encima de la zona de catalizador por debajo de dicha primer zona de rectificación al menos una porción de una materia prima de olefina seleccionada del grupo que consiste de olefinas C_6-C_{18} y una mezcla de olefinas/parafina C_6-C_{18} ;

¿reacción?

?

reacción

- B. Introducir en la columna de destilación, en un punto por debajo de la zona de catalizador pero por encima de dicha segunda zona de rectificación, una cantidad de hidrocarburo aromático que tiene desde aproximadamente 6

¿reacción?

hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, de tal forma que el hidrocarburo aromático fluye hacia arriba y entra en contacto con la materia prima de olefina en la fase líquida en la medida en que esta desciende y fluye a través de la zona de catalizador, dicha segunda zona de rectificación incluye un rehervidor;

- C. Mantener una presión interna en la zona reactiva y la combinación de materia prima de olefina de hidrocarburo aromático en reflujo en dicho reebulidor de tal forma que la temperatura en el rehervidor permanece por debajo de aproximadamente 265° C, y en donde el índice molar del hidrocarburo aromático a la olefina en la fase líquida esta entre aproximadamente 20/1 a aproximadamente 100/1.

rehervidor

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el líquido ^{¿contenido en?} rehervidor contiene al menos 2% de peso de hidrocarburo aromático.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde la presión en la zona reactiva es substancialmente de reacción

→ Unidades SI
 constante y por encima de aproximadamente 1
 atmósfera.

4. El proceso de la reivindicación 1, en donde la presión de la columna, medida por debajo de la zona reactiva, están entre aproximadamente 20 y aproximadamente 200 psig.

- Unidades SI
 5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el índice molar del hidrocarburo aromático a la olefina en la fase líquida esta entre aproximadamente 30/1 a aproximadamente 80/1.

6. El proceso de la reivindicación 1, en donde la introducción del hidrocarburo aromático en la columna de destilación se mantiene a un índice de alimentación que esta entre aproximadamente 1/6 a aproximadamente 1/2 el índice de alimentación de la olefina en la columna de destilación.

7. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo aromático contiene desde aproximadamente 6 a 20 átomos de carbono.

→ velocidad de ?

8. El proceso de la reivindicación 1, en donde una porción de la materia prima de olefina se inyecta entro la zona del catalizador.

¿dentro?

9. Un proceso para la preparación continua de compuestos aromáticos alquilatados que comprende:

?

Introducir al menos una porción de una materia prima que contiene olefina en un punto entre una zona de catalizador intermedia y una zona de rectificación superior;

#

Introducir un compuesto aromático que tiene desde 6 a 30 átomos de carbono en un punto entre dicha zona de catalizador y una zona de rectificación inferior;

#

Refluir dicho compuesto aromático hacia arriba a través de dicha zona de catalizador para reaccionar, en la fase líquida, con la materia prima de olefina descendiente en dicha zona de catalizador para producir compuestos aromáticos alquilatados, la presión interna en dicha zona de catalizador estando por encima de aproximadamente 1 atmósfera;

Recircular

alquilados

Recircular
Separar dicho compuesto aromático de dicha materia prima de olefina y los compuestos aromáticos alquilatados en dicha zona de rectificación inferior;

Refluir y separar dicho compuesto aromático en dicha zona de rectificación superior; y

Recuperar una mezcla de producto aromático alquilatado que comprende materia prima de compuestos aromáticos alquilatados y subproductos como una corriente de fondo proveniente de dicha zona de rectificación inferior.

10. El proceso de la reivindicación 9, en donde dicha materia prima que contiene olefina comprende olefinas C_6-C_{18} .

11. El proceso de la reivindicación 9, en donde dicha materia prima contiene olefina comprende una mezcla de olefina/parafina C_6-C_{18} .

12. El proceso de la reivindicación 8, en donde dicha zona de rectificación inferior incluye un rehervidor.

13. El proceso de la reivindicación 9, en donde dicha corriente de fondo es recuperada de dicho rehervidor.

14. El proceso de la reivindicación 13, en donde la temperatura de dicho rehervidor se estabiliza por debajo de una temperatura en donde ocurre la degradación térmica de dichos compuestos aromáticos alquilatado aromático.

15. El proceso de la reivindicación 9, en donde dicha zona de catalizador contiene incatalizador ácido sólido soportado.

16. El proceso de la reivindicación 9, en donde la presión, medida por debajo de la zona de catalizador esta entre aproximadamente 20 y aproximadamente 200 psig.

→ unidades

17. El proceso de la reivindicación 9, en donde el índice molar del compuesto aromático a olefina en dicha fase líquida esta entre aproximadamente 20/1 a aproximadamente 100/1.

relación

18. El proceso de la reivindicación 9, en donde la introducción de dicho compuesto aromático se mantiene a un índice de alimentación que esta entre aproximadamente 1/6 a aproximadamente 1/2 el índice de alimentación de la olefina presente en la materia prima de olefina.

Una velocidad

Velocidad.

Título: PROCESO REACTIVO DE DESTILACIÓN PARA LA
ALQUILACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

RESUMEN

Un proceso unificado para la destilación reactiva bajo presión para la alquilación de hidrocarburos aromáticos ligeros tales como benceno y cumeno con olefinas C_6-C_{18} utilizando un catalizador de alquilación ácido sólido soportado en la zona de reflujo de la columna de destilación (columna 2). El proceso es continuo, utilizando una configuración de destilación reactiva de tal forma que al menos una porción de la olefina (7) se inyecta por debajo de la zona de rectificación en la parte superior de la columna. El hidrocarburo aromático (17) es inyectado continuamente a un índice α por encima de la zona de rectificación (H) en la base de la columna y por encima del rehervidor (40). La reacción de alquilación tiene lugar primariamente en la fase líquida en el catalizador ácido sólido y se caracteriza porque el índice molar es ajustable asta aproximadamente 100/1, a través del ajuste de la presión de operación de la columna interna, el índice de reflujo del benceno, la

cantidad de benceno removida del condensador de reflujo para almacenar o del rehervidor con la columna de destilación operada en o cerca al reflujo de hidrocarburo aromático total. Los inesperadamente altos índices molares de hidrocarburo aromático de fase líquida a olefina logrados en la columna de destilación reactiva incrementan la selectividad a los aromáticos monoalquilados y ayuda a estabilizar el tiempo de vida del catalizador.

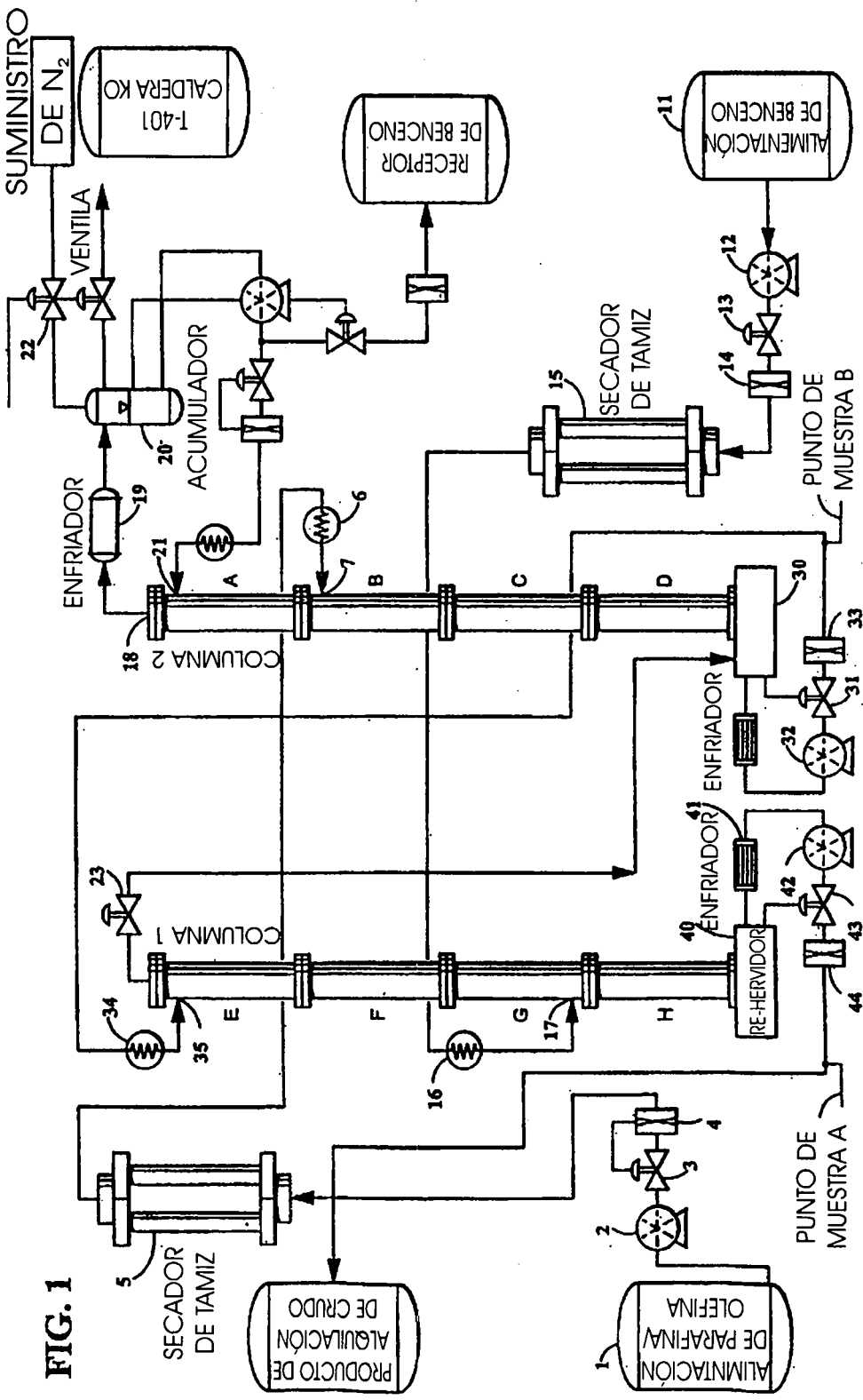
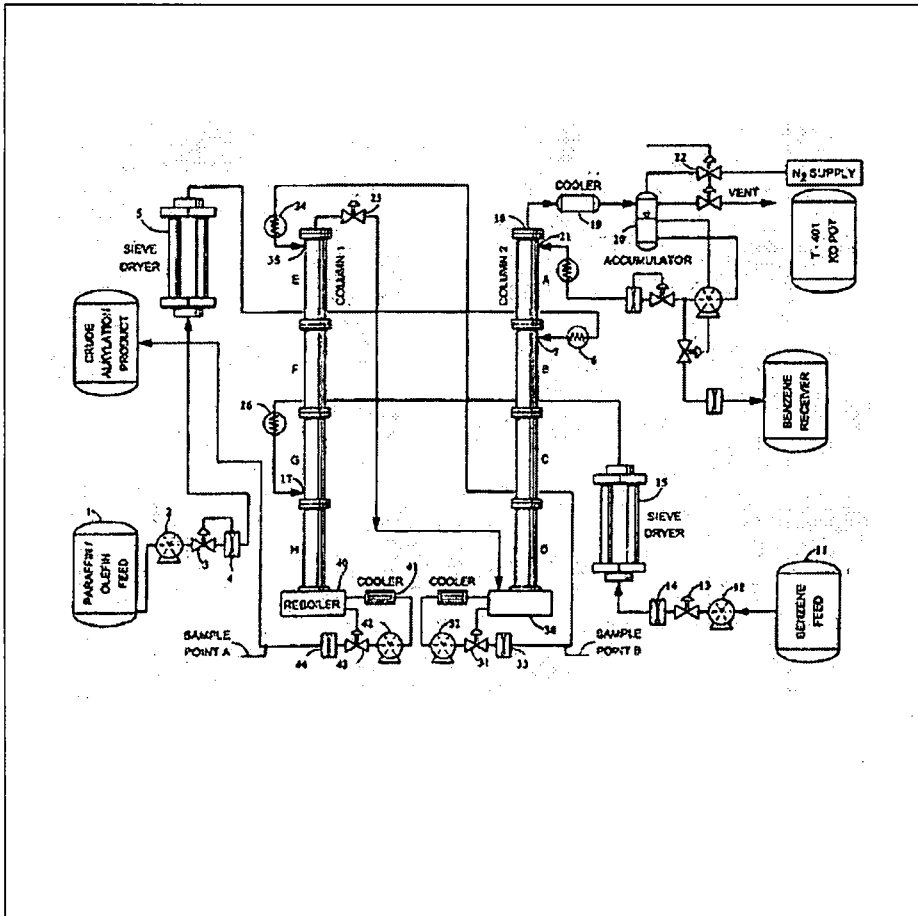


FIG. 1

TITULO: UN PROCESO REACTIVO DE DESTILACIÓN PARA LA ALQUILACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS.

ARTE 12 x 12



68
68

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 04006983 00000000 Folios: 67
Fecha (AMD): 2004-09-03 18:13:15
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ☒	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()

COMPLETA ☒ INCOMPLETA ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

- | | | |
|--|-----|-----|
| - Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial | () | () |
| - Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. | () | () |
| - Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño. | () | () |
| - Comprobante de pago de las tasas establecidas | () | () |

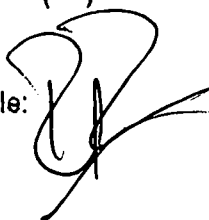
COMPLETA () INCOMPLETA ()

ESQUEMA DE TRAZADO ()

- | | | |
|--|-----|-----|
| - Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado. | () | () |
| - Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud. | () | () |
| - Representación gráfica del esquema de trazado | () | () |
| - Comprobante de pago de las tasas establecidas. | () | () |

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma Responsable:



Fecha: