



No. 04-086983- -00006-0000

Fecha: 2007-07-17 17:10:12 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTE VII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 38

Señora

Alix Carmenza Céspedes de Vergel

Jefe de División de Nuevas Creaciones

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E. _____ S. _____ D. _____

Referencia: Expediente No. 04.086.983

Solicitud de Patente de Invención titulada: "Un proceso reactivo de destilación para la alquilación de hidrocarburos"

Solicitante: Sasol North America, Inc.

RESPUESTA AL AUTO NOTIFICADO POR FIJACIÓN EN LISTA NO. 70

DEL 2 DE MARZO DE 2007, OFICIO NO. 2826 (EXAMEN DE FONDO)

ÁLVARO CORREA ORDÓÑEZ, mayor de edad y vecino de Bogotá D.C., identificado tal como aparece al pie de mi firma, en mi carácter de apoderado de la sociedad en referencia, doy respuesta al auto emanado por ese Despacho dentro del término de prórroga solicitado en mi memorial 04.086.983-00005-0000 de fecha 30 de mayo de 2007:

1. Objeciones del Examinador

1.1 Claridad de la solicitud

El examinador plantea que la solicitud adolece de varios errores de traducción. Para este efecto se revisó la totalidad del documento y se hicieron los ajustes que se consideraron adecuados y pertinentes.

En cuanto a la expresión “refluir” que su Despacho considera incorrecta, luego de una cuidadosa revisión bibliográfica se encontró que es completamente correcta y por lo tanto no se atiende la sugerencia. Para mayor ilustración favor consultar las siguientes fuentes:

1. Diccionario de Ingeniería Química, Química Industrial y materias afines, Ed. McGraw Hill.
2. Glosario de la Industria Petrolera, cuarta edición; Ed Pennwell.
3. Vocabulario científico y técnico; Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Ed.
4. Diccionario Enciclopédico de Ciencia y Tecnología; Ed. Prentice Hall Hispanoamericana.
5. Diccionario de la lengua Española, Real Academia Española, Vigésimasegunda edición.
6. Diccionario de Uso del Español. María Moliner, Ed Gredos.-

De la expresión “columna de destilación reactiva” su Despacho dice: “La destilación es un proceso eminentemente físico, y por ende no conlleva reacciones químicas”. Y dice, además que no se puede hablar de “destilador de reacción” y que tampoco existen “procesos reactivos de destilación”. A este respecto me permito informar que dicha última expresión se modificó por la de “procesos de destilación reactiva”. La expresión “destilador de reacción” no se encontró. Sin embargo, para dejar más en claro su observación arriba enunciada me permito explicar que esta no es una destilación simple sino una destilación reactiva. A este efecto me permito mencionar la definición dada por M.A. Llano, C.A. Ruiz y C.A. Coronilla del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de la Rioja en España en su artículo “Modelación matemática de columnas de destilación reactiva” donde dicen; “La destilación reactiva es una operación unitaria en la cual se lleva a cabo de manera simultánea **una reacción química** y una separación líquido-vapor dentro de un equipo de destilación fraccionada” (<http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=787549>).

En cuanto a la objeción a la palabra “Katamax” dicha palabra se ha eliminado de la solicitud. Las otras referencias en la especificación como las del tipo de catalizador son la identificación del catalizador mismo y no tienen un nombre químico. La expresión “zona de catalizador” se ha modificado, de acuerdo con su solicitud por “zona de reacción”.

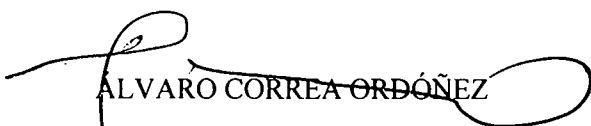
En cuanto a las unidades si bien estas se han modificado, por ser esta una solicitud PCT, la solicitud de modificación de las unidades resulta una solicitud formal no contemplada en el tratado que como bien se sabe regula todas las formalidades. El artículo 27.1. del Tratado establece que: "Ninguna legislación nacional podrá exigir que la solicitud internacional cumpla, en cuanto a su forma o contenido, con requisitos diferentes de los previstos en el presente Tratado y su Reglamento o con requisitos adicionales".

La expresión "aproximadamente" se ha eliminado.

De acuerdo con todo lo anterior se anexa nuevo texto completo de la solicitud junto con un nuevo capítulo reivindicatorio y la correspondiente tasa por modificación voluntaria. El nuevo capítulo reivindicatorio sólo contiene una reivindicación independiente y por lo tanto de esta manera se considera solucionada su observación en cuanto a la unidad de invención.

En virtud de lo anterior, solicito que se acepten las razones expuestas en el presente documento y en consecuencia, se otorgue el privilegio de patente de invención para el invento que se tramita en este expediente.

Atentamente,


ALVARO CORREA ORDÓÑEZ
C.C.No.79.143.366 de Usaquén
T.P.20.281

Anexos: Capítulo descriptivo modificado
 Capítulo reivindicatorio modificado
 Formulario de modificación
 Recibo

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

1 SOLICITUD DE

☐ Corrección de Error Material ☒ Modificación de una solicitud

2 SOLICITANTE

Nombre: SASOL NORTH AMERICA, INC.

Dirección: 900 Threadneedle, Suite 100, Houston, Texas 77079,
Estados Unidos de América

Nacionalidad o Domicilio: Estadounidense

Lugar de Constitución: Houston, Texas, Estados Unidos

Teléfono:

Fax:

E-Mail

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número Cual

3 REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: ALVARO CORREA ORDÓÑEZ

Dirección: Avenida 82 No.10-62 Piso 6o.

Teléfono: 634 1500

Fax: 376 2211

E-Mail: patents.bogota@bakernet.com

IDENTIFICACION

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número 79.143.366 TP 20.281

4 Numero de expediente

04.086.983

5 Descripción de la corrección o modificación solicitada

El solicitante presenta nueva descripción y nuevo capítulo

reivindicatorio

6 Comprobante de Pago No. 07-39323

Fecha 16-MAY-07

7 Anexos

☒ Comprobante de pago de la tasa.

☐ Poderes, si fuere el caso.

☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.

8

NOMBRE ALVARO CORREA ORDÓÑEZ

FIRMA

C.C. 79.143.366

T.P. 20.281

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

1481
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04/086983- -00006-0000

Fecha: 2007-07-17 17:10:12 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTE Y II Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTA REQUE Folios: 38

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 39,323
FECHA : MAYO 16 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
RAISBECK LARA RODRIGUEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55091064	16/05/2007	59,800,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	12 MARCAS Y LEMAS COMERCIALES
			TOTAL : \$ 99,000.00

SON: NOVENTA Y NUEVE MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

UN PROCESO DE DESTILACIÓN REACTIVA 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 de destilación reactiva, continuo, presurizado, que emplea un sistema de catalizador sólido para alquilación.

Antecedentes de la Invención

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

00007

tensoactivos adecuados para el uso en la elaboración de detergentes.

Las reacciones químicas que involucran la alquilación de aromáticos con olefinas se han estudiado 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, se ha enseñado el uso de catalizadores de Friedel Crafts, especialmente cloruro de aluminio y ciertas zeolitas naturales y tamices sintéticos comerciales, como catalizadores de alquilación.

Comercialmente, la alquilación de aromáticos frecuentemente se lleva a cabo en procesos de destilación reactiva asociados con la reformulación de la gasolina. Sin embargo, subsisten problemas asociados con los procesos comerciales de alquilación. Estos incluyen bajos rendimientos de los productos alquilados deseados, una tendencia a producir aromáticos polisustituídos, y "coquización" del catalizador, esto es, el aumento de depósitos carbonáceos y orgánicos pesados sobre la superficie del catalizador, con la disminución resultante

00003

de la efectividad del catalizador y la necesidad de parar el proceso para regeneración. La mayoría de estos problemas se relacionan directamente con la naturaleza exotérmica de la reacción, la cual tiene tendencia a ser difícil de controlar. Como resultado parecen haber un límite para la cantidad de hidrocarburo aromático que se puede introducir de manera práctica en el sistema, aun cuando coalimentados con la introducción de olefina. La mayor parte 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 los procesos de alquilación ácida con catalizador sólido de lecho fijo utilizar relaciones molares por encima de 30/1. La capacidad para ajustar esta relación molar de 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 monoalquilado opuesto al producto di-alquilado, que se conoce por originar una desactivación más rápida de los catalizadores ácidos sólidos. Minimizar la cantidad de producto poli-alquilado utilizando unas relaciones molares mucho mayores de hidrocarburo aromático a olefina en la zona de

nnnnn

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

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

Resumen de la Invención

Esta invención suministra una solución a uno o más de los problemas descritos anteriormente. Más particularmente, la invención suministra un proceso y un sistema útil en la preparación de compuestos aromáticos monoalquilados mediante la reacción catalizada con ácido sólido de compuestos de hidrocarburos aromáticos con olefinas, particularmente olefinas de cadena recta de bajo peso molecular.

En un aspecto, la invención es un sistema que comprende una columna de destilación reactiva que incluye una zona de reacción, 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 de reacción y que contiene adicionalmente un catalizador ácido sólido para alquilación soportado en la zona de reacción. Ubicado por debajo y en comunicación con la zona de reacción a través de la segunda zona de rectificación se encuentra un rehervidor y medios para retirar el compuesto aromático alquilado del rehervidor. Los inyectores adecuadamente ubicados permiten la introducción controlada de hidrocarburos aromáticos y corrientes de alimentación de olefina en la zona de reacción 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 continuo de destilación reactiva que comprende introducir en una zona de reacción, en un punto en la columna de destilación justo por encima de la zona de reacción y por debajo de una primera zona de rectificación, al menos una porción de materia prima que contiene olefina e introducir una cantidad de hidrocarburos aromáticos en la zona de reacción, en un punto por debajo de la zona de reacción pero por encima de una segunda zona de rectificación donde esta se puede refluir hacia la zona

de reacción 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 de reacción, 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 continuo de destilación reactivo de la invención como dos columnas separadas y conectadas que se comportan como un único sistema.

Descripción Detallada de las Modalidades Preferidas

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

00012

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

Las olefinas preferidas útiles en esta invención incluyen aquellas olefinas monoinsaturadas de cadena recta y/o monometilo ramificadas que tiene de 6 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferiblemente desde aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono y, más 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 derivan de un proceso comercial de deshidrogenación de parafina.

Las condiciones del proceso de destilación reactivo objeto requieren que la presión interna en la zona de reacción se mantenga substancialmente constante y por encima de aproximadamente 101,5 kPa, preferiblemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 1381,3 kPa. Además, la combinación de hidrocarburo aromático, olefina sin reaccionar, aromáticos alquilatados y otros subproductos, en el rehervidor, se mantienen en o cerca de 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

aproximadamente 265° C., y la relación molar del hidrocarburo aromático a la olefina en la fase líquida está entre aproximadamente 20/1 a aproximadamente 100/1, preferiblemente entre aproximadamente 30/1 a aproximadamente 80/1. Bajo estas condiciones, el líquido del rehervidor se debe mantener preferiblemente para contener al menos 2% en peso de hidrocarburo aromático y la introducción del hidrocarburo aromático en la columna de destilación se mantiene en una relación de alimentación que está entre aproximadamente 1/6 a aproximadamente 1/2 del relación de alimentación de la olefina en la columna de destilación.

La invención involucra un proceso continuo que utiliza una configuración de destilación reactiva tal como se describe 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 de reacción. 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

157

punto por debajo de la zona de reacción de catalizador sólido y por encima de la segunda rectificación que evita que el producto alquilado tienda a reentrar a la zona de reacción. La segunda zona de rectificación está en comunicación con y por encima de un rehervidor. La segunda zona de rectificación asegura que el hidrocarburo aromático se pueda separar del producto alquilado, parafina y olefina sin reaccionar que desciende desde la zona de reacción en su camino al rehervidor.

La reacción de alquilación se realiza principalmente en la fase líquida en la zona de reacción de la columna de destilación que incorpora un catalizador sólido. 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 mencionadas y cloruro de aluminio

impregnado en alúmina, arcillas y sílica-alúmina. El catalizador se puede mantener en su lugar al soportarlo sobre empaque estructurado 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.

Es un aspecto importante de la presente invención mantener la relación molar del hidrocarburo aromático a la olefina en la fase líquida de la zona de reacción a niveles significativamente mayores de la cantidad estequiométrica. La relación 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, la relación de reflujo de hidrocarburo aromático, el ingreso de energía dentro del rehervidor, la cantidad de hidrocarburo aromático separada en la rectificación, la cantidad de hidrocarburo aromático alquilado removido, y el flujo de entrada del hidrocarburo aromático.

El ajuste de la relación de reflujo del hidrocarburo aromático con la relación relativamente baja de

introducción de nuevos hidrocarburos aromáticos en la columna tenderá a incrementar la composición de hidrocarburo aromático que refluye en la zona de reacción. Junto con el flujo de contracorriente de la olefina en fase líquida, generar y mantener las relaciones molares mayores de hidrocarburo aromático a la olefina en la zona de reacción ha demostrado que tiene varias ventajas inesperadas:

Primero, las relaciones molares mayores de compuesto aromático a olefina tienden a permitir una zona de reacción mayor con más 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 olefina/parafina. Aunque esto puede ser hecho en el sistema de la presente invención, es menos crítico.

Segundo, la mayor entrada de energía al rehervidor con el fin de producir las relaciones 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. Las altas relaciones de reflujo de hidrocarburo aromático con entrada de energía constante tenderán a disminuir la temperatura del rehervidor en la medida en que ellas forcen más hidrocarburo aromático hacia del rehervidor. Elevando la presión interna dentro de la columna se puede lograr entonces temperaturas mayores de reacción de catalizador, incrementando de esta manera el rendimiento, sin el riesgo de exceder la temperatura de degradación térmica en el rehervidor.

Tercero, las mayores relaciones 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 monosustituida, opuesta a la poli-alquilación que se conoce por envenenar la mayoría de los catalizadores ácidos sólidos para alquilación requerirá menos frecuente regeneración de catalizador.

00018

Descripción el Aparato, Procedimientos y Condiciones:

En los ejemplos establecidos 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 comportarse como una columna de destilación reactiva simple. El control de la diferencia de presiones permite el 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 manejado mediante una bomba y el control de flujo desde la base de la columna 2.

Los catalizadores empleados fueron zeolitas ácidas sólidas, de mordenita ácida y Y. El catalizador es granulado con un tamaño de malla U. S. 16 x 40, secado a una temperatura apropiada para activarlo, y cargado en elementos de empaque estructurado catalíticos. Cada elemento de empaque tiene un diámetro exterior de 5,1 cm y una longitud de 14 cm. La masa del catalizador cargado en la columna dependerá de su densidad. Sin embargo, en

00019

razón a que los elementos tienen todos el mismo volumen de catalizador interno ($50,8 \text{ cm}^3$ cada uno), el catalizador fue igualmente distribuido en la zona de reacción de la columna al utilizar 9 elementos 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 se bombea desde un tanque de almacenamiento 1 utilizando la bomba 2. El flujo se controla mediante una válvula de control 3 y el flujo de masa se monitorea 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 la 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 está exactamente por encima de los elementos del catalizador en la sección B, que están exactamente por debajo de la sección A, la zona de rectificación que separa y refluje 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 de reacción y en cualquier evento por encima del punto en el cual se inyecta el benceno. Esto es particularmente ventajoso cuando la materia prima de olefina es esencialmente olefina pura.

El hidrocarburo aromático se bombea 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 se pasa a través de un secador de tamiz molecular 15 y se calienta 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 del rehervidor. Este es el punto de inyección primario y configura el flujo de contracorriente del hidrocarburo aromático con la olefina

00021

que desciende 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 de reacción y continúa hacia 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 del hidrocarburo aromático. El hidrocarburo aromático se mantiene en la fase de vapor mediante calentamiento. Si es necesario, y fluye entre la columna 1 y la columna 2 utilizando una diferencia de presiones, usualmente no más de aproximadamente 13,8 kPa, y se controla por la válvula de control 23.

Parafina, olefina sin reaccionar, producto alquilado crudo de hidrocarburos aromáticos en fase de equilibrio se remueven después de pasar a través de la sección D a un acumulador 30. Desde allí, el líquido

acumulado se bombea a la parte superior de la sección E, 35, donde este continúa pasando a través de la zona de reacción. Se debe tener cuidado de asegurarse que el líquido proveniente de la sección D se regresa 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 sin reaccionar si están presentes, se remueven a través del rehervidor 40 en el control de nivel y se bombean 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 todas 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 estructurado, 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 reacción, relaciones variable de reflujo de benceno, e ingreso variable de energía al rehervidor. Relaciones molares muy altas de benceno/olefina (entre aproximadamente 30 y aproximadamente 80) en la zona de reacción del catalizador se lograron al ajustar las relaciones 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.

Las relaciones de reflujo mayores y las relaciones molares incrementadas de benceno/olefina también

incrementaron el rango utilizable de temperatura de alquilación del catalizador en la zona de reacción desde 80° C a presión atmosférica hasta 165° C a 621,6 kPa. La capacidad de ajustar la relación molar de benceno/olefina en la zona de reacción le imparte una flexibilidad significativa e inesperada para ajustar las condiciones de operación a la mejor adecuación del catalizador ácido sólido para alquilación que está siendo empleado.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la flexibilidad del proceso en términos del rango para la relación molar entre el 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 más olefina inyectada por encima del catalizador, ajustada con relaciones variable de reflujo de benceno e ingreso variable de energía al rehervidor. El punto de inyección de la parafina/olefina está en la parte superior de la sección B justo por encima de la

00025

zona de reacción como se describió en la figura 1, en 7. El benceno se inyecta por debajo de la zona de reacción (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 de reacción. La entrada de energía en el rehervidor proviene de un calentador eléctrico "stab-in". Los kilovatios mayores indican mayor energía requerida para incrementar la relación de reflujo. La temperatura del rehervidor fue medida en una termocupla "stab-in" ubicada en el líquido del rehervidor. A una presión de columna de 345,3 kPa y una entrada de energía constante de 2,85 kilovatios, la relación de reflujo se disminuye desde 196 g/min a 112 g/min. La temperatura de rehervidor se eleva rápidamente y excede la temperatura de los 265° C para el inicio de la degradación térmica. La relación 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 la relación 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 243,7 kPa donde la entrada de energía del rehervidor necesita ser reducida a 1,98

kilovatios aunque manteniendo aún una relación molar de benceno/olefina de fase líquida de 41/1 en la zona de reacción.

Este experimento indica que la relación molar de benceno/olefina se puede ajustar desde 27/1 a 76/1 a una presión de columna de 345,3 kPa y una temperatura de reacción uniforme de 142-145 grados C y similarmente a 241,7 kPa 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 518 kPa, aún a una relación de reflujo total de 209 g/min, la temperatura del rehervidor excede la temperatura de degradación térmica del producto alquilado. La entrada de energía necesita ser reducida, lo cual inicia por limitar la relación molar de benceno/olefina de fase líquida en la columna. A 518 kPa, la temperatura del rehervidor puede ser regresada a un rango aceptable cuando la relación molar de benceno/olefina de la columna se reduce. Incrementando la temperatura de reacción en la zona de reacción por encima de 160 grados C se requerirá incremento adicional en la presión de columna y se reduce adicionalmente la relación molar de benceno/olefina de fase líquida máxima lograble. Disminuyendo la presión de operación se

00027

incrementará adicionalmente la temperatura en la zona de reacción, pero el rango completo de las relaciones molares de benceno/olefina de fase líquida permanece posible en razón a que no hay riesgo de exceder la temperatura de degradación térmica. Por ejemplo, a 172,7 kPa a una entrada de energía del rehervidor relativamente alta de 2,34 kilovatios, se logra una relación 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
PM prom (g/mol)	163,6	162,9
Bromo No. (Cg/g)	10,8	10,4

Tabla 2

Relación de inyección de benceno inferior g/min	Relación de inyección de parafina más olefina g/min	Presión de columna (kPa)	Temperatura promedio del catalizador (C)	Entrada de energía del rehervidor (KW)	Temperatura del rehervidor (C)	Relación de inyección de benceno de reflujo g/min	Relación molar de benceno olefina de fase líquida	Benceno en rehervidor Peso %
10	50	518	157	2,88	306	209	63	3,9
20	50	518	157	2,24	262	115	23	19,2
10	50	345,3	145	2,85	253	196	76	17
10	50	345,3	145	2,85	275	149	58	12,3
10	50	345,3	145	2,85	290	112	42	4,7
10	50	345,3	145	2,34	251	113	46	21,4
10	50	345,3	143	1,98	246	65	27	18,2
10	50	241,7	134	2,88	251	199	77	18,7
10	50	241,7	134	2,34	275	104	32	5,9
10	50	241,7	134	1,98	236	137	41	38
10	50	241,7	134	1,98	248	51	26	16,2
10	50	172,7	122	2,34	236	167	55	26

Ejemplo 2

Variando la relación molar de benceno/olefina de fase líquida se 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-alquilado o poli-alquilado, 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 la relación molar de benceno/olefina de fase líquida en la zona de reacción 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 relaciones molares de benceno/olefina de fase líquida. Esto se puede ver en la tabla 3, que muestra cómo la relación molar/olefina de fase líquida disminuye, la cantidad de depósito se incrementa. Esto se muestra como la relación 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 picados y tamizados a un tamaño de malla 16 x 40 para carga en los elementos de empaque de destilación catalítica estructurada. La cantidad de CBV-20A cargada en los 54 elementos 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

Catalizador	Presión de columna (kPa)	Temperatura de la zona de reacción del catalizador (C)	Relación de parafina y olefina (g/min)	Relación de benceno (g/min)	Relación de reflujo de benceno (g/min)	Relación molar de benceno / olefina de fase líquida	Conv olefina (%)	2-fenilalquilato (%)	Alquilato lineal (%)	Índice de alquilato de producto/ peso de depósito
CBV-20A	241,7	134	49,4	14,7	146,7	56	90	75,5	89,5	78,5
CBV-20A	241,7	136	49,1	29,8	215,3	116,5	89,1	77,5	91,4	132,24
Tosoh 330-Y	241,7	135	49,8	9,9	199	77,5	98	21,1	91,4	83
Tosoh 330-Y	241,7	135	49,9	9,8	104,5	32	98,6	21,4	90,5	46,5
Tosoh 330-Y	345,3	144	49,2	9,9	196	76,3	98,3	21,5	91,4	68
Tosoh 330-Y	345,3	145	50	9,9	148,9	58,3	98,5	21,7	91,0	68
Tosoh 330-Y	345,3	146	49,7	9,9	111,8	42	98,2	22,2	88,8	45
Tosoh 330-Y	345,3	150	99,7	9,8	150,8	22,9	100	21,5	88,0	29,5
Tosoh 330-Y	241,7	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 aún son modalidad del concepto de las mejoras descritas deben ser sugeridas fácilmente por si mismas para aquellos expertos en la técnica, y pretenden 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 monoalquilados en una columna de destilación reactiva que incluye una zona de rectificación superior, una zona de rectificación inferior y una zona de reacción entre dichas zonas de rectificación superior e inferior y que contiene, además, un catalizador de alquilación en la zona de reacción, dicho proceso comprende:
 - A. Introducir en la columna de destilación, por encima de la zona de reacción y por debajo de dicha zona de rectificación superior al menos una porción de una materia prima que contiene olefina;
 - B. Introducir en la columna de destilación por debajo de la zona de reacción pero por encima de dicha zona de rectificación inferior, una cantidad de hidrocarburo aromático que tiene desde 6 hasta 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 descende y fluye a través de la zona de reacción, dicha segunda zona de rectificación incluye un rehervidor;

- C. Mantener una presión interna en la zona de reacción y la combinación de materia prima de olefina e hidrocarburo aromático en reflujo en dicho rehervidor de tal forma que la temperatura en el rehervidor permanece por debajo de aproximadamente 265° C, y en donde la relación molar del hidrocarburo aromático a la olefina en la fase líquida está entre 20/1 a 100/1.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el líquido del rehervidor contiene al menos 2% en peso de hidrocarburo aromático.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde la presión en la zona de reacción es sustancialmente constante y por encima de 101,5 kPa.

4. El proceso de la reivindicación 1, en donde la presión de la columna. Medida por debajo de la zona de reacción esta entre 138,1 y 1381,26 kPa
5. El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación molar del hidrocarburo aromático a la olefina en la fase líquida está entre 30/1 a 80/1.
6. El proceso de la reivindicación 1, en donde la introducción del hidrocarburo aromático en la columna de destilación se mantiene a una relación de alimentación que está entre 1/6 a 1/2 de la relación de alimentación de la olefina en la columna de destilación.
7. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho hidrocarburo aromático contiene desde 6 a 20 átomos de carbono.
8. El proceso de la reivindicación 1, en donde una porción de la materia prima de olefina se inyecta hacia la zona de reacción.

9. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicha materia prima que contiene olefina se selecciona del grupo que consiste de olefinas C_6-C_{18} y la mezcla de olefinas/parafinas C_6-C_{18} .
10. El proceso de la reivindicación 1, que comprende refluir dichos compuestos aromáticos hacia arriba a través de dicha zona de reacción.
11. El proceso de la reivindicación 1, que comprende separar los componentes aromáticos de la materia prima de olefina y los compuestos aromáticos alquilatados en donde dicha zona de rectificación inferior.
12. El proceso de la reivindicación 1, que comprende refluir y separar los compuestos aromáticos en dicha zona de recuperación superior.
13. El proceso de la reivindicación 1, que comprende recuperar una mezcla de producto

aromático alquilado que comprende compuestos aromáticos alquilados, materia prima de olefina no reaccionada y subproductos como una corriente de fondo de dicha zona de rectificación inferior.

Título: UN PROCESO DE DESTILACIÓN REACTIVA 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 C₆-C₁₈ utilizando un catalizador ácido sólido para alquilación 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) se inyecta continuamente a una relación baja por encima de la zona de rectificación (H) en la base de la columna y por encima del rehervidor (40). La reacción de alquilación se realiza principalmente en la fase líquida sobre el catalizador ácido sólido y se caracteriza porque la relación molar se ajusta hasta aproximadamente 100/1, a través del ajuste de la presión de operación de la columna interna, la relación de reflujo del benceno, la cantidad de benceno removido del condensador de reflujo

para almacenar o desde el rehervidor con la columna de destilación operada en o cerca al reflujo total de hidrocarburo aromático. Las inesperadamente altas relaciones molares de hidrocarburo aromático a olefina en fase líquida logradas en la columna de destilación reactiva incrementan la selectividad a los aromáticos monoalquilados y ayuda a estabilizar el tiempo de vida del catalizador.



US006642425B2

182

(12) **United States Patent**
Winder et al.

(10) **Patent No.:** **US 6,642,425 B2**
(45) **Date of Patent:** **Nov. 4, 2003**

(54) **REACTIVE DISTILLATION PROCESS FOR
THE ALKYLATION OF AROMATIC
HYDROCARBONS**

(75) Inventors: **J. Barry Winder**, Austin, TX (US);
Donald L. Wharry, Austin, TX (US);
John R. Schell, Austin, TX (US);
Mary J. Brown, Cedar Park, TX (US);
Joy L. Murray, Austin, TX (US);
Richard C. Howe, Round Rock, TX
(US); **Wayne L. Sorensen**, Austin, TX
(US); **Daniel P. Szura**, Georgetown,
TX (US)

(73) Assignee: **Sasol North America Inc.**, Houston,
TX (US)

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this
patent is extended or adjusted under 35
U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **10/091,199**

(22) Filed: **Mar. 5, 2002**

(65) **Prior Publication Data**

US 2003/0171630 A1 Sep. 11, 2003

(51) Int. Cl.⁷ **C07C 15/067; C07C 2/64**

(52) U.S. Cl. **585/323; 585/446; 585/470;**
585/449; 585/450

(58) Field of Search **585/446, 470,**
585/449, 450, 323

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

5,019,669 A 5/1991 Adams et al. 585/446
5,082,990 A 1/1992 Hsieh et al. 585/467
5,113,031 A * 5/1992 Sy 585/467

5,258,560 A 11/1993 Marker 568/697
5,362,377 A * 11/1994 Marker 208/133
5,476,978 A * 12/1995 Smith et al. 585/323
5,770,782 A 6/1998 Knifton et al. 585/467
5,866,736 A * 2/1999 Chen 585/323
6,002,058 A * 12/1999 Hearn et al. 585/448
6,315,964 B1 11/2001 Knifton et al. 422/190

* cited by examiner

Primary Examiner—Walter D. Griffin

Assistant Examiner—Tam M. Nguyen

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Browning Bushman P.C.

(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. The process is continuous, using a reactive distillation configuration such that at least a portion of the olefin is injected below the benzene rectification zone at the top of the column. The aromatic hydrocarbon is injected continuously at a low rate above the rectification zone at the base of the column and above the reboiler. The alkylation reaction takes place primarily in the liquid phase on the solid acid catalyst and is characterized in that the molar ratio of aromatic hydrocarbon to olefin in the liquid phase may be adjusted. 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.

18 Claims, 1 Drawing Sheet

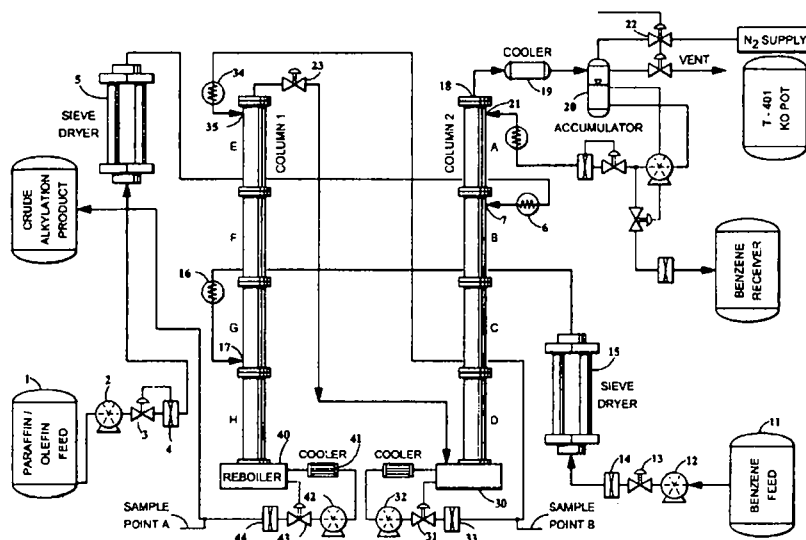


TABLE 3-continued

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
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 C_6 - C_{18} olefins and a C_6 - C_{18} 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.

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 hydrocarbon into the distillation column is maintained at a feed rate which is between about 1/3 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 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;

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 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

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 C_6 - C_{18} olefins.

11. The process of claim 10, wherein said olefin-containing feedstock comprises a C_6 - C_{18} olefin/paraffin mixture.

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

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.

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 to olefin in said liquid phase is between about 20/1 to about 100/1.

18. The process of claim 9, wherein the introduction of said aromatic compound is maintained at a feed rate which is between about 1/3 to about 1/2 the feed rate of the olefin present in the olefin feedstock.

* * * * *

United States Patent (19)

Sy

Patent Number: 5,600,049
Date of Patent: Feb. 4, 1997

PROCESS FOR DEPROPANIZING BENZENE

Inventor: Angel S. Kary, Tex.

Assignee: Chemical Research & Licensing Company, Pasadena, Tex.

Appl. No. 456,693

Filed: Jun. 1, 1995

Int. Cl.⁶ C07C 2/64; C07C 15/067

U.S. Cl. 585/450, 585/446, 585/802, 585/804, 203/21, 203/27, 203/DIG. 8

Field of Search 585/804, 402, 450, 910; 203/21, 27, DIG. 8

References Cited

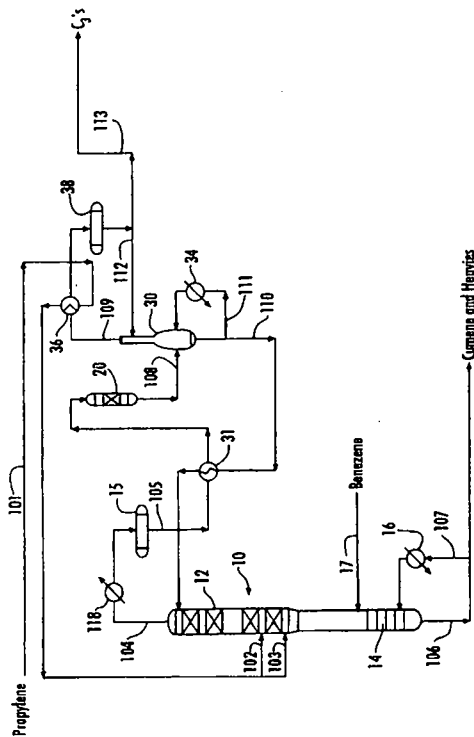
U.S. PATENT DOCUMENTS

- 2,916,888 12/1959 Cobb
- 4,336,046 6/1982 Schorr et al.
- 4,553,311 1/1985 Ward
- 4,849,569 7/1995 Smith
- 4,950,834 8/1990 Argabright et al.
- 5,019,669 5/1991 Adams et al.

ABSTRACT

In the alkylation of benzene with propylene in a distillation column reactor to produce cumene the overheads from the distillation reactor are fed to a depropanizer where the unreacted benzene is separated from C₃'s. Liquid propylene feed for the distillation column reactor is vaporized by indirect heat exchange with the overheads from the depropanizer to condense the overheads, thereby reducing the pressure in the depropanizer below what would be normally achieved with conventional condensing systems.

9 Claims, 1 Drawing Sheet



U.S. Patent

Feb. 4, 1997

5,600,049



US05600049A

Patent Number: 5,600,049
Date of Patent: Feb. 4, 1997

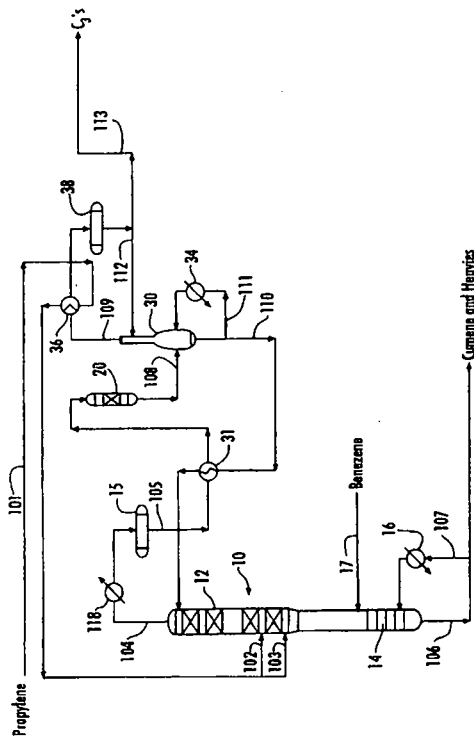
- 5,043,506 8/1991 Cornish
- 5,053,627 10/1991 Smith et al.
- 5,080,871 1/1992 Adams et al.
- 5,086,193 2/1992 Sy
- 5,113,031 5/1992 Sy
- 5,176,883 1/1993 Smith et al.
- 5,213,725 6/1993 Sy
- 5,336,821 8/1994 DeCraff et al.

Primary Examiner—Asek Pal
Assistant Examiner—In Suk Bullock
Attorney, Agent, or Firm—Kenneth H. Johnson

ABSTRACT

In the alkylation of benzene with propylene in a distillation column reactor to produce cumene the overheads from the distillation reactor are fed to a depropanizer where the unreacted benzene is separated from C₃'s. Liquid propylene feed for the distillation column reactor is vaporized by indirect heat exchange with the overheads from the depropanizer to condense the overheads, thereby reducing the pressure in the depropanizer below what would be normally achieved with conventional condensing systems.

9 Claims, 1 Drawing Sheet



104

PROCESS FOR DEPROPANIZING BENZENE

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The present invention relates to the depropanizing of unreacted benzene from the alkylation of benzene to produce cumene. More specifically the invention relates to the recovery of benzene from the overhead product of a distillation column reactor which produces cumene. In one embodiment, the present invention relates to an integrated process for the production of cumene from the alkylation of benzene with propylene.

2. Related Information

Recently a new process has been developed for the production of cumene from the reaction of benzene and propylene. The new process utilizes a distillation column reactor to react benzene with propylene and simultaneously separate the higher boiling product cumene from unreacted benzene and C_3 's. In the preferred embodiment of the process the propylene, which is stored as a liquid, is vaporized and fed to the distillation column reactor as a gas to assure proper propylene/benzene mixing.

In the alkylation of benzene with an olefin in a distillation column reactor, the prior art shows the unreacted olefin (ethylene or propylene for example) being separated from the benzene in the overheads by partial condensation of the benzene and the use of a separator-reflux drum. See for example U.S. Pat. Nos. 4,849,569; 4,930,834; 5,019,669; 5,045,506; 5,051,627; 5,080,871; 5,086,193; 5,115,051; 5,176,883; 5,215,725; and 5,243,115 all commonly assigned.

Particularly in the alkylation of benzene with propylene it has been found to be more desirable to separate the unreacted C_3 's from the unreacted benzene by further fractional distillation in a depropanizer column.

The operating pressure of the depropanizer is dependent upon the temperature of the cooling medium in the overhead condenser. An advantage of the present invention is to obtain lower overhead temperatures which result in lower heat requirements in the depropanizer and thus lower heat requirements in the depropanizer reboiler. A further advantage is that the liquid propylene is vaporized as necessary for use in the alkylation with heat from the depropanization that would otherwise be wasted.

SUMMARY OF THE INVENTION

Briefly the invention is a process which utilizes the heat of vaporization of liquid propylene to cool the overheads of a benzene recovery column, wherein benzene containing dissolved C_3 's is distilled to remove the C_3 's as overheads. Liquid propylene is fed through the depropanizer condenser where it is vaporized by indirect heat exchange with the depropanizer overheads to cool and condense the overheads, whereby the depropanizer pressure is reduced by the refrigeration provided by the vaporized liquid propylene. The lower depropanizer pressure decreases the reboiler duty requirements and results in substantial improvement in the overall energy economy of the process. Using the present invention the heat of vaporization of the depropanizer is partially recovered and used to vaporize the liquid propylene from storage into the necessary vapor for the alkylation reaction. The typical improvement in the operating pressure in the depropanizer according to the present invention is

resin particles into a plurality of pockets in a cloth belt, which is supported in the distillation column reactor by open mesh knitted stainless steel wire by twisting the two together in a helical form. This allows the requisite flows and prevents loss of catalyst. The cloth may be any material which is inert in the reaction. Cotton or linen are useful, but fiber glass cloth or Teflon® cloth are preferred.

Other suitable catalytic distillation structures are disclosed in U.S. Pat. Nos. 4,441,559; 5,067,468; 5,189,001; 5,282,012; 5,286,546; 5,348,710; U.S. Ser. No. 08/186,803 filed Jan. 31, 1994 (Gockett 1373) and U.S. Pat. No. 5,073,129 each of which is incorporated herein by reference. The typical conditions for the reaction include from about 20 to 120 psig and from about 200° to 350° F. Benzene is generally provided in molar excess to the propylene in a ratio of from 5:1 to 100:1.

At the reaction conditions some poly-substituted benzene is also produced which includes some poly-isopropyl benzene (PIPB). The PIPB and heavier are separated from the cumene in a distillation column and then the PIPB further separated from the heavies and transalkylated with benzene in a fixed bed reactor utilizing the same or same type catalyst as in the distillation column reactor.

Referring now to the FIGURE there is shown a simplified flow diagram in schematic form of the preferred embodiment of the invention.

The distillation column reactor is shown at 10 having catalyst beds in the rectification section 12 and standard trays in the stripping section 14. Propylene is fed via line 101 and vaporized in heat exchanger 36 before being split into feed lines 102 and 103. Benzene is fed via flow line 117 to the stripping section 14 of the distillation column reactor 10 where the excess benzene is stripped upward into the reaction zone and the cumene removed via flow line 104 and condensed in condenser 18. The liquid from the condenser 18 is taken from the reaction zone and the overheads are taken from the reaction zone and fed via flow line 115 to the reboiler 34. The reboiler 34 is preheated in heat exchanger 31 and fed via flow line 105 to the finishing reactor 20 where substantially all of the unreacted propylene is reacted. The effluent from the finishing reactor 20 is fed via flow line 108 to depropanizer column 30 where the unreacted C_3 's (mostly propane) are separated from the distillation column reactor 10 as reflux. A portion of the unreacted benzene which is taken via flow line 110 and cooled in heat exchanger 31 prior to being recycled to the distillation column reactor 10 as reflux. A portion of the benzene from the bottoms of the depropanizer is passed via line 111 through reboiler 34 to provide heat to the column 30.

The overheads from the depropanizer are taken via flow line 109 and condensed by indirect heat exchange with the liquid propylene feed in heat exchanger 36. The liquid propylene is vaporized in its side of the heat exchanger 36 while providing excellent cooling of the depropanizer overheads. The condensed overheads, mainly propane, are collected in receiver 38 where some is returned as reflux via flow line 112 and the remainder removed via flow line 113 for recovery or other disposal.

The bottoms from the distillation column reactor 10 contain the product cumene and also some poly substituted benzenes such as poly-isopropyl benzene. These bottoms are removed via flow line 106 and passed to recovery section (not shown) where cumene is separated by distillation from polyalkylated benzene. A portion of the bottoms are passed through reboiler 16 via flow line 107 to provide heat to the distillation column reactor. Make up benzene to the distillation column reactor is thus provided as excess benzene to the transalkylator.

The catalyst used in all three reactors may be identical with only that in the distillation column reactor having to be in the form of a catalytic distillation structure.

The invention claimed is:

1. A process which utilizes the heat of vaporization of liquid propylene to cool the overheads from a benzene recovery column, comprising fractionally distilling benzene containing dissolved C_3 's in a distillation column reactor and removing the C_3 's as overheads, contacting said vaporized C_3 's by indirect heat exchange with liquid propylene in a condenser where said liquid propylene is vaporized and the overheads are cooled and condensed, whereby the distillation column pressure is reduced by the refrigeration provided by the vaporized liquid propylene.

2. In a process for the production of cumene by the reaction of benzene with propylene and concurrent separation of the product in a distillation column reactor and the propylene feed to said distillation column reactor having a subsequent separation of unreacted C_3 's from the reaction mixture comprising vaporizing the propylene feed by indirect heat exchange with the depropanizer column overheads.

3. A process for the production of cumene comprising the steps of:

(a) feeding (1) a first stream containing benzene and (2) a second stream containing propylene to a distillation column reactor;

(b) concurrently said distillation column reactor contacting said benzene and propylene in a reaction distillation zone in the presence of an acidic alkylation catalyst prepared in the form of a catalytic distillation structure to react a portion of said benzene with a portion of said propylene to form a reaction mixture containing product cumene, unreacted benzene and unreacted propylene and C_3 's;

(c) separating the product cumene from the unreacted benzene, unreacted propylene and C_3 's by fractional distillation;

(d) removing the cumene product from said distillation column reactor as bottoms;

(e) removing the unreacted benzene, unreacted propylene and C_3 's from said distillation column reactor as overheads;

(f) separating the unreacted benzene from the unreacted propylene and C_3 's by fractional distillation in a depropanizer whereby the unreacted propylene and C_3 's are taken as overheads and the unreacted benzene is taken as bottoms; and

(g) condensing the overheads containing the unreacted propylene and C_3 's by indirect heat exchange with said second stream thereby vaporizing said second stream prior to feeding said second stream to said distillation column reactor.

4. The process according to claim 3 wherein said unreacted benzene is cooled and returned to said distillation column reactor as reflux.

5. The process according to claim 3 wherein poly substituted benzenes are also produced and are withdrawn as bottoms along with said cumene.

6. The process according to claim 5 wherein said poly substituted benzenes are separated from said cumene.

7. The process according to claim 3 wherein said depropanizer operates at pressures in range of 80-190 psig at temperatures in the range of 20° to 30° C.

8. The process according to claim 3 wherein said depropanizer operates at pressures in the range of 120 to 150 psig.

9. The process according to claim 8 wherein said second stream is fed to said distillation column reactor at two points along said distillation column reactor.

• • • • •

138-10⁵-
B27-10⁵-B
93-180°C

about 60-120 psig compared to conventional water cooled condensers. Normally a water condenser would result in a pressure in the depropanizer in the range of 200 to 250 psig at temperatures in the range of 40° to 46° C. For example with the present invention the pressure would be reduced to about 135 psig at a temperature of 25° C., resulting in significant reduction in reboiler duty of 80 to 90% of original requirement. Generally the present invention will operate at pressures in the range of 80-190 psig more preferably 120 to 150 psig at temperatures in the range of 20° to 30° C.

In one embodiment the production of cumene is carried out by the reaction of benzene with propylene in a distillation column reactor where unreacted benzene in the overhead from the distillation column reactor is separated in a depropanizer distillation column. The vaporous propylene used to refrigerate the depropanizer is fed to the distillation column reactor below or along the catalyst bed or by prior blending with the benzene feed to the distillation reactor column.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

The FIGURE is a simplified flow diagram in schematic form showing one embodiment of the present invention.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

Benzene can be alkylated with propylene to produce cumene in a distillation column reactor containing a particulate acid alkylation catalyst prepared in the form of a catalytic distillation structure. Examples of the particulate acid alkylation catalyst include molecular sieves, zeolites and acidic ion exchange resins. Typically the distillation column reactor will contain an alkylation catalyst such as a zeolite or molecular sieve, in the form of a catalytic distillation structure in the upper one-half to one-third of the column. The catalytic distillation structure acts as both catalyst and contact structure for the fractional distillation going on inside the column. The unreacted benzene and C_3 's are taken overhead and the alkylated product is taken as bottoms.

Generally the alkylated product also contains some poly-substituted aromatics such as poly-isopropyl benzene (PIPB) which can be recovered and transalkylated with benzene to additional cumene in a transalkylator with the product being fed back to the stripping section of the distillation column reactor for separation from unreacted benzene.

The particulate acid alkylation catalysts may be employed by enclosing them in a porous container such as cloth, screen wire or polymeric mesh. The material used to make the container must be inert to the reactants and conditions in the reaction system. The cloth may be any material which meets this requirement such as cotton, fiber glass, polyester, nylon and the like. The screen wire may be aluminum, steel, stainless steel and the like. The polymer mesh may be nylon, teflon or the like. The mesh or threads per inch of the material used to make the container is such that the catalyst is retained therein and will not pass through the openings in the material. Particles of about 0.15 mm size or powders may be used and particles up to about 1/4 inch diameter may be employed in the container.

Any of the new extensive types of catalytic distillation structures are suitable for use herein, such as, that described in detail in U.S. Pat. No. 4,215,011, incorporated herein and which comprises placing the mole sieve or cation exchange



United States Patent [19] Hsieh et al. [45] Patent Number: 5,082,990 Date of Patent: Jan. 21, 1992

- [54] ACRYLATION OF AROMATICS-CONTAINING REFINERY STREAMS
- [75] Inventors: C. Richard Hsieh, San Rafael, A. John Glorn, Walnut Creek, both of Calif.
- [73] Assignee: Chemron Research and Technology Company, San Francisco, Calif.
- [21] Appl. No.: 607,975
- [22] Filed: Nov. 1, 1990
- [32] U.S. Cl.: 585/467; 208/46; 208/66
- [38] Field of Search: 208/46, 66, 585/467
- [36] References Cited
- U.S. PATENT DOCUMENTS
- 4,209,383 6/1980 Herout et al. 208/93
- 4,845,569 7/1989 Smith 585/446
- 4,975,179 12/1990 Harandi et al. 585/467
- Primary Examiner—Curtis R. Davis
- [57] ABSTRACT

A process is disclosed for reducing the concentration of light aromatics, especially benzene, in a refinery stream by catalytic alkylation using an olefin-containing stream in a distillation column.

19 Claims, 4 Drawing Sheets

[63] Continuation-in-part of Ser. No. 264,121, Oct. 28, 1988, abandoned.

[51] Int. Cl.³ C07C 2/68

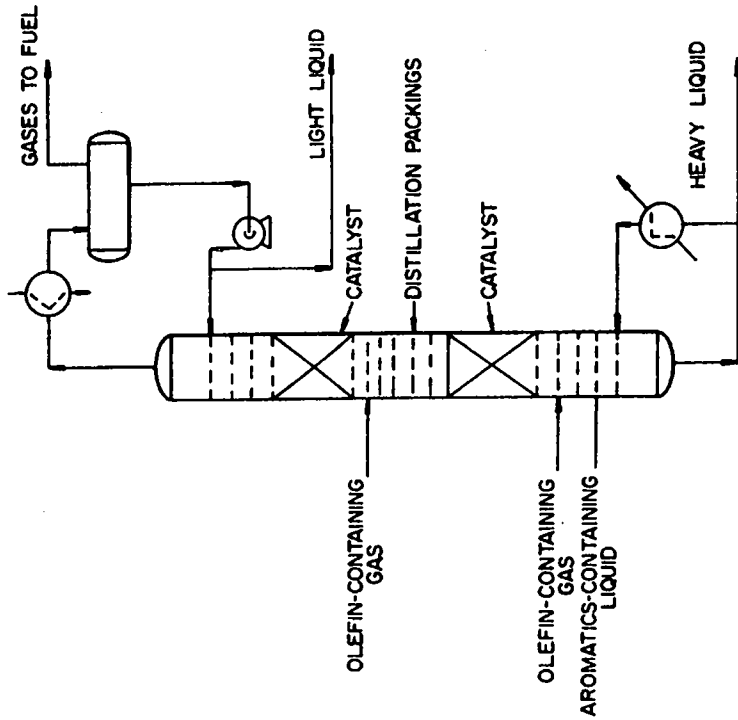
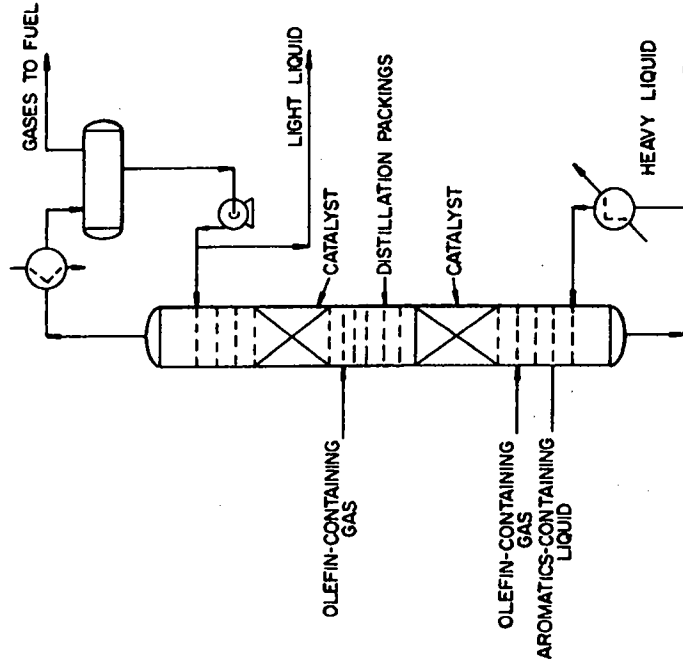


FIG. 1.



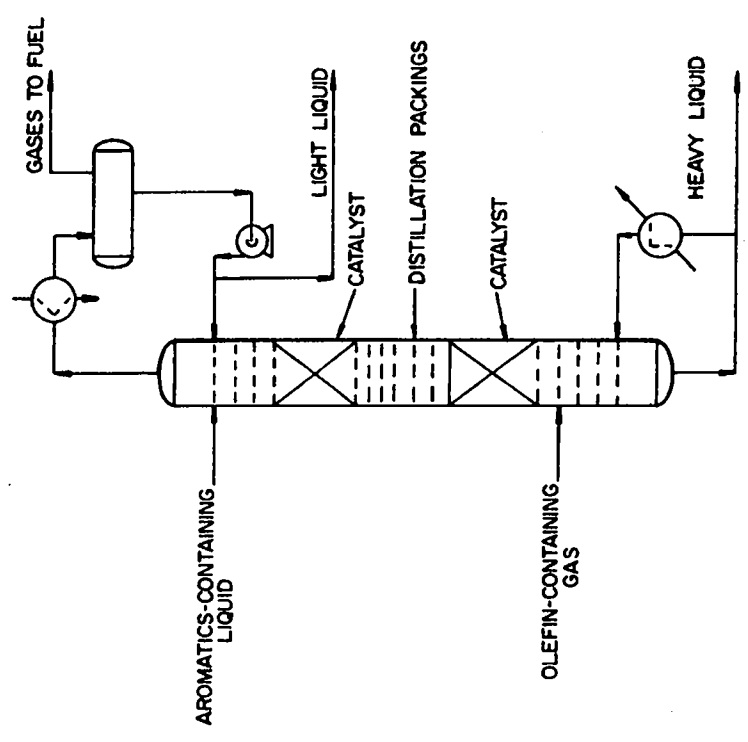


FIG. 2.

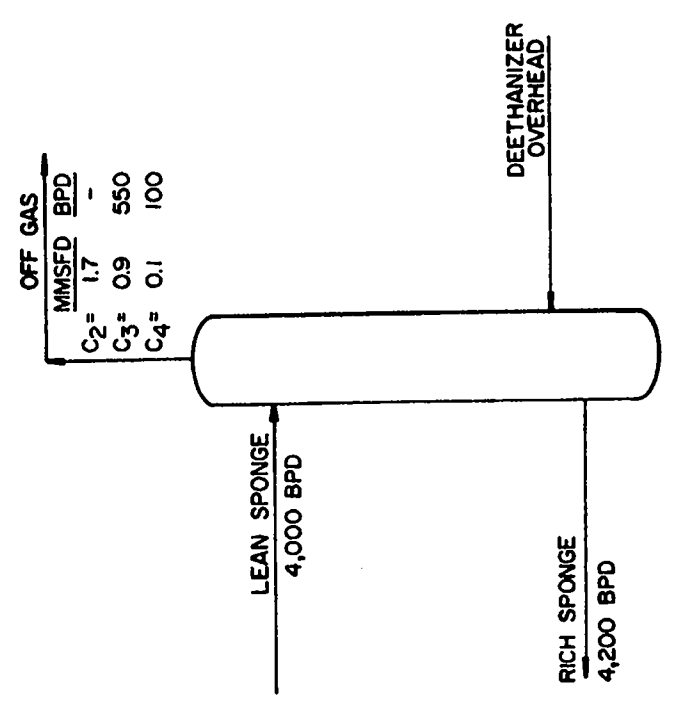


FIG. 3.

ALKYLATION OF AROMATICS-CONTAINING REFINERY STREAMS

CROSS REFERENCE TO RELATED CASES

This application is a continuation-in-part of application Ser. No. 264,121 filed Oct. 28, 1988 and now abandoned.

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the invention. The present invention relates to a new method of conducting catalytic chemical reactions in a refinery distillation column wherein product, by-product, and unreacted feed are continuously separated. More particularly, it relates to a new method of producing high octane gasoline blending stock by catalytically reacting the dilute aromatics in certain refinery streams with olefins in other streams. The present invention is especially useful for reducing light aromatics, particularly benzene, in gasoline while also converting olefins in a relatively low value refinery fuel gas stream to high value liquid products.

The lead phaseout and the introduction of premium unleaded gasoline has created strong demand for approaches such as increasing operating severity in reformers and fluid catalytic cracking units, or using older catalysts and additives result in losses of gasoline yields. In addition, these approaches often increase the fuel gas yields in a refinery which may sometimes cause a reduction in refinery throughput and profitability.

Typical gasoline contains about 2% benzene, a chemical which has a high octane blending value, but is considered environmentally hazardous. The State of California, for example, has officially included benzene in its list of toxic chemicals, and the United States Environmental Protection Agency is considering regulations to limit the amount of benzene which may be present in gasoline. It is therefore highly desirable to remove benzene from gasoline. However, physically separating benzene from gasoline has the undesirable effect of decreasing both the octane rating and volume of gasoline.

As an alternative, benzene in gasoline may be hydrogenated to a non-aromatic compound. This approach is also undesirable, however, because it requires a relatively high pressure operation and consumes hydrogen which is usually expensive in a refinery. Hydrogenation of benzene also reduces the octane rating of gasoline.

To overcome these disadvantages, it has been found that by alkylating the benzene the environmental impact is reduced, while both the octane and volume of gasoline are actually improved. The present invention addresses a novel process for the catalytic alkylation of benzene in a blending component or refinery stream during the refining process itself using an olefin-containing stream in a distillation column.

taining stream in a saturation column.

column, said n-butene being removed overhead. U.S. Pat. No. 4,624,748 discloses a novel catalyst system for use in a distillation column reactor which includes anularly-defined spaces within the reactor.

U.S. Pat. No. 4,849,569 (Smith) discloses a process for alkylating aromatic compounds by contacting the aromatic compound with a C_3 to C_6 olefin in a distillation column reactor containing a fixed bed acidic catalyst comprising molecular sieves and cation exchange resins. The mol ratio of aromatic compounds to olefin is in the range of 2-100:1, since the greater the excess of aromatic compound the more selectivity is given to the desired product.

In spite of the art discussed, catalytic distillation reaction processes are not conventionally applied to complex hydrocarbon feedstocks and catalytic reactions thereof. It is important to distinguish that while such processes are limited to reactive feed streams each of which is relatively pure, in the sense that each is composed of chemical constituents having some physical and/or chemical similarity.

A paper, "Alkylation of FCC Off-gas Olefins with Aromatics Via Catalytic Distillation", I.E. Parin, presented at the National Petroleum Refiners Association Meeting, Mar. 22, 1988, discloses a catalytic distillation process which alkylates the refinery light olefin gases such as ethylene and propylene, present in FCC and coker unit tail gas with light aromatics such as benzene and toluene, present in reformate to produce alkylated aromatics.

In the process as taught in this paper, full range reformate is charged to the lower distillation section and the total FCC off-gas stream is charged beneath the catalyst section. The solid proprietary catalyst is secured within supports which form bundles for installation in the distillation tower. As olefins and aromatics proceed into the catalyst section and react, the heavier alkylated aromatics drop out into the lower fractionation section and out the bottom of the tower with the remainder of the reformate. Light components, including light gases, proceed through the reactor and are stripped in the upper distillation section. Part of the unreacted benzene is recycled back to the tower to increase benzene conversion. Non-condensable gases go to fuel and light liquid is circulated back to the refinery gas plants or to gasoline blending.

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present process finds applicability to a number of refining techniques, including fluid catalytic cracking (FCC), coking, and catalytic reforming, among others. Fluidized catalytic cracking (FCC) of heavy petroleum fractions is one of the major refining methods to convert crude or partially-refined petroleum oil to useful products, such as fuels for internal combustion engines and heating oils. A principal product of the FCC process is FCC gasoline, i.e., a liquid fraction boiling in the gasoline-range. FCC gasoline can contain a minor amount of benzene and other aromatics. The products may also include a mixture of hydrocarbon gases ranging from hydrogen, methane, ethylene, ethane, propy-

lene, propane, to butylene, isobutane, butane, and heavier hydrocarbon gases. Various fractions of the gases are recovered in a vapor recovery unit.

While the details of a vapor recovery unit may vary, a typical arrangement involves first feeding the reactor effluent into a main fractionator. The fractionator overhead is compressed and fed into a de-ethanizer where the C_2 and lighter gas entrained with some C_3 's and C_4 's is separated as an overhead product and fed into a sponge absorber. A lean sponge oil, typically a slip stream of heavy gasoline or light cycle oil, is used in the absorber to recover as much as possible the C_3 + components in the de-ethanizer overhead. The rich sponge oil is usually returned to the main fractionator. Although it may still contain some C_3 + components, the absorber overhead is usually called off-gas and is used as refinery fuel after some treating for sulfur removal. The de-ethanizer bottoms are fed into a de-propanizer where most of the propane/propylene gas is recovered as overhead.

Coking is a method to minimize refinery yields of residual fuel oil by severe thermal cracking of stocks such as vacuum residua and thermal tars. It has been used to prepare coker gas oil streams suitable for feed to a catalytic cracker to prepare hydrocracker feedstocks, to produce a high quality "needle coke" from stocks such as catalytic cracker heavy cycle oil, and to generate low BTU refinery fuel gas. Similar to catalytic cracking, coking produces a range of gas and liquid products which are separated in a distillation section. The lightest fraction which goes through a sponge oil absorber is usually called tail gas or off-gas and is used as refinery fuel gas.

Catalytic reforming is a method to convert low octane gasoline and naphtha streams into higher octane gasoline blending stock. The process typically increases the aromatic contents from 5-10% in feed to 45-60% in the liquid product, which is called "reformate". The benzene content makes up only from 2% to 10% of the reformate and is therefore a minor component of the reformate. The liquid products from a catalytic reformer are typically de-butanized in a de-butanizer which is sometimes called a stabilizer. The reformate is either sent directly to storage, or further separated to light reformate and heavy reformate. In some refineries, light aromatics such as benzene, toluene, and xylene are recovered as chemicals.

It would be advantageous if the minor amount of benzene in FCC gasoline and reformate could be alkylated to the maximum extent by the appropriate selection of reaction process and catalyst, using available olefin-containing refinery feedstocks.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to a new method of conducting catalytic chemical reactions in a refinery distillation column for the reduction of light aromatics in a complex refinery stream, wherein product, by-product, and unreacted feed are continuously separated. Among other factors, the present invention is based on our finding that a particularly advantageous method for the catalytic alkylation of undesirable aromatics, especially benzene, present in minor amounts in complex refinery streams, comprises alkylating those aromatics with light olefins found in other complex refinery streams. The alkylation is performed under distillation conditions. Since the purity of the products is not a consideration of this invention, some side reactions such

as polymerization of olefins and multiple alkylation of aromatic rings may also occur and the products included in the product streams without effecting the integrity of the process or the product. The primary aromatic being converted is benzene and the preferred catalysts are beta and gamma zeolites.

The method of this invention reduces the benzene content of a complex refinery stream containing a minor amount of benzene, such as reformate, light reformate or FCC gasoline by feeding the complex refinery stream to a distillation column reactor. The reactor contains one or more fixed beds of a zeolite-containing alkylation catalyst separated by distillation packing. No special supports are necessary to secure the catalyst. One or more olefin-containing streams, such as an FCC off-gas, itself a chemically complex refinery stream, is also fed to the distillation reactor. The benzene from the benzene-containing complex refinery stream is contacted with the olefin, such as propylene, from the olefin-containing refinery stream in the presence of the alkylation catalyst to produce alkylation product, such as cumene and ethyl benzene. The distillation reactor permits recovery of the complex refinery stream comprising the alkylation products, but having a reduced benzene content. Of course, other light aromatics present in the complex refinery stream may also be alkylated and their alkylation products are also found in the product stream. Other complex reactions depending upon the composition of the complex refinery stream are also taking place. The benzene and olefin are contacted in the presence of the alkylation under distillation conditions such as from about 90° to 500° F. and from about 30 to 500 psi.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is a schematic representation of a concurrent catalytic distillation unit representative of the present invention. Several catalytic zones are separated with distillation packings. More than one stream of olefin-containing gas may be used.

FIG. 2 is a schematic representation of a counter-current catalytic distillation unit representative of the present invention.

FIG. 3 is a schematic representation of a typical FCC absorber found in a refinery.

FIG. 4 is a schematic representation of an FCC absorber modified to carry out a specific embodiment of the present invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION AND SPECIFIC EMBODIMENTS

The present invention comprises a process for the alkylation of light aromatics, particularly benzene, in a complex refinery process stream containing a minor amount of benzene, using an olefin-containing stream, also ordinarily produced in the refinery. The alkylation is performed in a distillation-type column, such as an FCC absorber. Light aromatics includes aromatics of low molecular weight, in particular, benzene and toluene, more particularly benzene.

Complex Refinery Streams

Any complex refinery streams containing light and aromatics and a minor amount of benzene which need to be and can be reduced in benzene content by alkylation is appropriate for use in the present process. By "complex refinery streams", it is intended to mean the normally liquid product streams found in a refinery

from cokers, FCC units, reformers, hydrocrackers, hydrotreaters, delayed cokers, distillation columns, etc. which streams comprise a range of chemical constituents, mainly hydrocarbonaceous, and having a broad boiling point range. The preferred complex refinery stream is selected from the group consisting of reformate, light reformate, heart-cut reformate, FCC gasoline, light FCC gasoline, coker gasoline and coker light gasoline. Light reformate is most preferred and contains a complex aromatics-containing stream containing a minor amount of benzene, produced in a refinery reforming unit, and generally having a boiling point range of 60° to 220° F. It is preferred that the benzene concentration of the light aromatics-containing streams is between about 1 and 40% by volume, more preferably between about 2 and 30%, and most preferably between about 5 and 25%.

Any olefin-containing stream, preferably refinery-produced, is appropriate for use in this process. The preferred olefin-containing stream or streams are themselves complex refinery streams although normally FCC de-ethanizer overhead, FCC absorber overhead, sweetened FCC off-gas and sweetened coker off-gas. The major portion of the olefins in these streams ordinarily comprises ethylene and propylene. The concentration of olefins in these olefin-containing streams may vary, but is preferably between about 5 to 40% olefin by volume, and more preferably between about 10 and 30% by volume. Because this group of refinery streams is typically used as refinery fuel, it provides a cheap source of olefins. In another embodiment, the preferred streams are FCC de-propanizer overhead and coker de-propanizer overhead. The major portion of the olefins in these streams may comprise propylene. In that case, the concentration of the olefins in the olefin-containing stream may be between about 30 to 90% by volume, more preferably between about 50 to 80% by volume.

Since propylene is typically more active than ethylene in alkylating light aromatics, this group of refinery streams can usually achieve higher percentages of benzene conversion. Furthermore, since more than one stream of olefin-containing streams can be used simultaneously, a combination of the olefin-containing streams can often provide the most economical combination of olefins in fuel gas and high benzene conversion.

In the practice of this invention it is preferred that the ratio of olefin, in the olefin-containing stream, to benzene, in the complex refinery stream containing a minor amount of benzene, be stoichiometric, or more preferably, with excess olefin, most preferably, greatly in excess olefin, in the realization that other reactants for olefin exist in the complex refinery stream. Specifically, the goal of the invention is to maximize the alkylation of benzene, as well as other light aromatics, and to minimize the amount of benzene in the complex refinery stream recovered from the process. Consequently, unlike the catalytic processes heretofore disclosed, and unlike even the distillation catalytic processes heretofore disclosed, the process of this invention will use an olefin-containing stream containing a reactive excess of olefin, preferably much in excess of the stoichiometric amount, generally in a mol ratio of benzene to olefin (preferably propylene) of about one or less.

Distillation Column

One of the unique features of the present invention is its use of a distillation column, integral with the refinery process, for the alkylation reaction. This contrasts with prior art teaching suggesting the use of fixed bed reactors. This has a number of process advantages. First and most importantly, it permits the concurrent or counter-current flow of the reaction streams while facilitating the generally simultaneous catalytic alkylation reaction and the distillation of some reaction products. Secondly, it allows for the use of an existing column which may be in place in the refinery inventory. The distillation column may, however, also be a separate dedicated vessel.

One particular preferred embodiment involves using an existing FCC absorber column as the distillation column of choice. The advantage to using the absorber is that, as described in greater detail below, the aromatics-containing stream serves as the sponge oil, as well as the source of alkylation reactants.

In a preferred embodiment, a complex refinery stream containing light aromatics and a minor amount of benzene are fed into the lower part of a distillation column reactor which is packed with one or several beds of catalyst separated by distillation packings. Currently, one or more olefin-containing streams are fed into the lower end of the fixed beds of catalysts. Alkylation of the aromatics takes place inside the column in the presence of catalyst. A portion of the unreacted components and the resulting products flows downwardly and is removed at or near the bottom of the column. This is either returned to the main fractionator for further distillation or sent directly to storage for gasoline blending. The unreacted olefin-containing streams and some entrained liquid components flow upwardly and are partially condensed in an overhead condenser. Part of the liquid is returned to the column as distillation reflux. The uncondensed gas is sent to refinery fuel gas system and part of the condensed liquid is sent to storage for gasoline blending.

It is contemplated that the reaction may be carried out in either concurrent or counter-current flow. In a concurrent arrangement, all reaction streams are introduced into the lower part of the distillation column. Olefin-containing gas is distributed into several streams in order to minimize multialkylation of aromatic rings. In a countercurrent arrangement, the liquid stream is introduced into the upper part of the distillation column while the vapor stream is introduced into the lower part of the column.

In a more preferred embodiment of the present invention the alkylation reaction is conducted using light reformate as the aromatics-containing stream. FCC off-gas and/or depropanizer overhead as the olefin-containing stream, and a refinery-integral FCC absorber as the distillation column reactor.

As illustrated in FIG. 3, the absorber ordinarily uses a sponge oil, such as FCC light cycle oil or heavy gasoline, to absorb and thereby remove heavier olefins from the refinery stream. This results generally in an overhead ethylene-rich stream containing ethylene, propylene, and some butene. In the preferred embodiment of the present invention, the aromatics-containing stream is essentially functioning as the sponge oil, and simultaneously catalytically reacting with olefins in the olefin-containing stream.

In another embodiment, either de-ethanizer overhead gas which contains principally hydrogen, methane, ethylene and ethane gas, and may also have entrained some propylene, propane, butylene, isobutane, n-butane and heavier hydrocarbons, and/or a de-propanizer overhead gas, which is similar but contains a preponderance of propylene and propane, is fed into the lower part of a distillation column and flows upwards. A stream of reformate, preferably light reformate, is introduced to the top part of the column and flows downwards. Alkylation of benzene and light aromatics takes place inside the column in the presence of a catalyst and the resulting products flow downwardly. The reformate also acts as sponge oil and picks up heavy hydrocarbons such as C_5 , C_6 's and heavier hydrocarbons. The enriched liquid stream containing alkylation product is recovered near the bottom of the column and is either returned to the main fractionator for further distillation or sent directly to storage for gasoline blending. The de-olefinized gas and the vaporized components of the reformate are partially condensed in an overhead condenser and part of the condensed liquid is returned to the column as distillation reflux. The uncondensed gas is sent to refinery fuel gas system and part of the condensed liquid is sent to storage for gasoline blending.

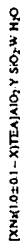
The preferred process conditions for operating the distillation column reactor include a temperature of between about 90°-500° F., preferably between about 200°-500° F., and a pressure of between about 30-500 psi, preferably between about 50-200 psi.

Alkylation Catalyst

The desirable chemical reactions are facilitated with the presence of a suitable catalyst. Examples of catalysts suitable for aromatic alkylation include shape-selective zeolites such as ZSM-5, high silica zeolites, ZSM-5, silicalite, Beta zeolite, hydrogen or rare earth exchanged Y-zeolite. The preferred catalysts include Beta, Y-41, L2-50, and L2-70 zeolites. It is especially preferred to use Beta and Y-82 zeolites. The catalysts may be formed either in any conventional manner or in the shapes of distillation packing but two favored methods are by either extruding or spray-drying.

Beta zeolite is a synthetic crystalline aluminosilicate originally described in U.S. Pat. Nos. 3,080,069 and Re. 28,341, to which reference is made for further details of this zeolite, its preparation and properties, and which is incorporated herein by reference. Its use in an alkylation process similar to that of the present invention is disclosed in U.S. Ser. No. 134,410, Innes, et al., filed Dec. 17, 1987, also incorporated herein by reference.

U.S. Pat. Nos. 3,080,069 and Re. 28,341 describe the composition of beta zeolite in its synthesized form as follows:



wherein X is less than 1, preferably less than 0.75, TEA represents tetraethylammonium ion, Y is greater than 5 and less than 100, and W is up to about 4, depending on the condition of dehydration and on the metal cation present. These patents also teach that the sodium may be replaced by another metal ion using ion exchange techniques.

Subsequent publications such as European Patent Applications Nos. 95,304, 159,846, 159,847, and 164,939 have broadened the definition of beta zeolite to include

materials prepared using templating agents other than tetraethylammonium hydroxide. Materials having Si/Al ratios greater than 100. Also, the zeolite described in European Patent Applications Nos. 55,046 and 64,328 and British Patent Application No. 2,024,790, have structures and X-ray diffraction patterns very similar to that of beta zeolite and are included within the scope of the term "beta zeolite," as used herein.

The forms of beta zeolite which are most useful in the present invention are crystalline aluminosilicates having the empirical formula:



wherein X is less than 1, preferably less than 0.75, Y is greater than 5 and less than 100, W is up to about 4, M is a metal ion, n is the valence of M, and Q is a hydrogen ion, an ammonium ion or an organic cation, or a mixture thereof. For purposes of the present invention, Y is preferably greater than 5 and less than about 50. Consequently, the silicon to aluminum atomic ratio in the above formula is greater than 5:1 and less than about 100:1. It is also contemplated that other elements, such as gallium, boron and iron, can be variably substituted for aluminum in the above formula. Similarly, elements such as germanium and phosphorus can be variably substituted for silicon.

Suitable organic cations are those cations which are derived in aqueous solution from tetraethylammonium bromide or hydroxide, dibenzyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane chloride, dimethylbenzyl ammonium chloride, 1,4-difluorocyclohexyl-2,2,2-trifluoroethylamine, or dihydroxide, and the like. These organic cations are known in the art and are described, for example, in European Patent Applications Nos. 159,846 and 159,847, and U.S. Patent No. 4,508,837. The preferred organic cation is the tetraethylammonium ion.

M is typically a sodium ion from the original synthesis but may also be a metal ion added by ion exchange techniques. Suitable metal ions include those from Groups IA, IIA or IIIA of the Periodic Table or a transition metal. Examples of such ions include ions of lithium, potassium, calcium, magnesium, barium, lanthanum, cerium, nickel, platinum, palladium, and the like.

For high catalytic activity, the beta zeolite should be predominantly in its hydrogen ion form. Generally, the zeolite is converted to its hydrogen form by ammonium exchange followed by calcination. If the zeolite is synthesized with a high enough ratio of organonitrogen cation to sodium ion, calcination alone may be sufficient. It is preferred that, after calcination, a major portion of the cation sites are occupied by hydrogen ions and/or rare earth ions. It is especially preferred that at least 80% of the cation sites are occupied by hydrogen ions and/or rare earth ions.

The pure zeolite may be used as a catalyst, but generally it is preferred to mix the zeolite powder with an inorganic oxide binder such as alumina, silica, silica/alumina, or naturally occurring clays and form the mixture into tablets or extrudates. The final catalyst may contain from 1 to 99 weight percent beta zeolite. Usually the beta zeolite content will range from 10 to 90 weight percent, and more typically from 60 to 80 weight percent. The preferred inorganic binder is alumina. The mixture may be formed into tablets or extrudates having the desired shape by methods well known in the art. The extrudates or tablets will usually be cylindrical.

dical in shape. Other shapes with enhanced surface-to-volume ratios, such as fluted or poly-lobed cylinders, can be employed to enhance mass transfer rates and, thus, catalytic activity.

Part of the distillation column is preferably packed with catalytic material which incorporates the suitable catalyst discussed above. For example, zeolite catalysts may be spray-dried or extruded with proper binders. Sulfonic acid may be ion-exchanged into resins which are then prepared in granular or bead form. The catalysts may also be combined with other suitable materials and made into a shape of conventional distillation packing such as Peto State packings, Pall rings, saddles or the like. Other packing shapes include Gempak high efficiency structured packing and Cascade MiniRings.

The catalytic material may be located either in a series of zones or one particular part of the distillation column where the liquid and the vapor streams are in contact. Because the alkylation reactions are exothermic, dividing up the catalytic material into several zones will help minimize local high temperatures. The material is arranged such that it provides a sufficient surface area for catalytic contact of the reaction streams.

The following examples are provided to illustrate the invention in accordance with the principles of the invention, but are not to be construed as limiting the invention in any way except as indicated by the claims.

EXAMPLES

Example 1

Preparation of Beta Zeolite

A 524.06-gram portion of Ludox AS-30 silica was added dropwise to 20.85 gms of sodium aluminate, NaAl(OH)₂·3H₂O and 652.22 gms of 20% tetraethylammonium hydroxide solution.

The mixture was stirred for two days without heat, then charged to a one-gallon autoclave. After six days in the autoclave at 150° C. and without stirring, a large amount of crystalline material had formed. This material was filtered, washed, and oven-dried overnight at 100° C. to yield 141 gms of crystalline powder. The oven-dried material was calcined for 10 hours at 1,000° F. Both the air-dried and calcined materials were identified by X-ray diffraction as beta zeolite.

Two more batches of beta zeolite were prepared identically to the first batch except that the amounts of the starting materials used were multiplied by 0.61 and 1.22 to yield 89.7 and 195.5 gms of oven-dried zeolite, respectively. In both cases, X-ray diffraction patterns confirmed that the oven-dried and calcined products were beta zeolite.

The combined calcined material was analyzed by ICP spectroscopy. The Si/Al atomic ratio was 13.1 and the sodium content was 0.3 weight percent. The surface area of the calcined zeolite measured by the nitrogen adsorption was 640 m²/g.

Example 2

Ammonium Exchange of Beta Zeolite

A 355 gram portion of the calcined beta zeolite from Example 1 was divided into three equal portions which were each ammonium exchanged four times. The exchanges were carried out by soaking the zeolite in approximately two liters of 0.7N ammonium nitrate solution overnight at 212° F. After each of the first three exchanges, the supernatant liquid was decanted off and

fresh ammonium nitrate solution added. After the final exchange, the product was filtered, washed with distilled water, and oven-dried.

Example 3

Formation of Extrudates

The ammonium-exchanged beta zeolite from Example 2 was calcined for five hours at 1,000° F. to convert the zeolite to its hydrogen form. A 320-gran portion of the calcined zeolite was dry-mixed with 112.7 gms of Catalpa alumina (71% Al_2O_3). Distilled water and dilute nitric acid were added to peptize the alumina and bring the mixture to a consistency suitable for extrusion. A hydraulic press was used to extrude the mixture through a 1/16-inch die. The extrudates were collected in a large evaporating dish, oven-dried, then calcined at 400°-1,000° F.

Example 4

Preparation of a Simulated FCC Off-gas

A simulated FCC off-gas was prepared by mixing various gases to arrive at the following composition:

Component	Volume %
Hydrogen	30
Methane	30
Ethane	15
Ethylene	15
Propane	5
Propylene	5

Example 5

Preparation of a Reformate Feed

A complex reformate feed containing a minor amount of benzene was prepared by withdrawing whole reformate products from two commercial reformers over a period of several hours and blending the products. The composite has the following properties:

Component	Weight %
Benzene	4.0
Hydrogen	21.2
Xylene	25.0
Other Constituents	47.8
Gravity, API	41.4
TBP Distillation	
Volume %	
5	97
10	140
30	209
50	211
60	231
80	337
95	362

Example 6

Preparation of a Light Reformate Feed

A light reformate feed containing a minor amount of benzene was prepared by distilling the reformate feed in Example 5 to remove the heavier portion. It has the following properties:

Component	Weight %
-----------	----------

-continued

Benzene	22.8
Hydrogen	0.0
Xylene	0.0
Other Constituents	74.5
Gravity, API	67.7
TBP Distillation	
Volume %	
5	82
10	97
30	97
50	136
60	156
80	197
95	209

Example 7

Preparation of a Pilot Plant

A distillation reactor was prepared by packing two zones of catalyst and three zones of distillation packings into a 14 in. by 4 ft. steel tube. Each zone of catalyst contains about 100 ml. of catalyst and the two zones are separated with a 4 in. zone of Penn State packings. Overhead reflux and bottoms reboiling loops are installed in a manner similar to the schematic representation of FIG. 1. The pressure of the pilot plant is maintained with back pressure regulation and the temperatures of different areas are controlled with individual heaters.

Example 8

Concurrent Catalytic Distillation at 150 Psig

A concurrent flow experiment was conducted using the beta zeolite of Example 3, the simulated FCC off-gas of Example 4, the light reformate feed of Example 6, and the pilot plant of Example 7. The pressure was maintained at 150 psig and a reactor temperature profile was maintained such that it has a mid temperature of 400° F. The gas and liquid rates were maintained at 1.8 mol/hr. and 142 grams/hr., respectively. The overhead reflux ratio was maintained at 3. Gas analyses showed the disappearance of olefins as follows:

Component	Mol./Hour	In	Out	Δ
Ethylene	0.233	0.099	0	-0.134
Propylene	0.091	0	0	-0.091

Liquid analyses showed the disappearance of benzene and toluene and the appearance of heavier aromatics as follows:

Component	Mol./Hour	In	Out	Δ
Benzene	0.415	0.285	0	-0.133
Toluene	0.041	0.011	0	-0.030
Xylene	0	0.044	0	-0.044
C ₈ Aromatics	0	0.009	0	-0.009
C ₉ Aromatics	0	0.010	0	-0.010
C ₁₀ Aromatics	0	0.016	0	-0.016
C ₁₁ + Aromatics	0	0.001	0	-0.001

These data clearly indicate that chemical reactions took place between the olefins in gas and the aromatics

in liquid. Calculations showed that the conversion of the components are as follows:

Component	Conversion, %
Propylene	100
Ethylene	64
Aromatics	32

The conversion for aromatic was lower than that for olefins because the olefin/aromatics ratio used in this experiment was 0.8, while the stoichiometric requirement for this product distribution is 1.6. The conversion for aromatics is expected to increase with more olefin in feed.

Example 9

Concurrent Catalytic Distillation at 200 Psig

A concurrent flow experiment was conducted using the beta zeolite of Example 3, the simulated FCC off-gas of Example 4, the light reformate feed of Example 6, and the pilot plant of Example 7. The pressure was maintained at 200 psig and a reactor temperature profile was maintained such that it had a mid temperature of 430° F. The gas and liquid rates were maintained at 1.8 mol/hr. and 140 grams/hr., respectively. The overhead reflux ratio was maintained at 3. Gas analyses showed the disappearance of olefins as follows:

Component	Mol./Hour	In	Out	Δ
Ethylene	0.233	0.120	0	-0.133
Propylene	0.091	0	0	-0.091

Liquid analyses showed the disappearance of benzene and toluene and the appearance of heavier aromatics as follows:

Component	Mol./Hour	In	Out	Δ
Benzene	0.408	0.293	0	-0.115
Toluene	0.041	0.017	0	-0.024
Xylene	0	0.014	0	-0.014
C ₈ Aromatics	0	0.020	0	-0.020
C ₉ Aromatics	0	0.051	0	-0.051
C ₁₀ Aromatics	0	0.018	0	-0.018
C ₁₁ + Aromatics	0	0.001	0	-0.001

These data also clearly indicate that chemical reactions took place between the olefins in gas and the aromatics in liquid. Calculations showed that the conversion of the components are as follows:

Component	Conversion, %
Propylene	100
Ethylene	56
Aromatics	32

The conversion for aromatic was lower than that for olefins because the olefin/aromatics ratio used in this experiment was 0.8, while the stoichiometric requirement for this product distribution is 1.6. The conversion for aromatics is expected to increase with more olefin in feed.

Example 10

Counter-current Catalytic Distillation in a Typical FCC Absorber

A typical FCC absorber, schematically represented in FIG. 3 is modified by means known to those of ordinary skill in the art to use light reformate as the sponge oil as schematically represented in FIG. 4. The total FCC off-gas, or preferably the de-ethanizer overhead, is also fed to the absorber as shown in FIG. 4.

Four thousand (4,000) barrels/day of light reformate is introduced in the top of the FCC absorber and 1.7 million standard cubic feet (scf) of de-ethanizer overhead gas is introduced into the bottoms of the absorber. Reflux is provided with an overhead condenser and a separator. A bed of beta zeolite catalyst is sandwiched between the distillation packings. Counter-current flows of gas and liquid result in an alkylation reaction between the aromatics in the reformate and the olefins in the FCC off-gas, as well as increased volume and octane of the reformate. For example, the reaction between benzene and ethylene to form ethylbenzene results in 38% volume expansion. The research octane number increases from 98 to 107 when converting benzene to ethylbenzene. Similarly, the motor octane number increases from 90 to 98. Overall, this process arrangement increases the gasoline yield by about 1,000 barrels per day.

Example 11

Comparative Examples: Benzene Alkylation in a Fixed Bed versus Benzene Alkylation in a Catalytic Distillation Reaction

The chemistry of benzene alkylation is sensitive to the type of reactor used as well as to the type of alkylation catalyst. The following comparative examples illustrate the unpredictable nature of the catalysts.

Catalyst	Fixed Bed Alkylation of Benzene	Non-Zeolite* Y-62 Buns
Initial Benzene Conversion, %	67	90
Initial Propylene Conversion, %	80	75
Reaction Conditions	good	poor
26 wt % benzene in reformate feed		
350° F.		
400 psig		
2 LHSV		
Propylene/Benzene mol ratio = 3		
Benzene Conversion		
22 wt % benzene in reformate feed		
410° F.		
200 psig		
1 LHSV		
Propylene/Benzene mol ratio = 1		
*Solid Phosphoric Acid (SPA)		

The comparative examples illustrate the superiority of zeolitic over non-zeolitic catalysts in catalytic distillation under these conditions. The conversion of benzene can be increased for all the catalysts by increasing the mol ratio of olefin to benzene. In general, catalytic distillation alkylation is preferred to fixed bed catalytic alkylation because distillation alkylation can be performed under milder (lower pressure) conditions.

Although the foregoing invention has been described in some detail by way of illustration and example for purposes of clarity of understanding, it will be obvious that certain changes and modifications may be practiced within the scope of the following claims.

What is claimed is:

1. A method for reducing the benzene content of a complex refinery stream containing a minor amount of benzene comprises:
 - (a) Feeding said complex refinery stream containing a minor amount of benzene to a distillation column reactor; said reactor containing one or more fixed beds of zeolite-containing alkylation catalysts separated by distillation packing;
 - (b) Feeding one or more olefin-containing streams into said reactor;
 - (c) Contacting said benzene with said olefin under distillation conditions in the presence of said zeolite-containing alkylation catalyst to produce an alkylation product; and
 - (d) Recovering a complex refinery stream of reduced benzene content comprising said alkylation product.
2. The method as claimed in claim 1 wherein said complex refinery stream containing a minor amount of benzene is selected from the group consisting of reformate, light reformate, and FCC gasoline.
3. The method as claimed in claims 1 or 2 wherein benzene is present in said complex refinery stream in a concentration of between about 1 and 40% by volume.
4. The method as claimed in claim 3 wherein said concentration is between about 2 and 30% by volume.
5. The method as claimed in claim 4 wherein said concentration is between about 5 and 25% by volume.
6. The method as claimed claim 1 olefin-containing stream is selected from the group consisting of FCC off-gas, coker off-gas, FCC de-ethanizer overhead, FCC absorber overhead, sweetened FCC off-gas,

sweetened coker off-gas, FCC de-propanizer overhead and coker de-propanizer overhead.

7. The method as claimed in claim 1 wherein said olefin comprises ethylene and propylene.

8. The method as claimed in claims 1, or 6 or 7 wherein the concentration of olefins in said olefin-containing stream is between about 5 and 40% by volume.

9. The method as claimed in claim 8 wherein the concentration of said olefins is between about 10 and 30% by volume.

10. The method as claimed in claim 1 wherein said olefin is present in said olefin-containing stream in reactive excess to the amount of benzene contained in said complex refinery stream.

11. The method as claimed in claim 1 wherein said catalyst is selected from the group consisting of beta zeolite, Y-zeolites, ultra stable Y-zeolites, ZSM-5, high silica/alumina ratio ZSM-5, LZ-20, LZ-210, Y-42, and mordenite.

12. The method as claimed in claim 1 wherein said catalyst is selected from the beta- and Y-zeolites.

13. The method as claimed in claim 12 wherein said catalyst is Y-42.

14. The method as claimed in claim 1 wherein said distillation column is selected from the group as consisting of FCC absorbers, FCC de-propanizer, reformate splitters, FCC olefin splitters, and a dedicated column.

15. The method as claimed in claim 14 wherein said distillation column is an FCC absorber.

16. The method as claimed in claim 1 wherein said distillation column reactor is operated at a temperature of between about 90° and 500° F.

17. The method as claimed in claim 16 wherein said operating temperatures are between about 200° and 500° F.

18. The method as claimed in claim 1 wherein said distillation column reactor is operated at a pressure between about 30 and 500 psi.

19. The method as claimed in claim 18 wherein said operating pressure is between about 50 and 200 psi.

* * * * *

193

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:		"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	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"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
"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)	"&"	document member of the same patent family
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"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

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/US03/01437

104

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. STATEMENT

Novelty (N)	Claims 1-18	YES
	Claims NONE	NO
Inventive Step (IS)	Claims 1-18	YES
	Claims NONE	NO
Industrial Applicability (IA)	Claims 1-18	YES
	Claims NONE	NO

2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

Claims 1-18 meet the criteria set out in PCT Article 33(2)-(3), because the prior art does not teach or fairly suggest an alkylation process by feeding an olefin feedstock having from 6 to 18 carbon atoms into a reactive distillation column at a point just above a catalyst zone and below a first rectification zone and introducing into the distillation column at a point below the catalyst zone an amount of aromatic hydrocarbon having from about 6 to 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 and wherein the reactive distillation column comprises a second rectification zone which is below the reactive zone.

Claims 1-18 meet the criteria set out in PCT Article 33(4), and thus have industrial applicability because the subject matter claimed can be made or used in industry.

----- NEW CITATIONS -----

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Radicación No.
Clasificación Internacional (IPC):
Concepto Técnico No.

Patente de Invención	☒	Patente de Modelo de Utilidad	☐
Vía Nacional	☐		
Vía PCT (fase nacional)	☒	Cap. I	☐
		Cap. II	☒
No. Sol. Internacional	PCT/US03/01437		
Fecha de Presentación Internacional	18 de septiembre de 2003		

Como resultado del examen definitivo, realizado con fundamento en el artículo 48 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

1.1.	<u>Descripción:</u>	Folios: <u>31 a 56</u>	tal como se radicó inicialmente tal como se modificó el 17 de julio de 2007
		Folios <u>149 a 174</u>	
1.2.	<u>Reivindicaciones:</u>	Folios <u>57 a 63</u>	tal como se radicó inicialmente tal como se modificó el 17 de julio de 2007
		Folios <u>175 a 179</u>	
1.3.	<u>Dibujos:</u>	Folios <u>66 a 67</u>	tal como se radicó inicialmente
1.4.	<u>Prioridad:</u>	Fecha	5 de marzo de 2002
		País	Estados Unidos
		Número	10 / 091199

2. Modificaciones (artículo 34 D.486 y art. 22 Tratado PCT)

Se aceptan las modificaciones realizadas por el solicitante toda vez que no amplían el objeto inicial de la solicitud.

3. Análisis de la Prioridad

Se aceptan las prioridades anexadas, toda vez que corresponden a la misma materia de la solicitud en estudio

4. Objeto de la invención

- Título de la solicitud (folio 149) *PROCESO DE DESTILACIÓN REACTIVA PARA LA ALQUILACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS*
- Las reivindicaciones 1 a 13 de la solicitud en estudio se refieren a un proceso para la preparación continua de compuestos aromáticos monoalquilados en una columna de destilación reactiva que incluye una zona de rectificación superior, una zona de rectificación inferior y una zona de reacción entre dichas zonas de rectificación superior e inferior y que contiene además un catalizador de alquilación en la zona de reacción, dicho proceso comprende:
 - Introducir en la columna de destilación por encima de la zona de reacción y por debajo de dicha zona de rectificación superior al menos una porción de una materia prima que contiene olefina;
 - Introducir en la columna de destilación por debajo de la zona de reacción pero por encima de dicha zona de rectificación inferior, una cantidad de hidrocarburo aromático que tiene desde 6 hasta 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 reacción, dicha zona de rectificación incluye un rehervidor;
 - Mantener una presión interna en la zona de reacción y la combinación de materia prima de olefina e hidrocarburo aromático en reflujo en dicho rehervidor de tal forma que la temperatura en el rehervidor permanece por debajo de aproximadamente 265°C, y en donde la relación molar del hidrocarburo aromático a la olefina en la fase líquida está entre 20/1 a 100/1
- El anterior procedimiento busca proporcionar una nueva forma de alquilación de hidrocarburos.
- La Clasificación Internacional de Patentes (IPC) para esta solicitud es C07B37/00

5. De la solicitud de Patente

5.1. Descripción (artículo 28 D. 486)

Realizadas las modificaciones a la descripción según los requerimientos realizados en el art. 45, la presente solicitud ya cumple con el requisito de claridad o divulgación completa en la descripción. Por lo anterior, la descripción sí cumple con el requisito de claridad o comprensión de acuerdo al art. 28 de la Decisión 486.

5.2. Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

Realizadas las modificaciones al capítulo reivindicatorio, este define, es claro y conciso y además está lo suficientemente sustentado por la descripción. Por lo anterior, las reivindicaciones sí cumplen con el art. 30 de la Decisión 486.

6. Unidad de invención (artículo 25 D 486)

El capítulo reivindicatorio estudiado se refiere a una invención o a un grupo de invenciones relacionadas pero que conforman un único concepto inventivo.

Por lo anterior, la presente solicitud cumple con el requisito de unidad de invención de acuerdo al art. 25 de la Decisión 486.

7. Es una invención (artículo 15 D 486 literal a)-f))

Estudiado el capítulo reivindicatorio, el objeto de la solicitud puede considerarse como invención por no encontrarse dentro de lo estipulado en el art. 15 de la Decisión 486.

8. Excepción a la patentabilidad (artículo 20 D486 literal a)-d))

Estudiado el capítulo reivindicatorio, el objeto de la solicitud no se encuentra dentro del alcance de las excepciones señaladas en la legislación, por lo que el objeto de la solicitud puede ser patentable de acuerdo a lo estipulado en el art. 20 de la Decisión 486.

9. Reivindicaciones relativas a un uso o a un segundo uso (artículos 14 y 21 D 486)

El objeto de la solicitud corresponde a un producto y/o un procedimiento. Por lo anterior, la materia contenida en las reivindicaciones es invención..

10. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el estado de la técnica es *5 de marzo de 2002*
- Consultadas las bases de datos con que cuenta la oficina y las otras fuentes utilizadas para determinar el estado de la técnica no se encontró documento alguno relacionado con el objeto de la solicitud.

11. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

11.1. Novedad (artículo 16 D486)

- *Las reivindicaciones estudiadas corresponden de la número 1 a la 13 contenida en los folios 175 a 179*
- *De acuerdo con el numeral 10, no se encontró dentro del estado de la técnica, documento alguno que evidenciara la existencia de la invención.*
- *Por consiguiente se concluye que la presente solicitud es novedosa de acuerdo a lo estipulado en el art. 16 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina.*

11.2. Nivel inventivo

- *Las reivindicaciones estudiadas corresponden de la número 1 a la 13 contenida en los folios 175 a 179*
- *No se encontró dentro del estado de la técnica, de acuerdo al numeral 10, documento alguno que afecte el nivel inventivo.*

- *Por consiguiente se concluye que la presente solicitud tiene nivel inventivo de acuerdo a lo estipulado en el art. 18 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina.*

11.3. Aplicación industrial (artículo 19 D 486)

- *Las reivindicaciones estudiadas corresponden de la número 1 a la 13 contenida en los folios 175 a 179*
- *La presente invención sí tiene Aplicación Industrial ya que su objeto puede ser aplicado en la industria de explotación de hidrocarburos.*

12. **Conclusión**

En consecuencia y por todo lo expuesto anteriormente, se recomienda **Conceder** las reivindicaciones: 1 a 13 (folios: 175 a 179).

Bogotá, D.C., 4 de diciembre de 2007

CONCEPTO TECNICO No. 2468	EXAMINADOR TECNICO Código No. 202003
--	--