



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

04-86986

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO "UN PROCESO REACTIVO DE ALQUILACIÓN POR DESTILACIÓN INCLUYE

LA REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR IN SITU."

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL B01 J 38/50

71. SOLICITANTE SASOL NORTH AMERICA INC.

DOMICILIO HOUSTON, TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO ALVARO PEREA ORDÓÑEZ
TP 20.281

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

PETITORIO

00000000

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Radicación: 04806906 00000000 Folios: 91
Fecha (HH): 2004-09-03 18:15:52
Trámite: 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTACIÓN
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE :

☒ X

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒ X

Capítulo I.

☐

Capítulo II.

2

SOLICITANTE

(71)

Nombre: SASOL NORTH AMERICA INC.

Dirección: 900 Threadneedle, Suite 100, Houston, Texas 77079.

Nacionalidad o Domicilio: ESTADOUNIDENSE

Lugar de Constitución: Houston, Texas, Estados Unidos de América.

Teléfono:

Fax:

E-Mail:

IDENTIFICACION

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

Dirección: Avenida 82 No.10-62 Piso 6

Teléfono: 634 15 00

Fax: 376 22 11

E-Mail: patenta.bogota@bakernet.com

IDENTIFICACION

C.C.

☒ X

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 79.143.366 de

Usaquén

TP 20.281

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: VER ANEXO

Dirección: VER ANEXO

Nacionalidad o Domicilio: VER ANEXO

5 PCT (85)

Solicitud Internacional No. PCT/US03/01432

Fecha Enero 16, 2003

Publicación Internacional No. WO 03/076074

Fecha Septiembre 18, 2003

6 Título (54)

UN PROCESO REACTIVO DE ALQUILACION POR DESTILACIÓN INCLUYE LA REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR IN SITU.

7 Clasificación Internacional (51)

B01J 39/50

C05B 37/00

8 Prioridad

SI

☒ X

NO

☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

10/090,859

(31) Número de Solicitud

Marzo 5, 2002

9 Comprobante de pago No. 04-45190

Fecha JUNIO 4 DE 2004

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

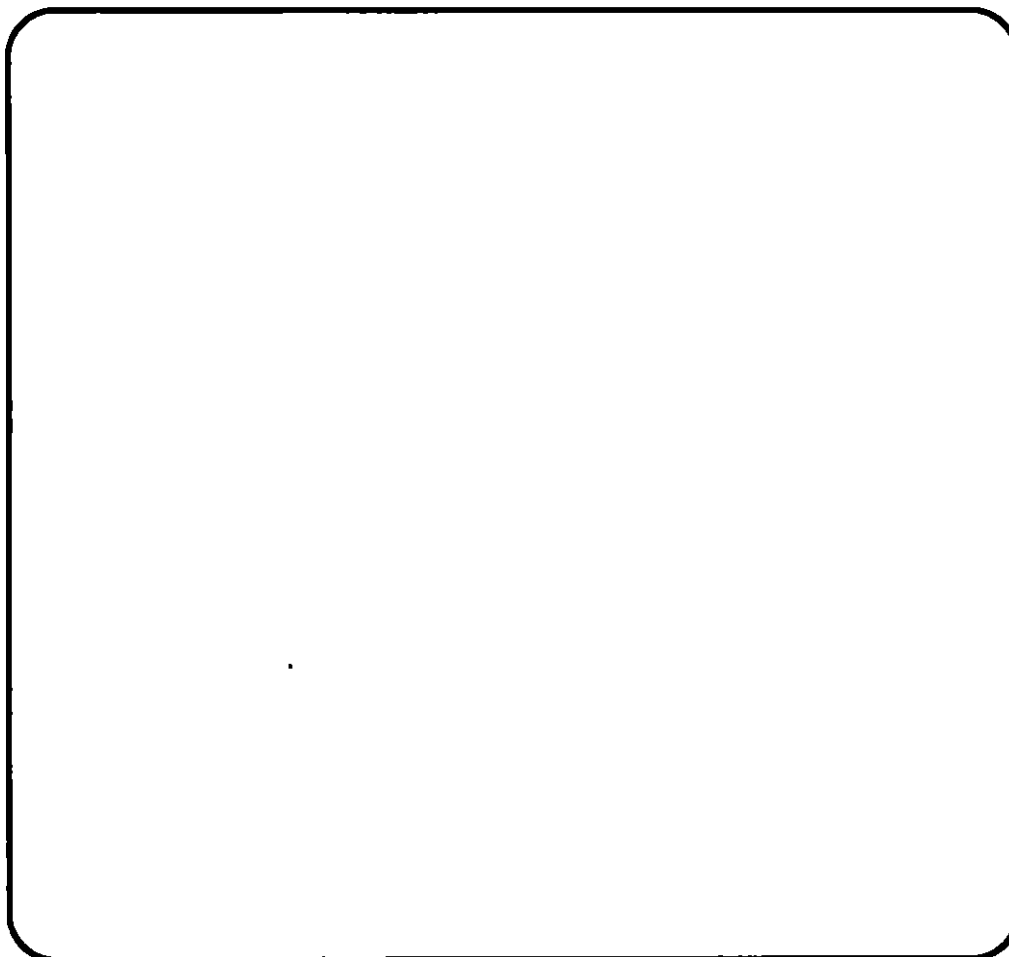
10

ANEXOS

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

11

FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: ALVARO CORREA ORDÓÑEZ

FIRMA:

C.C. 79.143.366 de
Usaquén

T.P. 20.281

0000003

NIT : 803176039-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA . 04 - 25,190
FECHA : JUNIO 4 DE 2004

Radicación : 0406906 00000000
Fecha (AÑO): 2004-09-03 10:15:52
Trámite : 011 PET-PATENT 378 FASE INCI 411 PRESENTAL
Dependencia: 2829 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios: 91

RECIBO CONSIGNACION RECIBO

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VALOR PAGO
ALVARO CORREA ORDÓÑEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	20351086	04/06/2004	206,293,000.00

RECIBO CONCEPTO PAGOS

CANT.	CONCEPTO	VALOR CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	122,000.00
	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	62,000.00
	TOTAL	184,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : Ely

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Nombre:	<u>MURRAY, Joy, L.</u>
Dirección:	<u>4910 Gladeview Dr.,</u> <u>Austin, Texas 78745,</u> <u>Estados Unidos de América</u>
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>

Nombre:	<u>HOWE, Richard, C.</u>
Dirección:	<u>3908 Lone Oak Trail,</u> <u>Round Rock, Texas 78681,</u> <u>Estados Unidos de América</u>
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>

Nombre:	<u><i>SORENSEN</i></u> <u>SORENSEN, Wayne, L.</u>	<i>(Folio 148)</i>
Dirección:	<u>12606 Oro Valley Cove,</u> <u>Austin, Texas 78729,</u> <u>Estados Unidos de América</u>	
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>	

Nombre:	<u>SZURA, Daniel, P.</u>
Dirección:	<u>3006 Addie Lane,</u> <u>Georgetown, Texas 78628,</u> <u>Estados Unidos de América</u>
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>

Nombre:	<u>GATES, Frank</u>
Dirección:	<u>737 County Road 180,</u> <u>Leander, Texas</u> <u>Estados Unidos de América</u>
Nacionalidad ó Domicilio:	<u>ESTADOUNIDENSE</u>

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
18 September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/076074 A1(51) International Patent Classification: B01J 38/50,
38/38, 38/56, C07C 5/22Cove, Austin, TX 78729 (US). SZURA, Daniel, P.; 3006
Addie Lane, Georgetown, TX 78628 (US). GATES,
Frank; 737 County Road 180, Leander, TX (US).

(21) International Application Number: PCT/US03/01432

(74) Agent: BUSHMAN, James, C.; Browning Bushman, PC,
Suite 1800, 5718 Westheimer, Houston, TX 77057 (US).

(22) International Filing Date: 16 January 2003 (16.01.2003)

(25) Filing Language: English

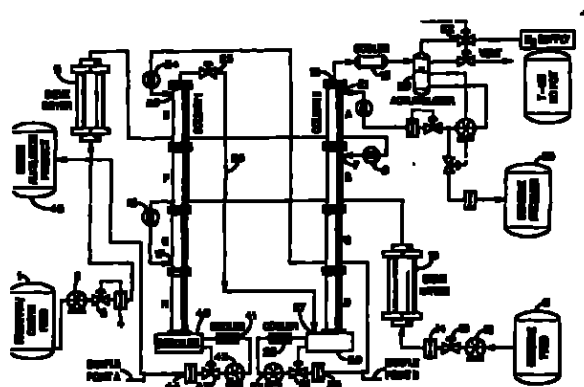
(81) Designated States (national): AR, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GR, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/090,859 5 March 2002 (05.03.2002) US(71) Applicant: SASOL NORTH AMERICA INC. [US/US];
Suite 100, 900 Threadneedle, Houston, TX 77079 (US).(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
European patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI,
SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(72) Inventors: WINDER, Barry, J.; 12600 Oro Valley Trail,
Austin, TX 78729 (US). WHARRY, Donald, L.; 117
White Sands Drive, Austin, TX 78734 (US). SCHELL,
John, R.; Apt. L-203, 2501 Lake Austin Blvd., Austin,
TX 78702 (US). BROWN, Mary, J.; 16338 Breakaway
Rd., Cedar Park, TX 78613 (US). MURRAY, Joy, L.;
4910 Gladeview Dr., Austin, TX 78745 (US). HOWE,
Richard, C.; 3908 Lone Oak Trail, Round Rock, TX
78681 (US). SORENSON, Wayne, L.; 12606 Oro ValleyPublished:
— with international search report

[Continued on next page]

(54) Title: A REACTIVE DISTILLATION ALKYLATION PROCESS INCLUDING IN SITU CATALYST REGENERATION



(57) Abstract: A unified process which couples a unique in-situ catalyst regeneration process with a continuous reactive distillation under pressure for the alkylation of light aromatic hydrocarbons such as benzene with C_2 - C_{20} olefins using a solid acid alkylation catalyst supported in the reflux zone (21) of a distillation column (section A). Periodic regeneration of the catalyst (sections B, F and G) is carried out with a countercurrent injection of a C_4 - C_{16} paraffin (35) below the benzene rectification zone at the top of the column, but above the catalyst zone while the aromatic hydrocarbon reaction feedstock (17) is injected continuously at a point above a rectification zone at the base of the column where the aromatic compound is separated from the paraffin and by-products washed from the catalyst. The use of the C_4 - C_{16} paraffin with the aromatic at a mole fraction in the range of 40 to 90% enables a regeneration temperature of about 175 - 250°C. to be achieved and maintained by adjusting the column pressure and aromatic reflux rate. Significantly lower pressures, on the order of 125 to 370 psig, are required to achieve regeneration temperature than would be otherwise required with the use only of the aromatic hydrocarbon to dilute and wash the by-products from the catalyst surfaces.



WO 03/076074 A1

WO 03/076074 A1



— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

A REACTIVE DISTILLATION ALKYLATION PROCESS INCLUDING IN SITU CATALYST REGENERATION

Field of the Invention

This invention relates to catalyst regeneration. More particularly, this invention relates to the in situ regeneration of solid acid catalysts in a unified, continuous, pressurized, reactive distillation process for the alkylation of light aromatic compounds, such as benzene and cumene.

Background of the Invention

The alkylation of aromatic compounds with olefins is an established commercial technology. For example, benzene alkylated with short chain (typically 2 to about 6 carbons) hydrocarbons has value as gasoline octane enhancer. Light aromatic compounds alkylated with longer chain (that is, having greater than about 8 - 10 carbon atoms) linear olefins are commonly sulfonated to produce surfactants suitable for use in detergent manufacture.

The alkylation of benzene and other light aromatic compounds has typically been carried out using hydrofluoric acid or a solid acid catalyst in a fixed bed, plug flow process. For example, U.S. Patent No. 2,860,173 discloses the use of a solid phosphoric acid as a catalyst for the alkylation of benzene with propylene to produce cumene. More recently, the use of Friedel Crafts catalysts, especially aluminum chloride and certain natural zeolites and synthetic commercial sieves, as alkylation catalysts, has been taught.

Still more recently, alkylation of benzene and light aromatics with C_6-C_{30} olefin co-fed with the aromatic over a solid catalyst bed in a reactive distillation column has been proposed carried out in a reactive distillation column (U.S. Patent No. 5,770,782).

However, there continue to be problems associated with commercial alkylation processes. For one thing, most of the above processes have practical

- 2 -

limits on the amount of aromatic that can be economically co-fed with the olefins, thus resulting in low yields of the desired alkylated products. The typical range for benzene to olefin mole ratio using HF alkylation technology is 4/1 to 8/1. The fixed bed, plug flow solid acid technology referred to above is practiced using a
5 benzene/olefin molar ratio of 15/1 to 30/1. The examples proposed for reactive distillation in U.S. Patent No. 5,770,782 used a 5/1 to 20/1 benzene/olefin mole ratio for the co-fed mixture and indicate a need for mechanical mixing of the aromatic and olefin before they enter the catalyst bed to assure adequate conversion and alkylate yield.

10 In addition, all these processes have a significant tendency to produce polysubstituted, in particular, dialkylated aromatics. Solid acid alkylation catalysts tend to deactivate more rapidly in the presence of dialkylated aromatic products. Carbonaceous deposits and heavy organics build up on the catalyst surface, with resultant decrease in catalyst effectiveness and a need to shut the process down
15 to regenerate the catalyst. Most of these problems are directly related to the exothermic nature of the reaction, which has a tendency to be severe and difficult to control. Regeneration is typically provided using benzene maintained in the liquid phase at a pressure of 500 plus psig and temperatures in excess of 250° C.

It is clear that a need exists for a method of alkylation of light aromatics with
20 straight chain olefins that has high olefin conversion rates, a high selectivity for mono-substituted products, and prolonged catalyst effectiveness. Reducing the severity of operating conditions would improve the likelihood of achieving such results.

- 3 -

Summary of the Invention

This invention provides a unified reactive distillation process and system useful in the preparation of mono-alkylated aromatic compounds by the solid acid-catalyzed reaction of light aromatic compounds with low molecular weight, straight chain olefins, which allows for the periodic in situ regeneration of the catalyst, i.e., in the distillation column.

The aromatic alkylation process of the invention involves a reactive distillation process and comprises a continuous, pressurized process using a distillation column configuration and system including a reactive zone, a first rectification zone at the top of the distillation column for rectification and recovery of unreacted aromatic hydrocarbon feedstock, an intermediate reactive zone containing a solid acid alkylation catalyst, and a second rectification zone positioned below and in communication with the reactive zone, where unreacted aromatic hydrocarbon and olefin feedstock may be separated from the alkylation product and any by-products. Below the second rectification zone is a reboiler and means for withdrawing the alkylation product from the column. Suitably positioned injectors allow for the controlled introduction of aromatic hydrocarbon compound and olefin feedstock.

In the reactive distillation alkylation process at least a portion of a suitable olefin feedstock is introduced at a point between the intermediate catalyst zone and the upper rectification zone, and at least a portion of a suitable aromatic hydrocarbon feedstock is introduced at a point between the catalyst zone and a second, lower, rectification zone, and the aromatic hydrocarbon is refluxed upwardly through the catalyst zone to contact and react with the descending olefin feedstock in a counter-current, liquid phase reaction. In such preferred system, the conditions of the reaction require that the internal pressure in the reactive zone is maintained constant and above about 1 atmosphere, preferably between about 20 and about 200 psig, and the combination of olefin and aromatic hydrocarbon in the reboiler maintained at or near reflux such that the temperature in the reboiler stays below the thermal degradation temperature for the alkylated product, which is about

265°C, and the molar ratio of the aromatic hydrocarbon to the olefin in the liquid phase can be maintained between about 30/1 to about 100/1, preferably between about 40/1 to about 80/1.

Regeneration of the catalyst in reactive distillation alkylation process is required as a result of a build-up on the surface of the catalyst of reaction by-products that "poison" the catalyst, lessening its effectiveness and causing a loss of conversion. According to a preferred aspect of the present invention, periodic regeneration of the alkylation catalyst can be accomplished in the distillation column periodically by ceasing flow of the olefin feedstock and injecting an effective amount of a suitable paraffin into the column counter-current to the flow of the aromatic hydrocarbon feedstock and adjusting the internal column pressure and temperature in the catalyst zone to achieve the desired regeneration temperature which, as is well known in this art, is within the range of above about 175°C, generally from about 175°C. to about 250°C.

Typically, the preferred regeneration method of the invention will be to periodically inject the paraffin into the distillation column at a point below the first rectification zone and above the catalyst, whereby the paraffin intermixes with the refluxing aromatic hydrocarbon feedstock in counter-current flow through the catalyst zone and, in combination with the aromatic hydrocarbon, dilutes and dissolves the by-products and other material from the catalyst surface and transports it into the reboiler for recovery and disposal.

The use of a counter-current flow of paraffin and aromatic hydrocarbon in the column provides an unexpected reduction in the required operating pressure to achieve the desired regeneration temperature in the catalyst zone. The process permits regeneration at milder conditions, e.g., 175-250°C, than typically environmental in a fixed bed process. The temperature may be adjusted using both the internal pressure of the column and the reflux rate of the aromatic hydrocarbon. For example, at a column pressure of 125 to 370 psig, a composition of 40-90 mole % aromatic hydrocarbon with paraffin can be employed.

Brief Description of the Drawings

Fig. 1 provides a schematic representation of a continuous reactive distillation alkylation system using the catalyst regeneration process of the present invention. The depiction shows two separate and connected columns performing
5 as a single system.

Fig. 2 is a graph showing the regeneration temperature profile throughout the column.

Fig. 3 is a graph comparing experimental data on paraffin plus benzene regeneration with simulated paraffin plus benzene regeneration.

10 Fig. 4 is a graph similar to Fig. 3 showing simulated regenerations at higher pressures.

Fig. 5 is a graph showing regeneration temperatures as a function of benzene reflux rates; and

15 Fig. 6 is a graph showing the relationship between benzene reflux at various rates as a function of the mole % benzene.

- 6 -

Detailed Description of Preferred Embodiments

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

The preferred olefins include those straight chain mono-unsaturated olefins having from 2 to about 30 carbon atoms, preferably from about 8 to about 20 carbon atoms and, more preferably, from 10 to 14 carbon atoms. A particularly preferred olefin feedstock for detergent range alkylate comprises a mixture of C₈-C₁₈ olefins with C₈-C₁₈ paraffins derived from a commercial paraffin dehydrogenation process.

The preferred paraffins or paraffin feedstock suitable for use in the alkylation catalyst regeneration process of the present invention include paraffins having from C₄ to C₁₈ carbon atoms. In the case of gasoline range alkylation, paraffins of C₄ to C₁₈ carbon content, are preferred while in the case of detergent range alkylation, paraffins of C₈ to C₁₈ carbon content are preferred.

The catalyst regeneration process of the present invention is conveniently carried out in a unified, continuous reactive alkylation process such as that disclosed in co-pending application Serial No. _____, filed concurrently herewith and entitled "A Reactive Distillation Process for the Alkylation of Aromatic Hydrocarbons", the disclosure of which is hereby incorporated by reference. In that process, using a reactive distillation configuration such as that disclosed in accompanying Fig. 1, an olefin/paraffin mixture is injected below the benzene rectification zone at the top of the distillation column, but above the catalyst zone. The aromatic hydrocarbon is continuously injected at a point below the solid catalyst reactive zone and above a rectification zone, in which it can be separated from the alkylated product, paraffin and unreacted olefin that descends from the reactive zone on its way to the reboiler.

- 7 -

The alkylation reaction takes place primarily in the liquid phase on the solid catalyst in the reactive zone. Catalysts that may be employed for this invention include such acid zeolitic materials as W-Zeolite, beta-zeolite, acidic mordenite, acid clays, such as montmorillonite and medium pore zeolites such as ZSM-5, ZSM-12, 5 ZSM-18, ZSM-20, MCM-22, and BETA, L, Y, mordenite, as well as rare earth exchanged forms or de-aluminated forms of the listed zeolites. Other catalysts that may be employed in the practice of this invention are the fluorided versions of the above-mentioned zeolites and aluminum chloride impregnated on alumina, clays and silica-alumina. The catalyst can be maintained in place by supporting it on 10 structured packing, such as Koch-Glitch KATAMAX brand catalytic structured packing, or alternatively arranged in other ways familiar to those skilled in this art, for example, in a series of beds on perforated trays or in beds positioned in the liquid down comers of a trayed distillation column. The structured can also be used in the rectification zones, without catalyst, to improve the evaporation and 15 condensation efficiency in those zones.

During the alkylation process, as disclosed in the referenced application, the molar ratio of the aromatic hydrocarbon to the liquid phase olefin in the reactive zone is maintained through adjustment of the column internal back pressure, the aromatic hydrocarbon reflux rate, the energy input into the reboiler, the amount of 20 aromatic hydrocarbon removed while maintaining the column at or approaching total reflux, and the input flow of aromatic hydrocarbon. Coupling the reflux rate of the aromatic hydrocarbon with the relatively low introduction of additional aromatic hydrocarbon into the column will tend to increase the composition of aromatic hydrocarbon refluxing into the reactive zone and keep the molar ratio of the 25 aromatic hydrocarbon to the olefin in the reactive catalyst zone at a higher level..

The higher mole ratios of aromatic hydrocarbon to olefin that can be generated with counter-current flow of the liquid phase olefin and the higher reflux of aromatic compound into the reactive zone has been demonstrated to have several unexpected advantages:

- 8 -

First, the higher aromatic compound to olefin mole ratios in the reactive zone enables a larger catalyst zone, tending to stabilize the reaction and make it very isothermal in the distillation column. Prior attempts to keep an isothermal process typically involved mixing the aromatic hydrocarbon with the feed of the
5 olefin/paraffin mixture;

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

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

In the example set forth below, the regeneration process of this invention was
20 carried out in a continuous reactive distillation column depicted in Fig. 1. As shown in Fig. 1, for convenience, two separate columns were employed and designed to perform as a single reactive distillation column. Differential pressure control established vapor transport between the lower half (column 1) and the upper half (column 2). Liquid transport between upper segments (column 2) and lower
25 segments (column 1) was handled by a pump and flow control from the base of column 2.

The catalysts employed were solid acid mordenite and Y zeolites. The catalyst is granulated to a 16 x 40 U.S. mesh size, dried at an appropriate temperature to activate it, and loaded into 54 KATAMAX catalyst packing elements.

- 9 -

Each element has a 2 inch outside diameter and is 5.5 inches long. The mass of catalyst loaded into the column will depend on its density. However, since each of the KATAMAX elements all had the same internal catalyst volume (50.8cc), the catalyst was equally distributed by using 9 KATAMAX elements in each of Sections B, C, D, E, F, and G as shown in Fig. 1. Transition from detergent range alkylation to catalyst regeneration is made by stopping the injection of the $C_{10} - C_{14}$ paraffin/olefin mixture and replacing it with a $C_8 - C_{10}$ paraffin, while maintaining the benzene flow rate and reflux rate at the base of the column. In situ counter-current regeneration is achieved by raising the column pressure to between about 125 to 250 psig while maintaining the benzene flow at a relatively low rate with high reflux. Once the column pressure and benzene reflux become stable again, the paraffin is injected from the storage tank 1. The paraffin feed is pumped from a storage tank 1 at a controlled rate using pump 2, Control Valve 3 and mass flow sensor 4.

The paraffin feed passes through a 4A molecular sieve bed 5 where it is dried, and then through preheater 6, where the temperature is adjusted to match the measured reflux temperature inside the column at the point of injection. The temperature is monitored and adjusted upward to match the reflux temperature as the paraffin composition in the column increases. The point of paraffin injection is conveniently the same point as the olefin feed, that is, just above the KATAMAX catalyst elements in Section B, which is just below Section A, the rectification zone that separates and refluxes the aromatic hydrocarbon (which, in each of the examples, is benzene). Benzene injection temperatures at the base of the column and at the benzene reflux injection point are adjusted upward to match the increase in the reflux temperature as the paraffin content increases. The regeneration in this counter-current manner is maintained for about 8 to about 36 hours, depending on such parameters as the type of catalyst being used and the degree to which it became deactivated.

Following regeneration, transition back to the alkylation mode is achieved by stopping the flow of paraffin while maintaining or adjusting the flow of the aromatic

hydrocarbon at the base of the catalyst bed to maintain the aromatic hydrocarbon in reflux. The column temperature is allowed to cool back to alkylation reaction temperature, while in aromatic hydrocarbon reflux condition. This is accomplished generally by gradually decreasing the column pressure back to the pressure at which the alkylation reaction takes place. The refluxing of the aromatic hydrocarbon acts to cool the column relatively quickly.

At the appropriate temperature, olefin feedstock can be re-introduced to once again begin the alkylation process. In the example below, as in the referenced application, the preferred olefin feed set forth is a paraffin/olefin feedstock derived from a paraffin dehydrogenation process. The olefin/paraffin mixture is pumped from Feed Storage Tank 1 at a controlled rate, is passed through a 4A molecular sieve bed 5 where it is dried, and then through preheater 6, where the temperature is adjusted to match the measured reflux temperature inside the column at the point of injection. The injection temperature is monitored and adjusted upward to match the measured reflux temperature inside the distillation column at the point of injection. The point of olefin feed injection is just above the KATAMAX catalyst elements in Section B, which is just below Section A, the rectification zone that separates and refluxes the aromatic hydrocarbon (which, in each of the examples, is benzene).

The aromatic hydrocarbon is pumped from storage tank 11 using pump 12, with flow controlled by control valve 13 and monitored using mass flow meter 14. Prior to injection, the aromatic hydrocarbon is also passed through a molecular sieve dryer and is heated to about 5-10°C. below its boiling point at the experimental internal column pressure. Thus, it is injected as a liquid, but generally will quickly flash due to the heat from the liquid and vapor rising out of the reboiler. As depicted in Fig. 1, the injection point 17 of the aromatic hydrocarbon is at the base of Section G, but above the rectification zone (Section H) which is immediately above the reboiler 40. This is the primary injection point and sets up the

- 11 -

counter-current flow of aromatic hydrocarbon with the olefin descending as a liquid from its injection point 7 (above the catalyst in Section B).

The aromatic hydrocarbon employed in the example was benzene. Benzene vapor in the column is taken overhead and condensed in cooler 19 and accumulated in vessel 20. The accumulated benzene is reinjected as reflux at point 21 in rectification zone A. As will be appreciated by those skilled in the art, this can be through level control from the accumulator vessel 20 or on flow control to the column along with a stream that removes excess benzene storage to tank 25 using the appropriate monitoring and flow controlling apparatus.

The desired operating pressure is adjusted and maintained using cascade control with appropriate nitrogen injection and venting into and out of the accumulator tank 20. The two column configuration depicted in the drawing was also used in the example. The two columns were operated as one by means of heaters and flow control valves. The benzene vapor, as it leaves Section E and flows between the columns, is maintained at the appropriate temperature and pressure by means of an electrically heated and controlled vapor transport line 26. Benzene vapor enters the base of Section D of the column at point 27 and continues through segments D, C and B. The flow between the columns is controlled at control valve 23 using a relatively low differential pressure, usually about 2 psig.

Unreacted olefin and paraffin, as well as crude alkylate product, any by-product and liquid phase benzene are accumulated in vessel 30, below Section D, cooled at 35, and pumped to the top of Section E on level control. The liquid from pump 32 is reheated at 34 to precisely the reflux temperature of the column at the injection point 35. The liquid then continues to descend through the catalyst zone (Sections E, F and G into rectification zone H and reboiler 40. Crude linear alkyl benzene product, paraffin, higher molecular weight bottoms product and trace levels of unreacted olefin, if present, removed through reboiler 40 on level control and pumped to storage in tank 45.

- 12 -

There are two liquid phase sample points at which the data on the crude alkylate product, as set forth in tables 1 and 2 below, were collected. Sample point A is the final product after passing through all catalyst sections. Sample point B is an intermediate product representing 50% of the catalyst residence time. A third sample point, not shown, can be at the base of the benzene overhead accumulator 20. This can be used to measure benzene purity.

EXAMPLE 1

A unique feature of the reactive distillation unit of the present invention is the ability to regenerate the catalyst in situ at a set of regeneration conditions that are in general milder than those required to regenerate a plug flow fixed bed catalytic reactor. Typically the fixed bed process calls for the use of pure benzene to be maintained in the liquid phase at 500 psig and 250°C regeneration temperature.

An example of catalyst deactivation and subsequent regeneration for the reactive distillation process was conducted as follows. A 1379.27 g of TOSOH 330Y was loaded into the 54 KATAMAX structured packing elements and placed in the reactive distillation column shown in Fig. 1. The reboiler was charged with benzene and the column was brought to reflux benzene at 50 - 52 psig column pressure. Paraffin/olefin feed shown in Fig. 1 as feed to section B was initiated at 50 g/min. Benzene injection at the base of the column, section G, was maintained at 10 g/min. The reactive distillation column was operated at the conditions listed in Table 2. Samples of liquid product were removed from two sample points. Sample point A is cooled liquid product removed from the reboiler and represents the total conversion in the reactive distillation column. Sample point B is a cooled liquid sample removed from the intermediate accumulator at the base of column, section D. This sample point represents the conversion at 50% of the catalyst volume. The TOSOH 330 Y zeolite solid acid catalyst was operated per the condition shown in Table 2 for a total of 118.5 hours on stream. During this operating period the TOSOH 330 Y experienced significant deactivation. The

- 13 -

conversion at point B was initially 99.96 % with a residual bromine index in the crude benzene, paraffin/olefin and alkylate product of 1.1 cg/g. The catalyst in sections B, C, and D experienced significant deactivation as the conversion dropped to 24.7% (Bromine Index 2185) at 118.5 hours on stream. Similarly Sections E, F, and G experienced deactivation from 100% conversion (Bromine Index non detectable) to 88.8% conversion with a residual bromine index of 829 cg/g. The catalyst deactivates from top to bottom in the distillation column. After 118.5 hours on stream, the paraffin/olefin mixture was discontinued and the column refluxed benzene at 134°C for 2 hours as the crude alkylate is washed from the catalyst bed into the reboller. During this period the paraffin/olefin feed in the storage tank was replaced with a paraffin feed of the same molecular weight and carbon number distribution as shown in Table 1. The column back pressure is increased to 125 psig and the benzene reflux stabilizes at 125 psig. A uniform column temperature of only 172°-175°C is achieved with benzene reflux at 125 psig back pressure. Paraffin injection is initiated at 50 g/min through H101 at a point just above the first section containing the catalyst structured packing. The counter-current paraffin injection alters the composition in the column which increases the reflux temperature. The counter-current paraffin flow establishes a regeneration temperature profile as shown in Fig. 2. This increases the column temperature profile from the uniform 172-175°C with benzene reflux to the range of 187° to 205°C. Additional heating was applied to the column through skin heaters in order to reach the 200°C regeneration temperature at 125 psig. The additional heating is required to achieve the regeneration temperature due to the mechanical upper pressure limit on the reactive distillation column. The regeneration conditions used in this example are paraffin rate: 50 g/min, benzene rate 10 g/min, column back pressure 125 psig, and benzene set on total reflux at the top of the column. This counter-current paraffin regeneration was maintained for 24 hours. The number of hours can vary from 8 to 36 hours depending on the degree of deactivation of the catalyst. Following regeneration, the paraffin flow is stopped, the column is cooled

WO 03/076074

PCT/US03/01432

- 14 -

and pressure readjusted to 50 psig reaction pressure in a benzene reflux. Once the column is stable at 50 psig and under benzene reflux, the paraffin/olefin feed is re-established at the top of section G. The analysis of liquid samples from sample points A and B confirms that the catalyst has been completely regenerated.

000022
22

WO 03/076074

PCT/US03/01432

- 15 -

Table 1

Capillary GC Analysis of Paraffin/Olefin Feed		
Feed	A	B
	Weight %	Weight %
< C ₁₀	0	0
C ₁₀	1.53	1.98
C ₁₁	3.85	3.71
C ₁₂	3.83	3.83
C ₁₃	2.45	2.44
C ₁₄	0.33	0.36
C ₁₅	0	0
Total Olefin	11.99	12.32
Linear Paraffin		
< C ₁₀	0.18	0.07
C ₁₀	14.42	19.09
C ₁₁	31.84	29.72
C ₁₂	28.43	24.88
C ₁₃	14.42	13.25
C ₁₄	0.62	0.48
C ₁₅	0.19	0.2
Total Paraffin	88.1	87.69
Avg MW (g/mole)	163.6	162.9
Bromine No.(Cg/g)	10.8	10.4

Table 2

	Time on Stream (hrs.)	Sample Point B Olefin % Conv	Sample Point B Bromine Index (ppb)	Sample Point A Olefin % Conv	Sample Point A Bromine Index (ppb)	Paraffin + Olefin Injection Rate (g/min)	Benzene Feed Injection Rate (g/min)	Column Pressure (psig)	Average Catalyst Zone Temp. (°C)	Refined Benzene Injection Rate (g/min)	Liquid Phase Benzene/Olefin Molar Ratio
5	5	100	0	88.88	1.1	88.8	10.1	82	144	184	87
	7	88.84	4.2	88.3	275	48.8	8.8	82	144	182	84
	25	88.9	5	88.8	410	48.8	10.1	82	140	127	81
	28	100	3	88.8	488	48.8	10.0	82	144	211	73
10	31	100	1	88.8	460	48.7	9.8	82	144	178	84
	32	100	1	28.3	2347	48.7	10.0	81	144	183	48
	34	100	1	28.3	2181	48.8	10.0	81	141	148	53
	34.5	88.8	308	18.8	2381	48.8	8.8	81	143	187	88
15	38.5	88.8	383	20.8	2222	48.8	8.8	81	144	172	88
	39.5	88.8	218	12.8	2188	88.1	10.1	82	144	171	88
	118.5	84.8	1088	38	2080	88.1	10	82	144	177	82
	118.5	88.8	888	24.7	2188	88.1	8.8	82	144	177	88
Regeneration for 24 hours at 187-188 °C using Catalyst carried Paraffin and Benzene											
20	8	100	1	100	1	48.7	10	80	141	88	30
	8	100	1	100	1	48.7	8.8	80	141	88	27
	10	100	1	88.3	27	48.8	8.8	80	141	81	28

Example 2

The injection of paraffin above the catalyst is one means of increasing the steady state regeneration temperature in the reactive distillation column. This paraffin injection provides a temperature increase as well as additional washing action to transport the by-products on the catalyst and transfers them to the reboiler. This effect of increased regeneration temperature with paraffin injection can be applied at higher pressure and will continue to achieve a stepwise advantage for reaching higher regeneration temperature at a given distillation column pressure. This effect can be modeled to determine the extent of the advantage beyond the pressure limit of the experimental reactive distillation column shown in Fig. 1. Table 3 and Fig. 3 compare experimental data at 125 psig, 50 g/min of C₁₀-C₁₃ paraffin injection above the catalyst bed, and 10 g/min. benzene injected below the bed at the base of section G with distillation, simulation using ASPEN Plus 10.1. The simulation conditions are identical to the experimental operating conditions with n-dodecane used to simulate the injected paraffin. The catalyst bed lies between Stage 6 and 18 for the simulation. The 125 psig pressure range is within the mechanical limit of the reactive distillation column shown in Fig. 1. Fig. 3 shows a good correlation between experimental data and the simulation. The advantage of counter-current paraffin injection and benzene at reflux can be shown by further simulations at higher column back pressures. These higher pressure simulations using ASPEN Plus 10.1, were all conducted at 50 g/min n-dodecane injection, 10 g/min benzene injection into Section G and at total benzene reflux. The data for the higher pressure simulations are shown in Table 4 and graphed in Fig. 4. The simulation at 180 psig shows that a regeneration temperature of 200°C will be achieved. Increasing the pressure to 260 psig can achieve a regeneration temperature of 224°C. Increasing the column back pressure to 370°C will achieve a regeneration temperature of 250°C. The simulations indicate that the combination of a counter-current paraffin injection with total benzene reflux will achieve increases in regeneration temperature of 8 to 12 degrees Centigrade while

WO 03/076074

PCT/US03/01432

- 18 -

maintaining a uniform temperature in the catalyst zone placed between stages 6 and 18. The total benzene reflux also provides the maximum liquid phase benzene concentration in the catalyst zone. Commercial regeneration of fixed bed process requires 500 psig reactor pressures to maintain the benzene in the liquid phase
5 in order to achieve a 250°C regeneration temperature.

Table 3					
Reactive Distillation Column Temperature Points	Simulation Stage Number	Benzene Simulation	Paraffin + Benzene Regeneration Simulation	Experimental Benzene Reflux Profile	Exp Paraffin + Benzene Regeneration Profile
Overhead Vapor Temp	1	170.379	170.379	171.379	167.6276
	2	170.379	170.379		
	3	170.379	170.380		
	4	170.379	170.387		
DA-220-1	5	170.380	170.634	173.439	173.3027
	6	170.388	178.318		
DA-220-2	7	170.388	178.317	173.355	178.8502
	8	170.388	178.317		
DA-220-3	9	170.388	178.317	173.138	180.138
	10	170.388	178.317		
DA-220-4	11	170.388	178.317	170.337	178.9793
	12	170.388	178.317		
IF-215	13	170.388	178.317	174.791	181.7515
	14	170.388	178.317		
DA-210-1	15	170.388	178.317	174.700	187.0356
	16	170.388	178.318		
DA-210-2	17	170.388	178.318	174.719	191.2628
	18	170.388	178.318		
DA-210-3	19	170.388	178.320	178.403	195.5427
	20	170.388	178.382		
	21	170.388	179.122		
	22	170.388	187.080		
DA-210-4	23	170.383	230.409	178.308	224.8719
Reboiler Temp	24	170.581	291.900	175.140	285.1487

Table 4 ASPEN Plus 10.1 Simulation of Effect of Paraffin Injection at the Top of the Catalyst Bed (above Stage 6) as a function of Column Back Pressure												
Column Distillation Stage	Basecase Reflux @ 150 psia	Paraffin + Basecase @ 150 psia	Temperature Increase in Catalyst (C)	Basecase Reflux @ 160 psia	Paraffin + Basecase @ 160 psia	Temperature Increase in Catalyst (C)	Basecase Reflux @ 200 psia	Paraffin + Basecase @ 200 psia	Temperature Increase in Catalyst (C)	Basecase Reflux @ 370 psia	Paraffin + Basecase @ 370 psia	Temperature Increase in Catalyst (C)
Top 1	170.20	170.20	0.00	191.01	191.10	0.10	214.37	214.20	0.00	230.07	230.07	0.00
2	170.20	170.20	0.00	191.01	191.10	0.10	214.37	214.20	0.00	230.07	230.07	0.00
3	170.20	170.20	0.00	191.01	191.10	0.10	214.37	214.20	0.00	230.07	230.07	0.00
4	170.20	170.20	0.01	191.01	191.00	0.10	214.37	214.20	0.00	230.07	230.01	0.04
5	170.20	170.00	0.20	191.01	191.04	0.03	214.37	214.70	0.01	230.07	230.34	0.77
6	170.20	170.00	7.00	191.01	190.00	0.00	214.37	230.34	10.07	230.07	230.30	11.70
7	170.20	170.00	7.00	191.01	190.00	0.00	214.30	230.34	10.07	230.07	230.30	11.70
8	170.20	170.00	7.00	191.01	190.00	0.00	214.30	230.34	10.07	230.07	230.30	11.70
9	170.20	170.00	7.00	191.01	190.00	0.00	214.30	230.34	10.07	230.07	230.30	11.70
10	170.20	170.00	7.00	191.01	190.00	0.00	214.30	230.34	10.07	230.07	230.30	11.70
11	170.20	170.00	7.00	191.01	190.00	0.00	214.30	230.34	10.07	230.07	230.34	11.77
12	170.20	170.00	7.00	191.01	190.00	0.00	214.30	230.34	10.07	230.07	230.02	11.00
13	170.20	170.00	7.00	191.01	190.00	0.00	214.30	230.34	10.07	230.07	230.00	12.00
14	170.20	170.00	7.00	191.01	190.00	0.00	214.30	230.34	10.07	230.07	230.00	14.00
15	170.20	170.00	7.00	191.01	190.00	0.00	214.30	230.34	10.07	230.07	230.70	10.21
16	170.20	170.00	7.00	191.01	190.00	0.00	214.30	230.30	10.07	230.07	231.00	00.00
17	170.20	170.00	7.00	191.01	190.00	0.00	214.30	230.30	10.10	230.07	230.40	100.00
18	170.20	170.00	7.00	191.01	190.01	0.00	214.30	230.70	10.00	230.07	230.14	171.07
19	170.20	170.00	7.04	191.01	190.00	0.01	214.30	230.00	10.00	230.07	230.07	100.11
20	170.20	170.00	0.00	191.01	200.00	0.04	214.30	230.00	10.10	230.07	230.10	100.00
21	170.20	170.00	0.74	191.01	200.00	10.07	214.30	230.01	10.00	230.00	230.00	100.00
22	170.20	167.00	10.70	191.01	200.10	04.14	214.30	230.00	100.01	230.00	230.00	100.00
23	170.20	200.41	00.00	191.01	200.00	100.01	214.30	230.04	100.00	230.00	230.07	100.01
Reboiler 24	170.20	200.00	101.00	191.01	200.00	100.07	214.30	230.04	100.17	230.00	230.00	100.00

The data in Table 4 show that at high benzene reflux rates which achieve greater than 80 mole % benzene composition in the column, the paraffin injection provides an unexpected 7 to 15°C temperature increase at all pressures from 125 psig to 370 psig. This confirms the experimental results of Example 2 as seen in Table 3.

Example 3

Another mode of column operation can also be used to achieve high regeneration temperatures without significant increases in column pressure. This mode of operation also uses counter-current paraffin injection at the top of the catalyst bed and injection of benzene below the catalyst but maintained at reflux. A significant unexpected advantage from reducing the benzene reflux rate with paraffin injection was observed through ASPEN Simulation. Target regeneration temperatures in the range of 200° to 250°C could be achieved by reducing the benzene reflux from 150 g/min down to 18 g/min while maintaining liquid phase benzene molar compositions of 50% to 87% in the catalyst zone. ASPEN Plus 10.1 using a RAD FRAC Model was used to determine the composition in the distillation column and the temperature in the catalyst zone. Simulation data is summarized in Table 5 and plotted in Fig. 5 and Fig. 6. The data shows that a steady state regeneration temperature of 200°C within the catalyst bed (Stage 6 to Stage 18) can be achieved while maintaining a benzene liquid phase mole fraction of 67 mole %. This column composition and temperature is achieved at a reflux rate of 54 g/min of benzene at the top of the column. Similarly, a regeneration temperature of 223°C is achieved with a further reduction of benzene reflux to 18 g/min while still maintaining a liquid phase molar benzene composition of 49 mole % in the catalyst zone. These compositions can be maintained for the 8 to 36 hours required to regenerate the catalyst.

WO 03/076074

PCT/US03/01432

- 21 -

Table 5						
ASPEN Plus 10.1 RAD FRAC Simulation of Counter Current n-dodecane and Benzene Reflux at 125 psig, 50 g/min C12, 10 g/min Benzene						
	Benzene Reflux Rate 150 g/min		Benzene Reflux Rate 54 g/min		Benzene Reflux Rate 18 g/min	
Simulation Stage Number	Internal Temperature (C)	Benzene Liquid Mole Fraction	Internal Temperature (C)	Benzene Liquid Mole Fraction	Internal Temperature (C)	Benzene Liquid Mole Fraction
1	178.51	1.00000	178.04	0.99998	178.04	0.99994
2	178.51	1.00000	178.05	0.99974	178.08	0.99932
3	178.52	1.00000	178.23	0.99888	178.54	0.99193
4	178.53	0.99985	178.38	0.98204	182.08	0.90344
5	178.87	0.99481	200.89	0.87813	223.78	0.49139
6	188.55	0.87817	200.89	0.87813	223.78	0.49139
7	188.55	0.87818	200.89	0.87813	223.78	0.49139
8	188.55	0.87818	200.89	0.87813	223.78	0.49140
9	188.55	0.87817	200.89	0.87813	223.78	0.49141
10	188.55	0.87817	200.89	0.87815	223.77	0.49147
11	188.55	0.87817	200.88	0.87823	223.74	0.49184
12	188.55	0.87818	200.85	0.87857	223.88	0.49220
13	188.55	0.87818	200.82	0.87885	223.59	0.49284
14	188.55	0.87818	200.82	0.87888	223.58	0.49289
15	188.55	0.87818	200.82	0.87887	223.58	0.49288
16	188.55	0.87818	200.81	0.87894	223.48	0.49338
17	188.55	0.87818	200.58	0.87724	223.22	0.49510
18	188.55	0.87817	200.43	0.87865	222.38	0.50088
19	188.55	0.87818	199.78	0.88614	219.41	0.52122
20	188.72	0.87450	199.87	0.88420	219.48	0.52084
21	188.28	0.85885	200.40	0.87896	219.78	0.51876
22	201.14	0.75098	203.30	0.65123	221.34	0.50780
23	250.38	0.49332	217.20	0.53703	229.26	0.45851
24	308.20	0.30387	258.88	0.30358	268.88	0.30358

- 22 -

As seen in Table 5, at operating pressures as low as 125 psig and with sufficient paraffin injection, one can achieve a significant increase in column regeneration temperature by reducing the benzene reflux rate but still maintain significant and needed benzene concentration in the column. Thus, as seen from
5 the data in Table 5, a reduction of the benzene concentration from 87 mole % to 50 mole % will shift the column regeneration temperature from about 186°C to about 250°C.

As noted above, the counter-current paraffin injection permits a selection and tailoring of the regeneration conditions to suit a given catalyst. Some catalysts may
10 require higher benzene concentrations at a given regeneration temperature. Those conditions can be achieved with paraffin injection and by adjusting the benzene reflux rate. Thus, one can achieve regeneration temperature at lower pressure and still maintain proper benzene composition.

Modifications of the apparatus, procedures and conditions disclosed herein
15 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 regeneration of a solid acid alkylation catalyst in a reactive distillation alkylation process taking place in a pressurized distillation column including an intermediate reactive catalyst zone having supported therein a solid acid alkylation catalyst, a first rectification zone at the top of the distillation column and a second rectification zone including a reboiler below said reactive catalyst zone, wherein at least a portion of an olefin-containing feedstock is brought into contact with at least a portion of an aromatic hydrocarbon feedstock in counter-current flow within the reactive catalyst zone, wherein the internal pressure in the reactive catalyst zone is maintained above 1 atmosphere and the temperature maintained at reflux of said aromatic hydrocarbon feedstock comprising:
 - A. periodically ceasing the introduction into the distillation column of the olefin-containing feedstock while continuing the flow of aromatic hydrocarbon feedstock and introducing into the column an effective amount of a paraffin feedstock at a point such that the paraffin feedstock intermixes in counter-current flow with the refluxing unreacted aromatic hydrocarbon feedstock as it flows through the catalyst to remove by-products from the catalyst;
 - B. adjusting the reflux rate of said aromatic hydrocarbon to achieve a desired temperature in the catalyst reaction zone above about 175°C at a column operating pressure within the range of from about 125 to about 370 psig.
 - C. separating said by-products from said paraffin and aromatic hydrocarbon in said second rectification zone; and
 - D. removing said by-products from said rectification zone.
2. The process of Claim 1 where said second rectification zone includes a reboiler and said by-products are removed from said reboiler.

3. The process of Claim 1 wherein the paraffin feedstock introduction is such that the mole percent of aromatic hydrocarbon in the catalyst zone is maintained at between about 40% to about 90%.

4. The process of Claim 1 wherein the regeneration is carried out for a period of from about 8 to about 36 hours.

5. The process of Claim 1 wherein said paraffin feedstock comprises C₄ to C₁₆ paraffin.

6. The process of Claim 5 wherein said paraffin feedstock comprises C₄ to C₁₆ paraffins.

7. The process of Claim 6 wherein said paraffin feedstock comprises C₄ to C₁₆ paraffins.

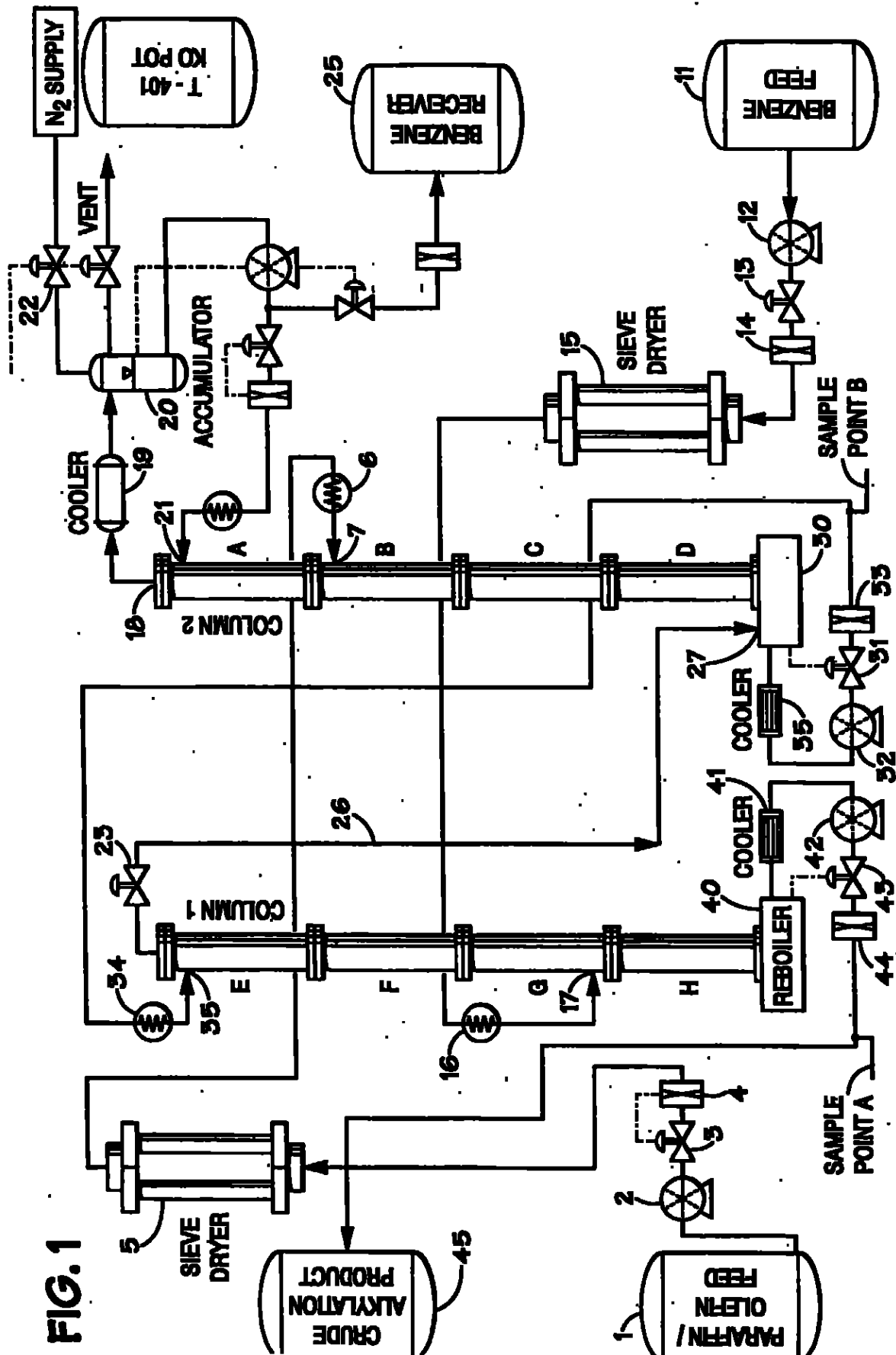


FIG. 1

2000032
32

FIG. 2

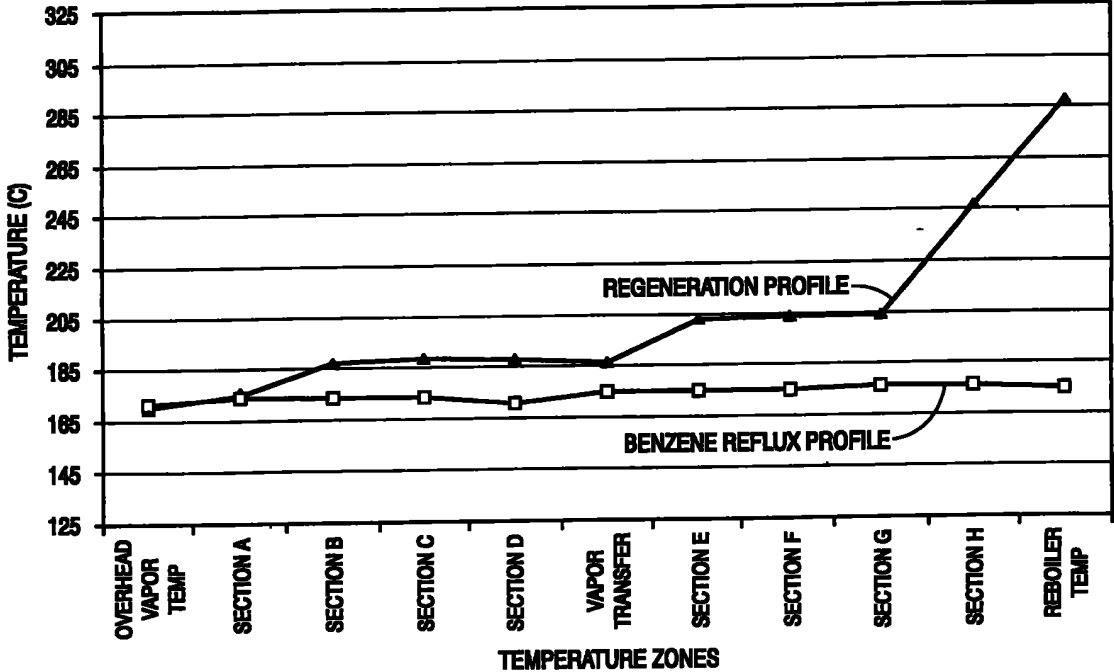


FIG. 3

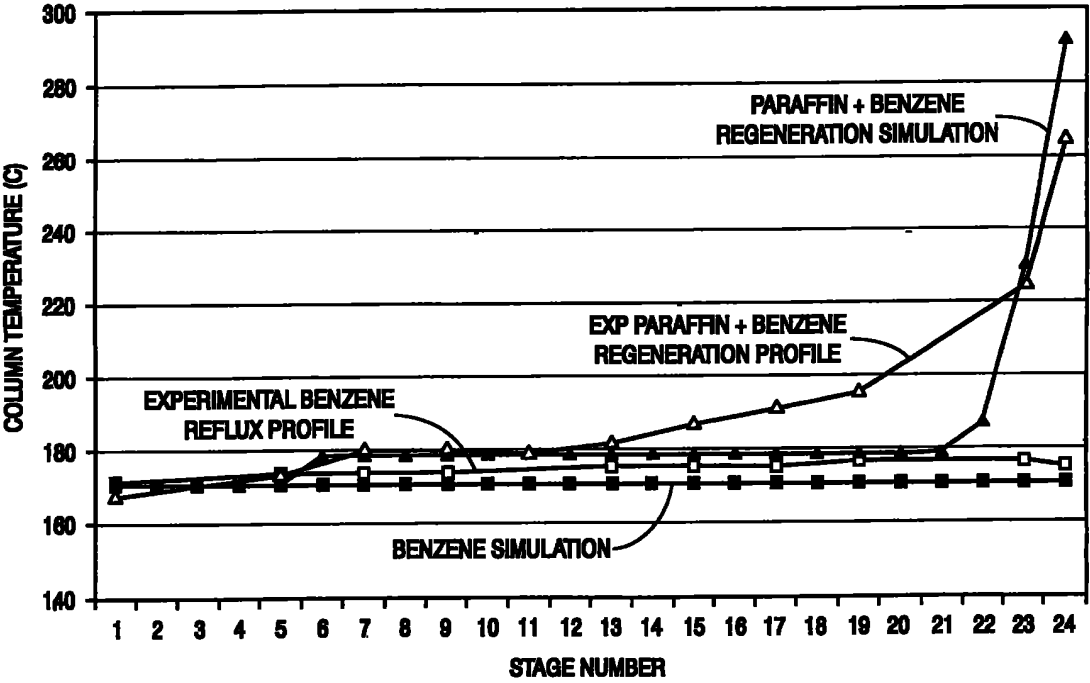


FIG. 4

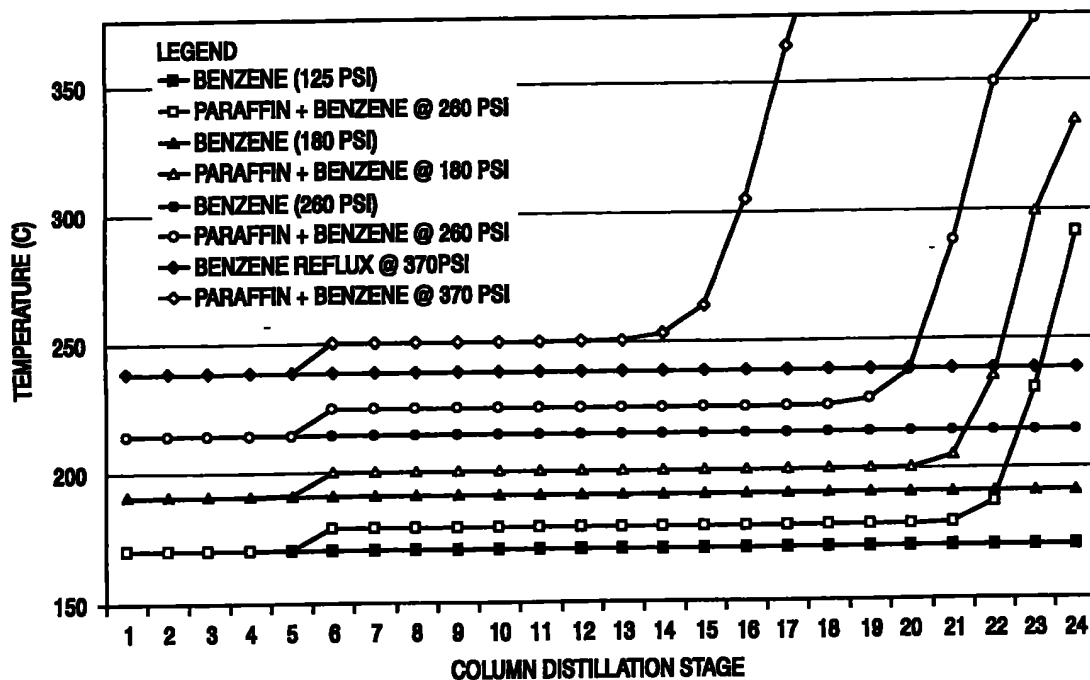


FIG. 5

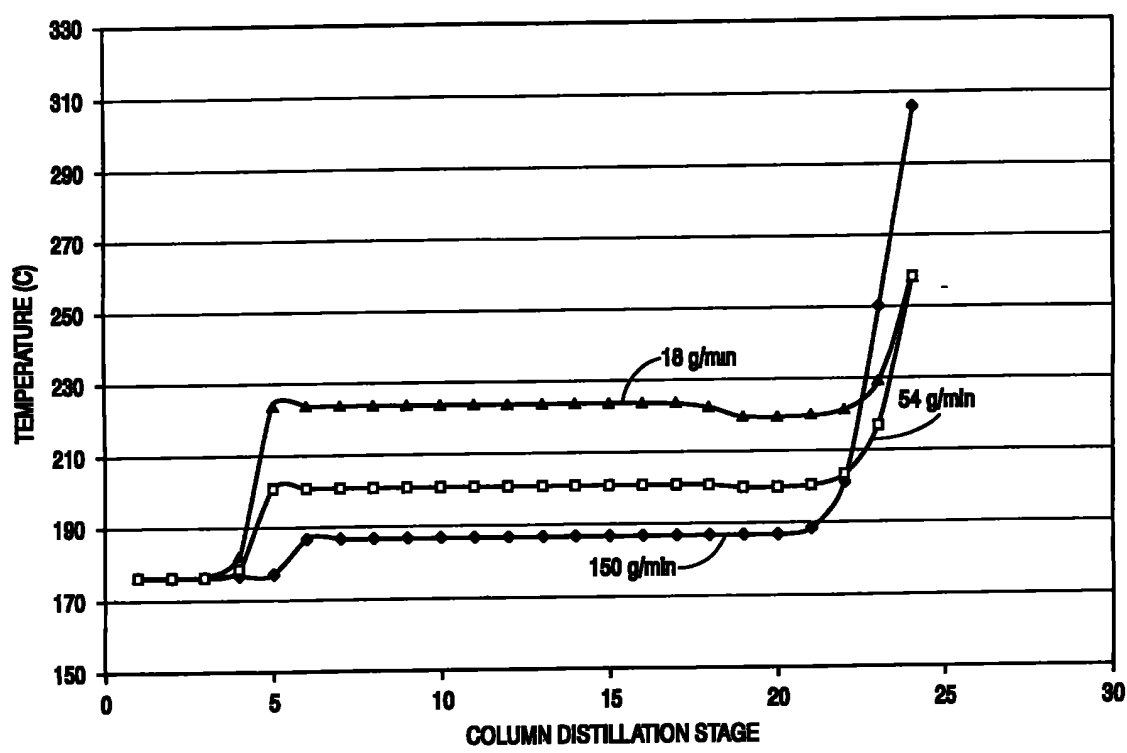
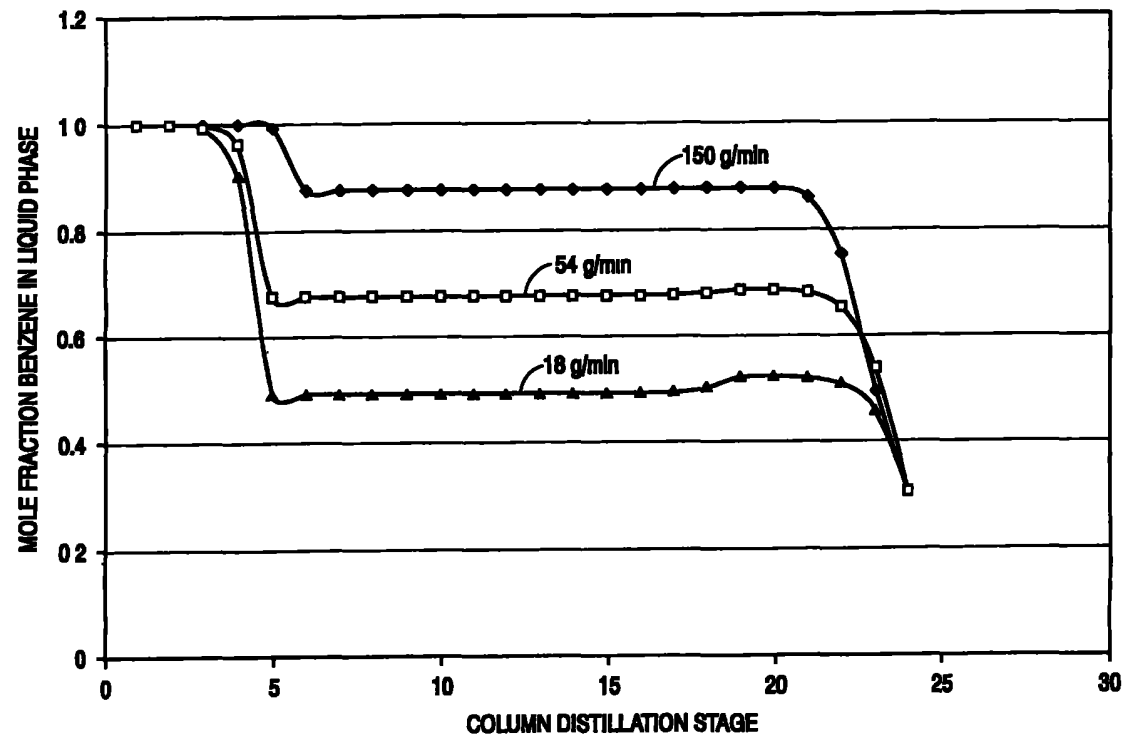


FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US03/01432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : B01J 38/50, 38/56; C07C 5/22 US CL : 502/29-31; 585 447 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. : 502/29-31; 585 447 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Continuation Sheet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,672,798 A (ZHANG et al) 30 September 1997 (30.09.1997), see entire patent.	1-7
Y	US 5,712,213 A (JOLY et al) 27 January 1998 (27.01.1998), see abstract.	1-7
A	US 5,811,626 A (JOLY et al) 22 September 1998 (22.09.1998), see abstract.	1
A	US 5,326,923 A (COOPER et al) 05 July 1994 (05.04.1994), see abstract.	1
A	US 5,648,579 A (KULPRATHIPANJA et al) 15 July 1997 (15.07.1997), see abstract.	1
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"A" document member of the same patent family	
"P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 13 June 2003 (13.06.2003)	Date of mailing of the international search report 09 JUL 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 Stanley Silverman  Telephone No. 703-305-0661	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US03/01432

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:**EAST, WEST**

search terms: solid alkylation catalyst, regeneration, olefin, aromatic, paraffin

UN PROCESO REACTIVO DE ALQUILACIÓN POR DESTILACIÓN

INCLUYE LA REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR IN SITU

Campo de la Invención

La presente invención se relaciona con la regeneración de catalizador. Más particularmente, esta invención se relaciona con la regeneración in situ de catalizadores de ácido sólido en un proceso de destilación reactivo unificado, continuo, presurizado, para la alquilación de compuestos aromáticos livianos, tales como benceno y cumeno

Antecedentes de la Invención

La alquilación de compuestos aromáticos con olefinas es una tecnología establecida comercialmente. Por ejemplo, el benceno alquilado con hidrocarburos de cadena corta (típicamente 2 a 6 carbonos) tiene el valor como promotor del octano de la gasolina. Los compuestos aromáticos livianos alquilados con cadenas más grandes o más largas (esto es, que tengan cerca de 8 a 10 átomos de carbonos) con olefinas lineales son sulfonatadas comúnmente para

producir tenso activos adecuados para uso en la fabricación de detergentes.

La alquilación del benceno y otros compuestos aromáticos livianos típicamente han sido llevada a cabo usando ácido hidrofúorico o un catalizador de ácido sólido en un proceso de lecho fijo, de lecho fijo de flujo taponado. Por ejemplo, la patente estadounidense No. 2,860,173 describe el uso de un ácido fosfórico sólido como un catalizador para la alquilación del benceno con propileno para producir cumeno. Más recientemente, el uso de catalizadores Friedel Crafts, especialmente cloruro de aluminio y por supuesto las zeolitas naturales y los tamices sintéticos comerciales, como catalizadores de alquilación, han sido conocidos y enseñados.

Más recientemente todavía, la alquilación del benceno y aromáticos livianos con C_8 - C_{30} olefinas coalimentadas con el aromático sobre un lecho catalizador sólido en una columna de destilación reactiva ha sido propuesta para llevarse a cabo en una columna de destilación reactiva (patente estadounidense No. 5,770,782).

Sin embargo, continúan habiendo problemas asociados con los procesos de alquilación comercial. Por un lado, la mayoría de los procesos anteriores tiene límites prácticos sobre la cantidad de aromático que pueda ser coalimentada económicamente con las olefinas, resultando así en bajas producciones de los productos alquilados deseados. El rango típico para la proporción molar benceno a olefina usando la tecnología de alquilación HF es 4/1 a 8/1. El lecho fijo en la tecnología de ácido sólido de flujo taponado referido anteriormente es practicado usando la proporción molar benceno/olefina de 15/1 a 30/1. Los ejemplos propuestos para la destilación reactiva en la patente estadounidense No. 5,770,782 uso una proporción molar benceno/olefina de 5/1 a 20/1 para la mezcla coalimentada e indica una necesidad de mezclado mecánico del aromático y la olefina antes de que ellos ingresen al lecho catalizador para asegurar la conversión adecuada y la producción alquilada.

Adicionalmente, todos estos procesos tienen una tendencia significativa a producir aromáticos dialquilados polisustituidos, en particular. Los catalizadores de alquilación de ácidos sólidos tienden a desactivarse más rápidamente en la presencia de productos aromáticos

dialquilados. Los depósitos carbonáceos y los orgánicos pesados se construyen sobre la superficie catalizadora, con una disminución resultante en la efectividad catalizadora y una necesidad de detener el proceso para regenerar el catalizador. La mayoría de estos problemas están relacionados directamente con la naturaleza exotérmica de la reacción, que tiene una tendencia a ser difícil y crítica de controlar. La regeneración es típicamente provista usando benceno mantenido en una fase líquida una presión de 500 psig y temperaturas en exceso de 250° C.

Es claro que existe una necesidad de un método de alquilación de aromáticos livianos con olefinas de cadena recta que tienen ratas de conversión de olefinas altas, una alta selectividad para los productos mono-sustituídos, y efectividad de catalizador prolongado. La reducción de la severidad de las condiciones operantes mejoraría la probabilidad de lograr tales resultados.

Resumen de la Invención

Esta invención suministra un proceso de destilación reactivo unificado y un sistema útil en la preparación de

compuestos aromáticos mono-alquilados por medio la reacción catalizada de ácido sólido de compuestos aromáticos livianos con bajo peso molecular, olefinas de cadena recta, que permite la regeneración in situ periódica del catalizador, es decir en la columna de destilación.

El proceso de alquilación aromático de la invención involucra un proceso de destilación reactiva y comprende un proceso continuo, presurizado usando una configuración de columna de destilación que incluye una zona de reacción, una primera zona de rectificación en la parte superior de la columna de destilación para la rectificación y recuperación de material de partida de hidrocarburo aromático no reaccionado, una zona de reactiva intermedia que contiene un catalizador de alquilación ácido sólido, y una segunda zona de rectificación posicionada por debajo y en comunicación con la zona reactiva, en donde el hidrocarburo aromático y el material de partida de olefina no reaccionados pueden ser separados del producto de alquilación y de cualesquier productos intermedios. Debajo de la segunda zona de rectificación hay un rehervidor y medios para retirar el producto de alquilación de la columna.

Inyectores adecuadamente posicionados permiten una introducción controlada del compuesto de hidrocarburo aromático y del material de partida de olefina.

En el proceso reactivo de destilación para alquilación por lo menos una porción de un material de partida de olefina adecuado es introducida en un punto entre la zona catalizadora intermedia y la zona de rectificación superior, y por lo menos una porción de un material de partida de hidrocarburo aromático adecuada es introducida en un punto entre la zona catalizadora y una segunda zona de rectificación inferior, y el hidrocarburo aromático es colocado bajo reflujo hacia arriba a través de la zona catalizadora para poner en contacto y reaccionar con el material de partida de olefina descendente en una reacción de fase líquida en contracorriente. En tal sistema preferido, las condiciones de reacción requieren que la presión interna en la zona reactiva sea mantenida constante y por encima de 1 atmósfera, preferiblemente entre 20 y cerca de 200 psig, y la combinación de la olefina y el hidrocarburo aromático en el rehervidor mantenida en o cerca del reflujo tal que la temperatura en el rehervidor permanece por debajo de la temperatura de degradación térmica para el producto alquilado, que es

cerca de 265° C, y la proporción molar del hidrocarburo aromático a la olefina en la fase líquida puede ser mantenida entre cerca de 30/1 de 100/1, preferiblemente entre 41/1 acerca de 80/1.

La regeneración del catalizador en el proceso de alquilaron por destilación reactiva es requerido como un resultado de una construcción sobre la superficie del catalizador de los productos intermedios de reacción que "envenenan" el catalizador, disminuyendo su efectividad y causando una pérdida de la conversión. De acuerdo con un aspecto preferido de la presente invención, la regeneración periódica del catalizador de alquilación puede llevarse a cabo en la columna de destilación periódicamente haciendo cesar el flujo del material de partida de olefina e inyectando una cantidad efectiva de una parafina adecuada dentro de la columna en contracorriente al flujo del material de partida de hidrocarburo aromático y ajustando la presión interna de la columna y temperatura en la zona catalizadora para lograr la temperatura de regeneración deseada que, es bien conocido en la técnica esta dentro del rango por encima de 175° C, generalmente desde cerca de 175° C acerca de 250° C.

Típicamente, el método de regeneración preferido de la invención será el de inyectar periódicamente la parafina dentro de la columna de destilación en un punto por debajo de la primera zona de rectificación y por encima del catalizador, así la parafina se inter-mezcla con el material de partida de hidrocarburo aromático en reflujo en un flujo de contracorriente por la zona catalizadora y, en combinación con el hidrocarburo aromático, diluye y disuelve los productos intermedios y otros materiales de la superficie catalizadora y los transporta dentro del rehervidor para su recuperación y desecho.

El uso de un flujo de contracorriente de parafina e hidrocarburo aromático en la columna suministra una reducción no esperada en la presión operativa requerida para lograr la temperatura de regeneración deseada en la zona catalizadora. El proceso permite la regeneración a condiciones más suaves, es decir 175-250° C, que el proceso de ambiente típico en un lecho fijo. La temperatura puede ser ajustada usando tanto presión interna de la columna y la rata de reflujo del hidrocarburo aromático. Por ejemplo, a una presión de 125

a 370 psig, una composición de 40-90% moles de hidrocarburo aromático con parafina pueden ser empleado.

Breve Descripción de los Dibujos

Fig. 1 suministra una representación esquemática de un sistema de alquilación por destilación reactiva usando el proceso de regeneración de catalizador de la presente invención. La ilustración muestra dos columnas separadas y conectadas que se comportan como un sistema único.

Fig. 2 es un gráfico que muestra el perfil de temperatura regeneración por toda la columna.

Fig. 3 es un gráfico que compara datos experimentales sobre la regeneración de parafina mas benceno con regeneración parafina mas benceno simulada

Fig. 4 es un gráfico similar al de la figura 3 que muestra regeneraciones simuladas a presiones más altas.

Fig. 5 es un gráfico que muestra temperaturas de regeneración como una función de tasas de reflujo de benceno; y

Fig. 6 es un gráfico que muestra la relación entre el reflujo de benceno a varias ratas como una función del porcentaje de moles de benceno.

Descripción Detalladas de la Modalidades Preferidas

Por aromáticos o aromático liviano, queremos decir compuestos aromáticos orgánicos que tienen una o más anillos y entre 6 acerca de 20 átomos de carbono, que hierven a o por debajo de cerca de 250° C bajo condiciones de presión típicas en una columna de destilación tipo reactor comercial. Los miembros preferidos de este grupo son benceno, tolueno, xileno, estireno, fenol y cumeno, con el benceno siendo especialmente preferido.

Las olefinas preferidas incluyen aquellas olefinas de cadena recta mono-insaturadas que tienen entre 2 acerca de 30 átomos de carbono preferiblemente entre cerca de 8 acerca de 20 átomos de carbono, más preferiblemente entre 10 a 14 átomos de carbono. Un material de alimentación de olefina particularmente preferido para el alquilado de rango de detergente comprende una mezcla de olefinas

entre C_6-C_{18} con parafinas entre C_6-C_{18} derivadas de un proceso de deshidrogenación de parafina comercial.

Las parafinas preferidas o material de partida de parafina adecuada para el uso en el proceso de regeneración del catalizador de alquilación de la presente invención incluyen parafinas que tienen entre C_4 a C_{16} átomos de carbono. En el caso de alquilación para el rango de gasolina, las parafinas entre C_4 a C_{16} átomos de carbonos en contenido son preferidas aunque en el caso de alquilación de rango de detergente, las parafinas entre C_8 a C_{16} átomos de carbono son preferidas.

El proceso de regeneración de catalizador de la presente invención es llevado a cabo convenientemente en un proceso de alquilación reactivo continuo unificado tal como el descrito en la solicitud pendiente serie No. _____, presentada al mismo tiempo que la presente y titulada "Un Proceso de Destilación Reactivo para la alquilación de Hidrocarburos Aromáticos", cuya descripción se incorpora aquí como referencia. En este proceso, usando una configuración de destilación reactiva tal como aquella descrita en la figura 1 adjunta, una mezcla de olefina/parafina es inyectada por debajo de la

zona de rectificación de benceno en la parte superior de la columna de destilación, pero encima de la zona catalizadora. El hidrocarburo aromático es inyectado continuamente en un punto por debajo de la zona reactiva de catalizador sólido y encima de una zona de rectificación, en la cual esta puede ser separada del producto alquilado, parafina y olefina no reaccionado que desciende de la zona reactiva en su vía hacia el rehervidor.

La reacción de alquilación tiene lugar principalmente en la fase líquida sobre el catalizador sólido en la zona reactiva. Los catalizadores que pueden ser empleados para esta invención incluyen tales materiales zeolítico ácidos como W-Zeolita, beta-zeolita, mordenita acídica, arcillas ácidas, tales como montmorillonita y zeolitas de poro medio tales como ZSM-18, ZSM-20, MCM-22, y mordenita BETA, L, Y, lo mismo que formas intercambiadas de tierras raras o de formas de-aluminadas de las zeolitas listadas. Otros catalizadores que pueden ser empleados en la práctica de esta invención son las versiones fluoradas de las zeolitas anteriormente mencionadas y el cloruro de aluminio impregnado sobre alúmina, arcillas, y sílice-alúmina. El catalizador puede ser mantenido en su lugar

por medio de sopórtalo en un empaque estructurado, tal como el empaque estructurado catalítico de marca Koch-Glitch KATAMAX, o alternativamente dispuesto de otras maneras familiares para aquellos versados en esa técnica, por ejemplo, en una serie de lechos sobre bandejas perforadas o en lechos posicionados en los bajantes de líquido de una columna de destilación en bandejas. El estructurado también puede ser utilizado en las zonas de rectificación, sin catalizador, para mejorar la evaporación y la eficiencia de la condensación en esta zona.

Durante el proceso de alquilación, como se describió en la solicitud referenciada, la proporción molar del hidrocarburo aromático a la olefina de la fase líquida en la zona reactiva es mantenida por medio del ajuste de la presión reversa interna de la columna, la velocidad de reflujo del hidrocarburo aromático, la entrada de energía en el rehervidor, la cantidad de hidrocarburo aromático removido aunque manteniendo la columna en un reflujo total aproximado, y el flujo de entrada del hidrocarburo aromático. Al acoplar la rata de reflujo del hidrocarburo aromático con la introducción relativamente baja de hidrocarburo aromático adicional en la columna tendera a

incrementa la composición de hidrocarburo aromático en reflujo dentro de la zona reactivo y a mantener la proporción molar del hidrocarburo aromático a la olefina en la zona catalizadora reactiva a un nivel más alto.

Las proporciones molares más altas de hidrocarburo aromático a olefina que pueden ser generadas con flujo a contracorriente de la olefina de fase líquida y el reflujo más alto del compuesto aromático en la zona reactiva ha sido demostrado que tiene ventajas severamente inesperadas:

Primero, las proporciones molares más alto de compuesto aromático a olefina en la zona reactiva permiten una zona catalizadora más grande, tendiendo a estabilizar la reacción y haciéndola muy isotérmica en la columna de destilación. Intentos anteriores de mantener un proceso isotérmico típicamente involucro el mezclar el hidrocarburo aromático con la alimentación de la mezcla olefina/parafina;

Segundo, la entrada de energía más alta al el rehervidor para producir ratas de reflujo mayores sin el riesgo de exceder la temperatura de degradación térmica que pueda

ocurrir en el rehervidor a temperaturas que excede a 265° C. Las ratas de reflujo de hidrocarburos aromáticos altas a entradas de energía constantes tenderán a disminuir la temperatura del rehervidor a medida que se fuerza más el hidrocarburo aromático en el rehervidor. Elevar la presión interna dentro de la columna puede lograr temperaturas de reacción de catalizador mayores, incrementando así la producción, sin el riesgo de exceder una temperatura de degradación térmica en el rehervidor.

Tercero, las proporciones molares de hidrocarburo aromático a olefina mayores, lo mismo que la naturaleza isotérmica de la zona de reacción, pueden ayudar a incrementar la vida útil del catalizador. Esto es el resultado de una mayor selectividad del proceso de la invención para la alquilación mono-sustituída, en oposición a la poli-alquilación, que es conocida que envenena a la mayoría de catalizadores de alquilación ácidos sólidos, requiriéndose regeneración más frecuente.

En el ejemplo establecido más abajo, el proceso de regeneración de esta invención fue llevado a cabo en una columna de destilación reactiva continua ilustrada en la figura 1. Como se muestra en la figura 1, para

conveniencia dos columnas separadas fueron empleadas y diseñadas para comportarse como una columna de destilación reactiva única. El control de presión diferencial estableció el transporte de vapor entre la mitad inferior (columna 1) y la mitad superior (columna 2). El transporte de líquido entre el segmento superior (columna 2) y los segmentos inferiores (columna 1) fue manejado por una bomba y el control de flujo desde la base de la columna 2.

Los catalizadores empleados fueron mordenita ácida y Zeolitas Y. El catalizador es granulado hasta un tamaño de maya 16 X 40 U.S. secado a una temperatura apropiada para su activación, cargado en elementos de empaque de catalizador 54 KATAMAX. Cada elemento tiene un diámetro exterior de 2 pulgadas y una longitud de 5,5 pulgadas. La masa del catalizador cargado en la columna dependerá de su densidad. Sin embargo, ya que cada uno de los elementos del KATAMAX tienen todos el mismo volumen de catalizador interno (50,8 cc), el catalizador fue distribuido igualmente usando 9 elementos KATAMAX en cada una de las secciones B, C, D, E, F, y G como se muestra en la FIGURA. 1. La transición de la alquilación de rango detergente a la regeneración de catalizador se hace por

medio de detener la inyección de la mezcla parafina/olefina con $C_{10}-C_{14}$ y remplazarla con C_8-C_{16} átomos de carbono aunque se mantiene la rata de flujo de benceno y la rata de reflujo en la base de la columna. La regeneración in situ a contracorriente es lograda elevando la presión de la columna entre cerca de 125 a 250 psig mientras se mantiene el flujo de benceno a una rata relativamente baja con alto reflujo. Una vez que la presión de la columna y el reflujo del benceno se vuelven estables nuevamente, la parafina es inyectada desde el tanque de almacenamiento 1. La alimentación de parafina es bombeada desde un tanque de almacenamiento 1 a una rata controlada usando la bomba 2, la válvula de control 3 y el sensor de flujo de masa 4.

La alimentación de parafina pasa por un lecho tamiz molecular 4A 5 en donde es secado, y luego a través del precalentador 6 en donde la temperatura es ajustada para casar con la temperatura de reflujo medida al interior de la columna en el punto de inyección. La temperatura es monitoreada y ajustada hacia arriba para casar con la temperatura de reflujo a medida que la composición de parafina en la columna se incrementa. El punto de inyección de parafina es convenientemente el mismo punto

que el de alimentación de olefina, esto es, justo por encima de los elementos catalizadores KATAMAX en la sección B, que esta justo debajo de la sección A, La zona de rectificación que separa y pone en reflujo el hidrocarburo aromático (la cual, en cada uno de los ejemplos, es benceno). Las temperaturas de inyección del benceno en la base de la columna y en el punto de inyección del reflujo de benceno son ajustadas hacia arriba para casar con el incremento en la temperatura de reflujo a medida que el contenido de parafina se incrementa. La regeneración de esta manera de contracorriente es mantenida durante cerca de 8 a cerca de 36 horas, dependiendo de tales parámetros como el tipo de catalizador que esta siendo utilizado y el grado en el cual este se vuelve desactivado.

Luego de la regeneración, se vuelve a la transición al modo de alquilación es logrado por medio de detener el flujo de parafina aunque se mantiene o se ajusta el flujo del hidrocarburo aromático en la base del hecho catalizador para mantener el hidrocarburo aromático en reflujo. La temperatura de columna se le permite enfriarse de nuevo a la temperatura de alquilación, mientras que en el hidrocarburo aromático se mantiene la

condición de reflujo. Esto es llevado a cabo generalmente por medio de disminuir gradualmente la presión de columna de nuevo a la presión a la cual la reacción de alquilación tiene lugar. La puesta en reflujo del hidrocarburo aromático actúa para enfriar la columna relativamente de manera rápida.

A la temperatura apropiada, el material de partida de olefina puede ser re-introducido una vez que se inicia el proceso de alquilación. En el ejemplo que se da enseguida, como en la solicitud referenciada, la alimentación de olefina preferida se establecida es un material de parafina/olefina derivada de un proceso de deshidrogenación de parafina. La mezcla de olefina/parafina es bombeada desde el tanque de almacenamiento de alimentación 1 a una velocidad controlada, es pasado a través de un lecho 5 de tamiz molecular 4A en donde es secado y luego a través del precalentador 6, en donde la temperatura es ajustada para casar con la temperatura de reflujo medida al interior de la columna en el punto de inyección. La temperatura de inyección es monitoreada y ajustada hacia arriba para casar con la temperatura de reflujo medida al interior de la columna de destilación en el punto de inyección. El

punto de inyección de alimentación de olefina esta justamente por encima de los elementos catalizadores KATAMAX en la sección B, que es justo debajo de la sección A, la zona de rectificación que separa y pone en reflujo el hidrocarburo aromático (el cual, en cada uno de los ejemplos, es benceno).

El hidrocarburo aromático es bombeado desde tanque de almacenamiento 11 usando la bomba 12, con flujo controlado por la válvula de control 13 y monitoreado usando el medidor de flujo de masa 14. Antes de la inyección en hidrocarburo aromático es también pasado a través de un secador de tamiz molecular y es calentado hasta cerca de 5-10° C por debajo de su punto de ebullición a la presión de columna interna experimental. Así es inyectado como un líquido, pero generalmente se evaporara rápidamente debido al calor desde el líquido y vapor que se eleva en el rehervidor. Como se ilustra en la Fig. 1, el punto de inyección 17 del hidrocarburo aromático esta en la base de la sección G, pero encima de la zona de rectificación (sección H) que esta inmediatamente por encima del rehervidor 40. Este es el punto de inyección principal y establece el flujo de contracorriente del hidrocarburo aromático con la olefina

que desciende como líquido desde su punto de inyección 7 (por encima del catalizador en la sección B).

El hidrocarburo aromático empleado en el ejemplo era benceno. El vapor de benceno en la columna es tomado como cabeza y es condensado en el enfriador 19 y acumulado en la vasija 20. El benceno acumulado es reinyectado como reflujo en el punto 21 en la zona de rectificación A. como será apreciado por aquellos versados en la técnica, esto puede ser a través de control de nivel desde la vasija de acumulador 20 o sobre control de flujo a la columna junto con una corriente que remueve el exceso de almacenamiento de benceno en el tanque 25 usando los aparatos de monitoreo y control de flujo apropiados.

La presión de operación deseada es ajustada y mantenida usando control en cascada con inyección de nitrógeno apropiado y ventilación hacia dentro y hacia fuera del tanque acumulador 20. Las dos configuraciones de columna ilustradas en el dibujo fueron también usadas en el ejemplo. Las dos columnas fueron operadas como una por medio de calentadores y válvulas de control de flujo. El vapor de benceno, tal como se sale de la sección E y fluye entre las columnas, es mantenido a temperatura

apropiada y presión apropiada por medio de una línea de transporte de vapor controlada calentada eléctricamente

26. El vapor de benceno ingresa en la base de la sección D de la columna en el punto 27 y continúa a través de los segmentos D; C y B. El flujo entre las columnas es controlado en la válvula de control 23 usando una presión diferencial relativamente baja, usualmente cerca de 2 psig.

La olefina y la pared no reaccionada y la parafina, lo mismo que el producto alquilado crudo, cualquier producto intermedio y el benceno de fase líquida son acumulados en la vasija 30, por debajo de la sección D, enfriados a 35, y bombeados a la parte superior de la sección E sobre el control del nivel. El líquido de la bomba 32 es recalentado en 34 hasta precisamente la temperatura de reflujo de la columna en el punto de inyección 35. El líquido entonces continua descendiendo por la zona catalizadora (secciones E, F y G hacia la zona de rectificación H y al rehervidor 40. El producto de alquil benceno lineal crudo, parafina, decantados de peso molecular mayor y niveles de trazas de olefinas no raccionada, si hay una presente, son removidos por medio

del rehervidor 40 sobre el control de nivel y bombeados al almacenamiento en el tanque 45.

Hay dos puntos de muestra de fase líquida en los cuales los datos sobre el producto alquilado crudo, como se establece en las tablas 1 y 2 fueron recolectados. Los puntos de prueba o de muestra A es el producto final después de pasar a través de todas las secciones catalizadoras. El punto de muestra B es un producto intermedio que representa 50% del tiempo de residencia del catalizador. Un tercer punto de muestra, no mostrado, puede ser en la base del acumulador de cabeza de benceno 20, este puede ser usado para medir la pureza del benceno.

EJEMPLO 1

Una característica única de la unidad de destilación reactiva de la presente invención es la habilidad para regenerar el catalizador in situ y un establecimiento de las condiciones de regeneración que son en general más suaves que aquellas requeridas para regenerar un reactor catalítico de lecho fijo fluido taponado. Típicamente el proceso de lecho fijo llama o requiere el uso de benceno

puro para ser mantenido en la fase líquida a 500 psig y 250° C de temperatura de regeneración.

Un ejemplo de desactivación del catalizador y regeneración subsecuente para el proceso de destilación reactivo fue conducido como sigue. Unos 1379.27 g de TOSOH 330Y fue cargado en 54 elementos de empaque estructurados KATAMAX y colocados en la columna de destilación reactiva mostrada en la Fig. 1. El rehervidor fue cargado con benceno y la columna fue llevada a reflujo con benceno a una presión de columna entre 50-52 psig. La alimentación de parafina/olefina mostrada en la Fig. 1 como alimentación a la sección B fue iniciada en 50 g/min. La inyección de benceno en la base de la columna, sección G, fue mantenida en 10 g/min. La columna de destilación reactiva fue operada en condiciones listadas en la tabla 2. Las muestras del producto líquido fueron removidas a partir de dos puntos de muestras. El punto de muestra A es producto líquido enfriado removido del rehervidor y representa la conversión total en la columna de destilación reactiva. El punto de muestra B es una muestra de líquido enfriado removido del acumulador intermedio en la base de la columna, sección D. Este punto de muestra representa la conversión al 50% del

volumen del catalizador. El catalizador ácido sólido de zeolita TOSOH 330Y fue operado por la condición mostrada en la tabla 2 para un total de 118.5 horas en corriente. Durante este periodo de operación el TOSOH 330Y experimentó una desactivación significativa. La conversión en el punto B fue inicialmente de 99,96% con un índice de bromuro residual en el benceno crudo, la parafina/olefina y el producto alquilado de 1,1 cg/g. El catalizador en la sección B, C, y D experimento una desactivación significativa a medida que la conversión cayo a 24,7% (índice de bromuro 2185) a 118,5 horas sobre la corriente. Las secciones E, F y G similarmente experimentaron desactivación de la conversión al 100% (índice de bromuro no detectable) a 88,8% de conversión con un índice de bromuro residual de 829 cg/g. El catalizador se desactiva desde la parte superior hacia la inferior en la columna de destilación. Después de 118,5 horas en corriente, la mezcla parafina/olefina fue discontinuada y la columna puesta en reflujo con benceno a 134° C durante 2 horas como el alquilado crudo a medida que el alquilado crudo es lavado del lecho catalizador en el rehervidor. Durante este periodo la alimentación de parafina/olefina en el tanque de almacenamiento fue reemplazada con una alimentación de parafina del mismo

peso molecular y distribución del número de carbono como se muestra en la tabla 1. La presión reversa de columna es incrementada a 125 psig y el reflujo de benceno se estabiliza en 125 psig. Una temperatura de columna uniforme de solamente 172°-175° C es lograda con el reflujo de benceno a una presión inversa de 125 psig. La inyección de parafina es iniciada en 50 g/min por medio de H101 en un punto justo por encima de la primera sección que contiene el empaque estructurado de catalizador. La inyección de parafina en contracorriente altera la composición en la columna lo que incrementa la temperatura de reflujo. El flujo de parafina en contracorriente establece un perfil de temperatura de regeneración como se muestra en la Fig. 2. Este incremento en el perfil de la temperatura de la columna de ser uniforme en 172-175° C con reflujo de benceno al rango de 187° a 205° C. el calentamiento adicional fue aplicado a la columna por medio de calentadores de piel para poder alcanzar la temperatura de regeneración de 200° C a 125 psig. El calentamiento adicional es requerido para lograr la temperatura de regeneración debido al límite de presión superior mecánica sobre la columna de destilación reactiva. Las condiciones de regeneración usadas en este ejemplo son ratas de

parafina: 50 g/min, rata de benceno 10 g/min, presión inversa de columna 125 psig, y benceno establecido sobre un reflujo total en la parte superior de la columna. Esta regeneración de parafina en contracorriente fue mantenida durante 24 horas. El número de horas puede variar entre 8 a 36 dependiendo del grado de desactivación del catalizador. Luego de la regeneración, el flujo de parafina es detenido, la columna es enfriada y la presión reajustada a una presión de reacción de 50 psig en un reflujo de benceno. Una vez que la columna es estable a 50 psig y bajo reflujo de benceno, la alimentación de parafina/olefina es restablecida en la parte superior de la sección G. El análisis de las muestras de líquido a partir de los puntos de muestras A y B confirma que el catalizador ha sido completamente regenerado.

Tabla 1

Análisis de capilaridad GC de la alimentación parafina/olefina		
Alimentación	A	B
	Peso en %	Peso en %
< C ₁₀	0	0
C ₁₀	1,53	1,98
C ₁₁	3,85	3,71
C ₁₂	3,83	3,83
C ₁₃	2,45	2,44
C ₁₄	0,33	0,36
C ₁₅	0	0
Olefina total	11,99	12,35
Lineal		
Parafina		
< C ₁₀	0,18	0,07
C ₁₀	14,42	19,09
C ₁₁	31,84	29,72
C ₁₂	26,43	24,88
C ₁₃	14,42	13,25
C ₁₄	0,62	0,48
C ₁₅	0,19	0,2
Parafina total	88,1	87,69
Peso molecular promedio (g/mol)	163,6	162,9
No. de Bromuro (Cg/g)	10,8	10,4

Tabla 2

Tiempo sobre la corriente (h)	Punto de muestra B porcentaje de conversión de olefina	Punto índice de bromuro del punto de muestra B (cg/g)	Porcentaje de conversión de olefina en el punto de muestra A	Índice de bromuro del punto de muestra A (cg/g)	Rata de inyección de parafina + olefina (g/min)	Rata de inyección de alimentación de benceno (g/min)	Presión de columna (psig)	Temperatura de la zona de catalizador promedio (° C)	Rata de inyección de benceno en reflujo (g/min)	Proporción en moles de fase líquida de benceno/olefina
5	100	0	99,96	1,1	50,5	10,1	52	144	194	57
7	99,94	4,2	85,3	375	49,9	9,8	52	144	192	54
25	99,9	5	83,6	410	49,9	10,1	52	140	127	91
28	100	3	83,6	426	49,9	10,0	52	144	211	72
31	100	1	83,9	450	49,7	9,8	52	144	176	54
52	100	1	28,9	2347	49,7	10,0	51	144	163	46
54	100	1	28,3	2151	49,5	10,0	51	141	146	53
84,5	95,6	309	18,9	2351	49,8	9,8	51	143	167	55
88,5	95,6	293	20,6	2222	49,5	9,8	51	144	172	59
89,5	96,5	216	12,0	2199	50,1	10,1	52	144	171	58
116,5	84,5	1056	20	2080	50,1	10	52	144	177	62
118,5	88,8	829	24,7	2185	50,1	9,8	52	144	177	65
Regeneración durante 24 horas a 187-205° C usando un contador de corriente de parafina y benceno										
6	100	1	100	1	49,7	10	50	141	85	30
8	100	1	100	1	49,7	9,9	50	141	68	27
10	100	1	98,3	27	49,6	9,8	50	141	61	25

200.68

Ejemplo 2

La inyección de parafina por encima del catalizador es un medio de incrementar la temperatura de regeneración en estado estable en la columna de destilación reactiva. Esta inyección de parafina suministra un incremento de temperatura lo mismo que acción de lavado adicional para transportar los productos intermedios sobre el catalizador y transferirlos al rehervidor. Este efecto de incrementar la temperatura de regeneración con inyección de parafina puede ser aplicado a presión alta y continuara logrando una ventaja paso a paso para alcanzar la temperatura de regeneración más alta en una presión de columna de destilación dada. Este efecto puede ser modelado para determinar la extensión de la ventaja más allá del límite de presión de la columna de destilación reactiva experimental mostrada en la Fig. 1. la tabla 3 y la Fig. 3 comparan datos experimentales a 125 psig, 50 g/min de inyección de parafina con C₁₀-C₁₃ carbonos por encima del lecho de catalizador, y 10 g/min de benceno inyectado por debajo del lecho en la base de la sección G con destilación, simulación usando el ASPEN Plus 10.1. Las condiciones de simulación son idénticas a las condiciones operativas experimentales con n-dodecano

usado para simular la parafina inyectada. El lecho catalizador descansa entre las etapas 6 y 18 para la simulación. El rango de presión a 125 psig esta dentro el límite mecánico de la columna de destilación reactiva mostrada en la Fig.1. la Fig.3 muestra una buena correlación entre el dato experimental y la simulación. La ventaja de la inyección de la parafina en contracorriente y del benceno en reflujo puede ser mostrada por simulaciones adicionales a presiones inversas de columna mayores. Estas simulaciones a presión mayor usando ASPEN Plus 10.1, fueron todas conducidas a 50 g/min n-dodecano, 10 g/min de inyección de benceno en la sección G y el total de benceno en reflujo. Los datos para las simulaciones de presión altas son mostrados en la tabla 4 y graficados en la Fig. 4. La simulación a 180 psig muestra que una temperatura de regeneración a 200° C será lograda. El incremento de presión a 260 psig puede lograr una temperatura de regeneración de 224° C. incrementando la presión inversa de columna hasta 370° C lograra una temperatura de regeneración de 250° C. Las simulaciones indican que la combinación de una inyección de parafina en contracorriente con el total del benceno en reflujo se lograra incrementar la temperatura de regeneración entre 8 a 12° C. Mientras se mantiene una

temperatura uniforme en la zona de catalizador colocada entre las etapas 6 y 18. El benceno total en reflujo también suministra la máxima concentración de benceno de fase líquida en la zona de catalizador. La regeneración comercial del proceso en lecha fijo requiera presiones de reactor 500 psig para mantener el benceno en la fase líquida para poder lograr una temperatura de regeneración de 250° C.

Tabla 3

Puntos de temperatura en la columna de destilación reactiva	Número de simulación de etapa	Simulación de benceno	Simulación de regeneración de parafina + benceno	Perfil de reflujo de benceno experimental	Perfil de regeneración experimental de parafina + benceno
Temperatura de vapor	1	170,379	170,379	171,379	167,8276
	2	170,379	170,379		
	3	170,379	170,380		
	4	170,379	170,387		
DA-220-1	5	170,380	170,634	173,439	173,3027
	6	170,388	178,316		
DA-220-2	7	170,388	178,317	173,355	179,8502
	8	170,388	178,317		
DA-220-3	9	170,388	178,317	173,138	180,136
	10	170,388	178,317		
DA-220-4	11	170,388	178,317	170,337	178,9793
	12	170,388	178,317		
TI-215	13	170,388	178,317	174,791	181,7515
	14	170,388	178,317		
DA-210-1	15	170,388	178,317	174,700	187,0356
	16	170,388	178,318		
DA-210-2	17	170,388	178,318	174,719	191,2626
	18	170,388	178,318		
DA-210-3	19	170,388	178,320	176,403	195,5427
	20	170,388	178,382		
	21	170,388	179,122		
	22	170,388	187,080		
	23	170,393	230,409	176,306	204,8719
Temperatura del rehervidor	24	170,561	291,900	175,140	265,1487

Tabla 4 Simulación en ASPEN Plus 10.1 del efecto de la inyección de parafina en la parte superior del lecho catalizador (por encima de la etapa 6) como una función de la presión inversa de columna												
Etapas de destilación de columna	Benceno en reflujo a 125 psi	Parafina + benceno a 125 psi	Incremento de la temperatura del catalizador (C)	Benceno en reflujo a 180 psi	Parafina + benceno a 180 psi	Incremento de la temperatura en el catalizador (C)	Benceno en reflujo a 260 psi	Parafina + benceno a 260 psi	Incremento de la temperatura en el catalizador (C)	Benceno en reflujo a 370 psi	Parafina + benceno a 370 psi	Incremento de la temperatura en el catalizador (C)
Top 1	170,38	170,38	0,00	191,01	191,19	0,18	214,27	214,28	0,00	238,57	238,57	0,00
2	170,38	170,38	0,00	191,01	191,19	0,18	214,27	214,28	0,00	238,57	238,57	0,00
3	170,38	170,38	0,00	191,01	191,19	0,18	214,27	214,28	0,00	238,57	238,57	0,00
4	170,38	170,39	0,01	191,01	191,20	0,19	214,27	214,30	0,02	238,57	238,61	0,04
5	170,38	170,63	0,25	191,01	191,54	0,52	214,27	214,79	0,51	238,57	239,34	0,77
6	170,38	178,32	7,93	191,01	199,90	8,89	214,27	224,34	10,07	238,57	250,32	11,76
7	170,38	178,32	7,93	191,01	199,90	8,89	214,28	224,34	10,07	238,57	250,32	11,76
8	170,38	178,32	7,93	191,01	199,90	8,89	214,28	224,34	10,07	238,57	250,32	11,76
9	170,38	178,32	7,93	191,01	199,90	8,89	214,28	224,34	10,07	238,57	250,32	11,76
10	170,38	178,32	7,93	191,01	199,90	8,89	214,28	224,34	10,07	238,57	250,33	11,76
11	170,38	178,32	7,93	191,01	199,90	8,89	214,28	224,34	10,07	238,57	250,34	11,77
12	170,38	178,32	7,93	191,01	199,90	8,89	214,28	224,34	10,07	238,57	250,42	11,85
13	170,38	178,32	7,93	191,01	199,90	8,89	214,28	224,34	10,07	238,57	250,85	12,28
14	170,38	178,32	7,93	191,01	199,90	8,89	214,28	224,34	10,07	238,57	253,09	14,52
15	170,38	178,32	7,93	191,01	199,90	8,89	214,28	224,34	10,07	238,57	263,78	25,21
16	170,38	178,32	7,93	191,01	199,90	8,89	214,28	224,35	10,07	238,57	304,99	66,42
17	170,38	178,32	7,93	191,01	199,90	8,89	214,28	224,39	10,12	238,57	364,42	125,86
18	170,38	178,32	7,93	191,01	199,91	8,89	214,28	224,70	10,43	238,57	410,14	171,57
19	170,38	178,32	7,94	191,01	199,92	8,91	214,28	226,83	12,56	238,57	446,67	208,11
20	170,38	178,32	8,00	191,01	200,05	9,04	214,28	239,46	25,19	238,57	466,16	227,59
21	170,38	179,12	8,74	191,01	204,99	13,97	214,28	288,01	73,73	238,56	477,54	238,97
22	170,38	187,08	16,70	191,01	235,15	44,14	214,28	350,28	136,01	238,56	482,38	243,82
23	170,38	230,41	60,03	191,01	299,93	108,91	214,28	373,54	159,26	238,56	484,47	245,91
Rehervido z 24	170,38	291,90	121,52	191,01	335,39	144,37	214,28	383,44	169,17	238,58	485,40	246,82

2011/11/13

74

Los datos en la tabla 4 muestran que a ratas de reflujo de benceno altas que logran una composición de benceno con 80% en moles mayor que en la columna, la inyección de parafina suministra una temperatura inesperada entre 7 a 15° C de incremento en todas las presiones a partir de 125 psig hasta 370 psig. Esto confirma los resultados experimentales del ejemplo 2 como se ve en la tabla 3.

Ejemplo 3

Otro modo de operación de columna que puede usarse para lograr altas temperaturas de regeneración sin incrementos significativos en la presión de la columna. Este modo de operación también usa inyección de parafina en contracorriente en la parte superior del lecho catalizador e inyección de benceno por debajo del catalizador pero mantenido en reflujo. Una ventaja inesperada significativa de reducir la rata de reflujo de benceno con la inyección de parafina fue observada por medio de la simulación ASPEN. La temperatura de regeneración objetivo en el rango de 200° a 250° C pudo lograrse reduciendo el reflujo de benceno desde 150 g/min a bajo 18 g/min mientras se mantenía composiciones molares de benceno en fase líquida de 50% a 87% en la

zona catalizadora. El ASPEN Plus 10.1 usando un modelo RAD FRAC fue usado para determinar la composición en la columna de destilación y la temperatura en la zona catalizadora. La simulación de datos es resumida en la tabla 5 y graficadas en las Figs. 5 y 6. Los datos muestran que una temperatura de regeneración de estado constante de 200°C en el lecho catalizador (etapa 6 a etapa 18) fue lograda mientras se mantenía una fracción de mol de fase líquida de benceno de 67% en moles. Esa composición de la columna y la temperatura se lograron a una rata de reflujo de 54 g/min en la parte superior de la columna. Similarmente, una temperatura de regeneración de 223°C es lograda con una reducción adicional del reflujo de benceno a 18 g/min aunque todavía se mantenía una composición de benceno molar de fase líquida del 49% en moles en la zona del catalizador. Estas composiciones pueden ser mantenidas durante 8 a 36 horas lo requerido para regenerar el catalizador.

Tabla 5						
Simulación en ASPEN Plus 10.1 RAD FRAC del contador de corriente de n-dodecano y benceno en reflujo a 125 psig, 50 g/min C12, 10 g/min de benceno.						
	Rata de reflujo de benceno 150 g/min		Rata de reflujo de benceno 54 g/min		Rata de reflujo de benceno 18 g/min	
Número de etapa de simulación	Temperatura interna (C)	Fracción en moles de benceno líquido	Temperatura interna (c)	Fracción en moles de benceno líquido	Temperatura interna (c)	Fracción en moles de benceno líquido
1	176,51	1,00000	176,04	0,99998	176,04	0,99994
2	176,51	1,00000	176,05	0,99974	176,08	0,99932
3	176,52	1,00000	176,23	0,99686	176,54	0,99193
4	176,53	0,99985	178,38	0,96204	182,08	0,90344
5	176,87	0,99461	200,69	0,67613	223,78	0,49139
6	186,55	0,87617	200,69	0,67613	223,78	0,49139
7	186,55	0,87618	200,69	0,67613	223,78	0,49139
8	186,55	0,87618	200,69	0,67613	223,78	0,49140
9	186,55	0,87617	200,69	0,67613	223,78	0,49141
10	186,55	0,87617	200,69	0,67615	223,77	0,49147
11	186,55	0,87617	200,68	0,67623	223,74	0,49164
12	186,55	0,87618	200,65	0,67657	223,66	0,49220
13	186,55	0,87618	200,62	0,67685	223,59	0,49264
14	186,55	0,87618	200,62	0,67686	223,58	0,49269
15	186,55	0,87618	200,62	0,67687	223,56	0,49286
16	186,55	0,87618	200,61	0,67694	223,48	0,49338
17	186,55	0,87618	200,58	0,67724	223,22	0,49510
18	186,55	0,87617	200,43	0,67865	222,36	0,50088
19	186,55	0,87616	199,78	0,68514	419,41	0,52122
20	186,72	0,87450	199,87	0,68420	219,46	0,52084
21	186,28	0,85885	200,40	0,67896	219,76	0,51876
22	201,14	0,75098	203,30	0,65123	221,34	0,50780
23	250,36	0,49332	217,20	0,53703	229,26	0,45651
24	306,20	0,30367	258,66	0,30356	258,66	0,30356

Como puede verse en la tabla 5, apreciaciones de operación tan bajas como 125 psig y con suficiente inyección de parafina, uno puede lograr un incremento significativo en la temperatura de regeneración de la

columna reduciendo la rata de reflujo de benceno pero todavía manteniendo concentraciones significativas y necesarias de benceno en la columna. Así, como puede verse en los datos de la tabla 5, una reducción de la concentración de benceno de 87% en moles a 50% en moles con cambio en la temperatura de regeneración en la columna entre 186° C cerca de 250° C.

Como se nota en lo anterior, la inyección de parafina en contracorriente permite una selección y medición de las condiciones de regeneración para adecuar un catalizador adecuado. Algunos catalizadores pueden requerir mayores concentraciones de benceno a una temperatura de regeneración dada. Esas condiciones pueden ser logradas con inyección de parafina y por medio de ajustar la rata de reflujo de benceno. Así, uno puede lograr temperatura de regeneración a presiones más bajas y todavía mantener una composición adecuada de benceno.

Las modificaciones de los aparatos, procedimientos y condiciones descritos aquí que todavía involucren o envuelvan el concepto de las mejoras descritas debe sugerirse fácilmente de ellas mismas para aquellos versados en la técnica, y tienen el propósito de estar

involucradas o protegidas dentro del espíritu de la invención descrito aquí lo mismo que del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Lo que se reivindica es:

1. Un proceso para la regeneración de un catalizador de alquilación ácido sólido en un proceso de alquilación por destilación reactivo que tiene lugar en una columna de destilación presurizada que incluye una zona catalizadora reactiva intermedia que tiene soportado allí un catalizador de alquilación de ácido sólido, una primera zona de rectificación en la parte superior de la columna de destilación y una segunda zona de rectificación que incluye un rehervidor por debajo de dicha zona catalizadora reactiva, en donde por lo menos una porción de un material de alimentación que contiene olefina es llevado en contacto con por lo menos una porción de un material de alimentación de hidrocarburo aromático en flujo de contracorriente dentro de la zona catalizadora reactiva, en donde la presión interna en la zona catalizadora reactiva es mantenida por encima de una atmósfera y la temperatura mantenida a reflujo de dicho

material de alimentación de hidrocarburo aromático comprende:

A. cesación periódica de la introducción en la columna de destilación del material de alimentación que contiene olefina mientras se continúa el flujo del material de alimentación de hidrocarburo aromático y se introduce dentro de la columna una cantidad efectiva de un material de alimentación de parafina en un punto tal que el material de alimentación de parafina se inter-mezcle en flujo a contracorriente con el material de alimentación de hidrocarburo aromático no reaccionado en reflujo a medida que este fluye a través de catalizador para remover los productos intermedios del catalizador;

B. ajustar la rata de reflujo de dicho hidrocarburo aromático para lograr una temperatura deseada en la zona de reacción de catalizador por encima de cerca de 175° C a presión de operación de columna dentro del rango entre cerca de 125 a 370 psig.

C. separar dichos productos intermedios de dicha parafina y hidrocarburo aromático en dicha segunda zona de rectificación; y

D. remover dichos productos intermedios de dicha zona de rectificación.

2. El proceso de la reivindicación 1 en donde dicha segunda zona de rectificación incluye un rehervidor y dichos productos intermedios son removidos desde dicho rehervidor.

3. El proceso de la reivindicación 1 en donde la introducción del material de alimentación de parafina es tal que el porcentaje en moles del hidrocarburo aromático en la zona de catalizador es mantenida entre cerca del 40% a cerca del 90%.

4. El proceso de la reivindicación 1 en donde la regeneración se lleva a cabo por un periodo de entre cerca de 8 a cerca de 36 horas.

5. El proceso de la reivindicación 1 en donde dicho material de alimentación de parafina comprende parafinas con C_4 a C_{16} .
6. El proceso de la reivindicación 5 en donde dicho material de alimentación de parafina comprende parafinas con C_4 a C_{16} átomos de carbono.
7. El proceso de la reivindicación 6 en donde dicho material de alimentación de parafina comprende parafinas con C_8 a C_{16} átomos de carbono.

UN PROCESO REACTIVO DE DESTILACIÓN Y ALQUILACIÓN QUE
INCLUYE REGENERACION DE CATALIZADOR IN SITU

Resumen

Un proceso unificado que cumple un proceso único de regeneración de catalizador in situ con una destilación reactiva continua bajo presión para la alquilación de hidrocarburos aromáticos livianos tales como benceno con C_2-C_{30} olefinas usando un catalizador de alquilación ácido sólido soportado en la zona de reflujo (21) de una columna de destilación (sección A). La regeneración periódica del catalizador (secciones E, F y G) se lleva a cabo con una inyección contra corriente de una parafina con C_4-C_{16} (35) por debajo de la zona de rectificación de benceno en la parte superior de la columna, pero por encima de la zona de catalizador aunque el material de reacción de hidrocarburo aromático (17) es inyectado continuamente en un punto por encima de una zona de rectificación en la base de la columna donde el compuesto aromático es separado de la parafina y los productos intermedios son lavados del catalizador. El uso de la parafina con C_4-C_{16} con el aromático a una fracción de mol en el rango de 40 a 90% permite una temperatura de

regeneración entre 175 a 250° C. que sea lograda y mantenida por medio de ajustar la presión de columna y la rata de reflujo aromático. Presiones significativamente bajas, del orden de 125 a 370 psig, son requeridas para lograr la temperatura de regeneración que de otra manera se requeriría con el uso solamente del hidrocarburo aromático para diluir y lavar los productos intermedios de las superficies catalizadoras.

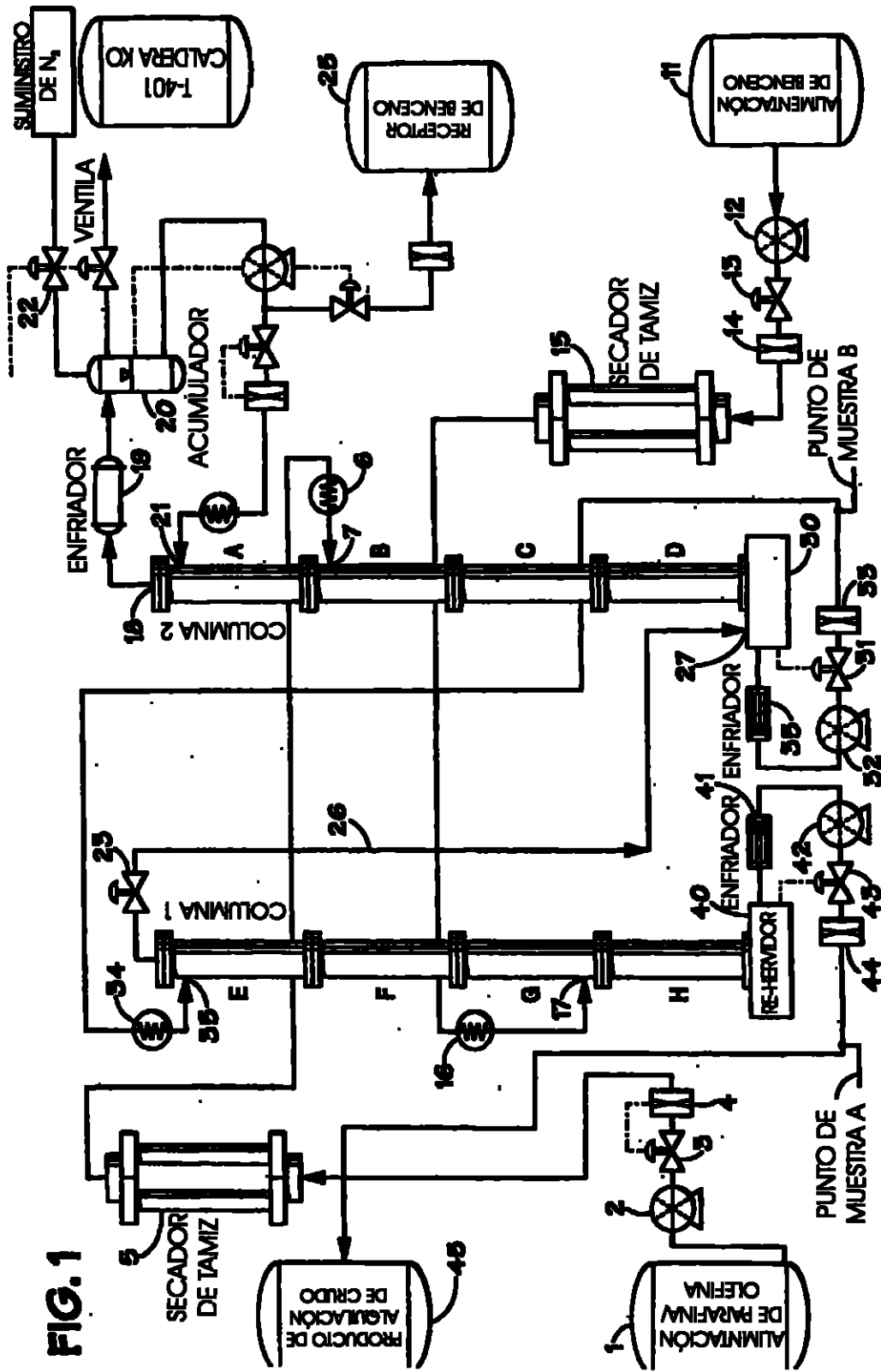
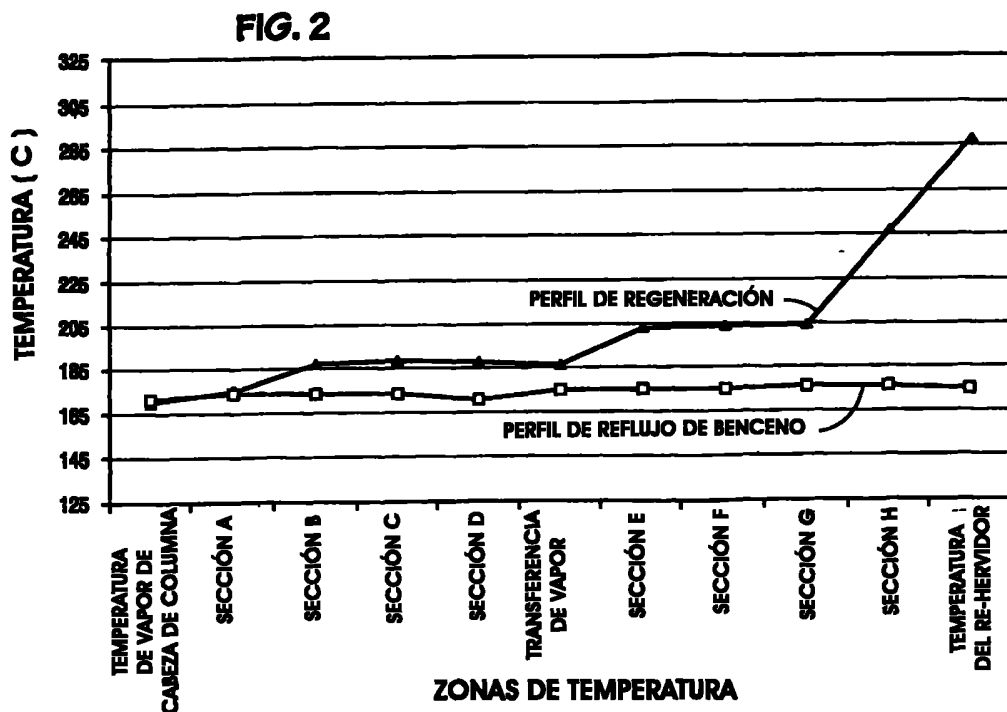


FIG. 1



200111187

87

FIG. 3

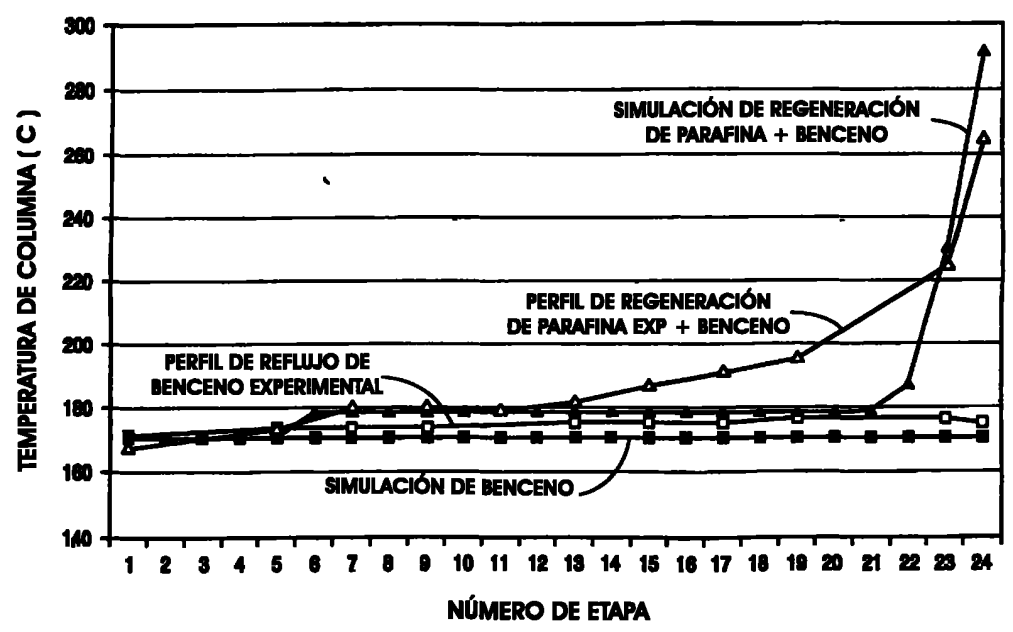


FIG. 4

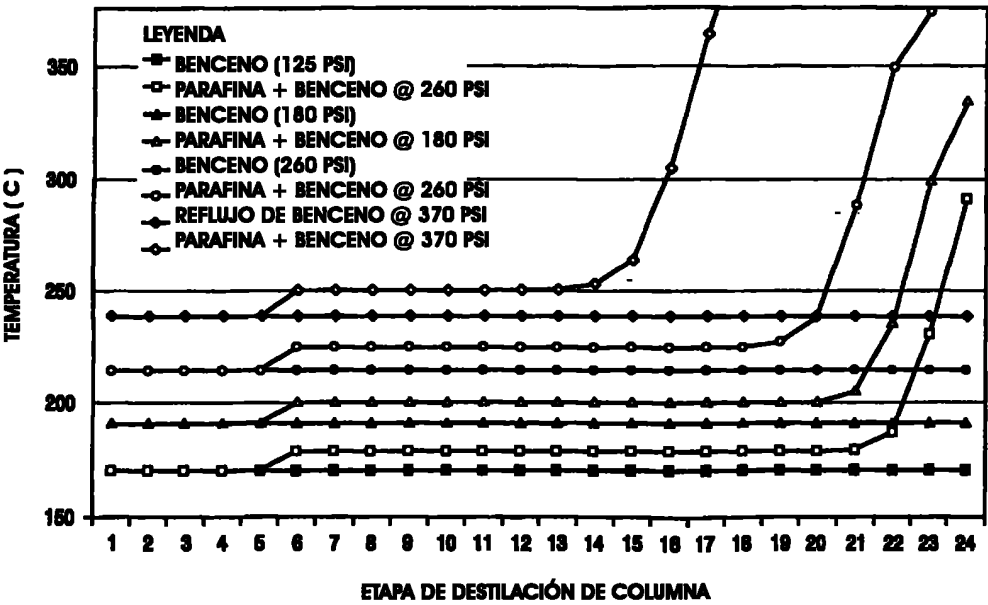
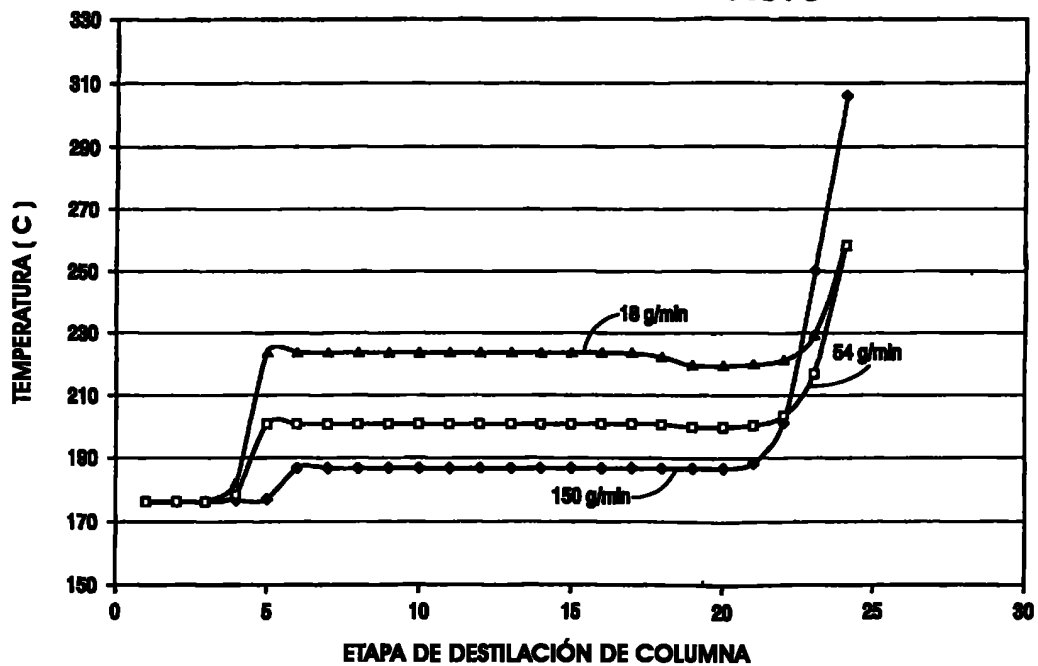


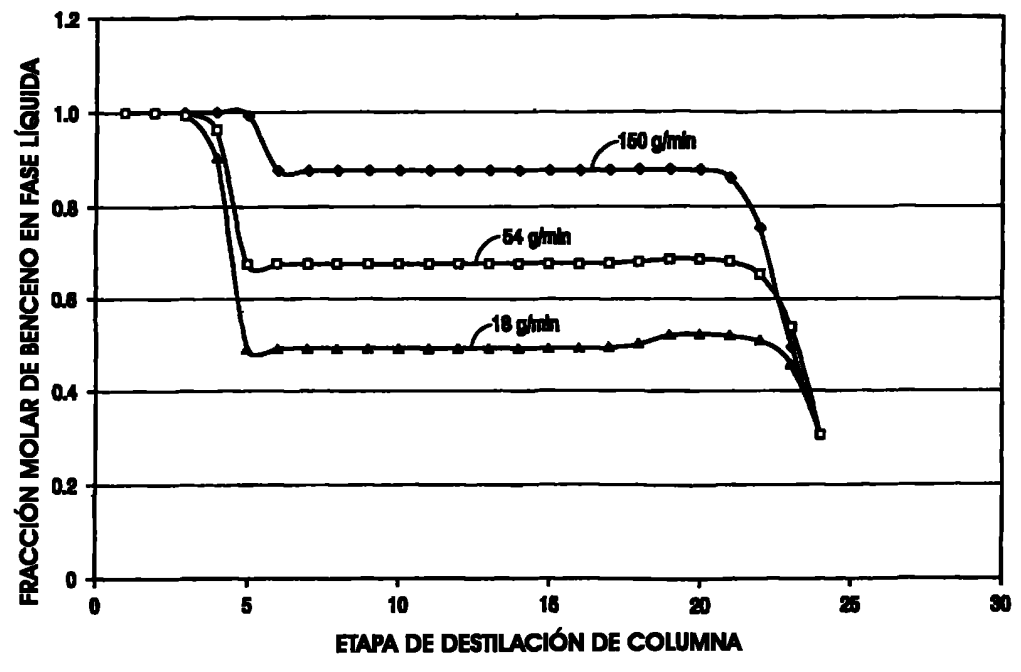
FIG. 5



11/11/97

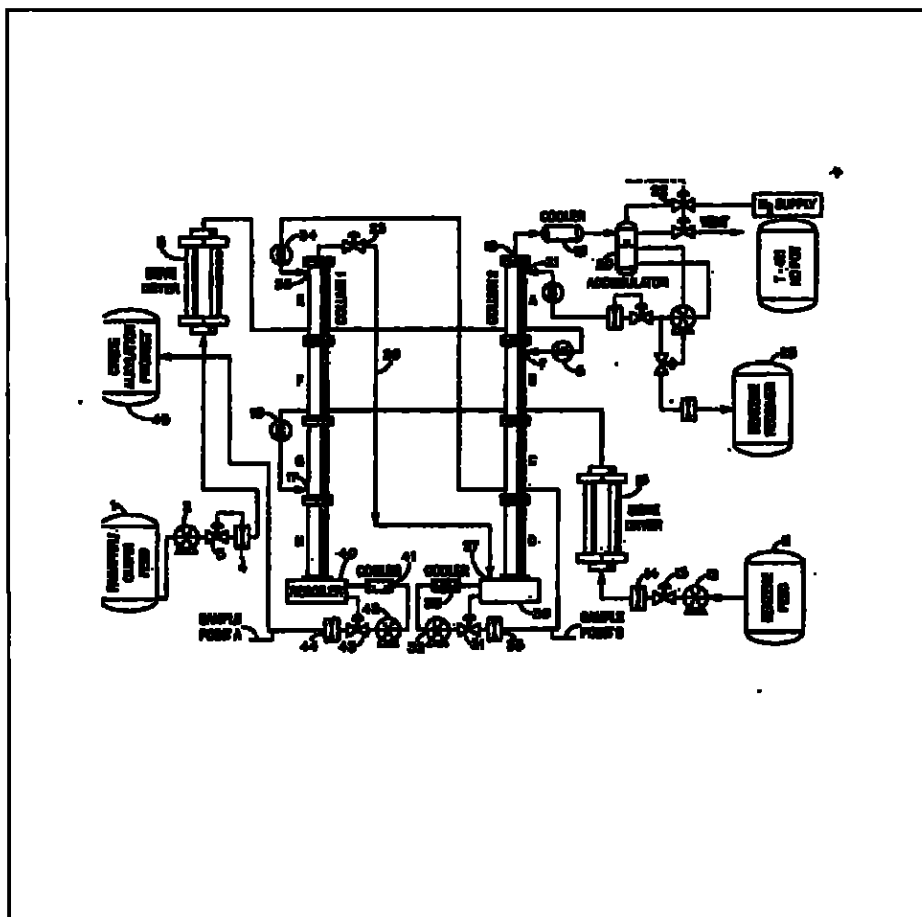
90

FIG. 6



TITULO: UN PROCESO REACTIVO DE DE ALQUILACIÓN POR DESTILACIÓN INCLUYE LA REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR IN SITU.

ARTE 12 x 12



REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

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

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

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

Firma Responsable

Fecha

2020

Bogotá D C

Doctor(a)
ALVARO CORREA ORDOÑEZ
Apoderado
SASOL NORTH AMERICA INC.

Oficio N° 6867

ASUNTO:

Radicación N°	04-86986
Solicitud internacional	PCT/US03/01432
Fecha inicio fase nacional	2004-10-05
Trámite	011
Evento	379
Actuación	430
Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene copia del documento en que consta la cesión del derecho de patente del inventor al solicitante o a su causante (Art. 26-k Decisión 486).
- La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando éste fuere una persona jurídica
- El solicitante debe aclarar si la solicitud corresponde al Capítulo I ó II del PCT, porque la indicación en el petitorio no corresponde a los documentos del expediente, en caos necesario adjuntar los documentos que corresponden.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha,
24 SET. 2004
202063