

AÑO 1958

Expediente núm. _____



246256

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, de nacionalidad norteamericana domiciliado en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, E.U.A. número

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA ALCOHILACION DE UN HIDROCARBURO AROMATICO

Nº 11874

Agente Sr. ELIZABETH

20 ENE 1959

2 46256



1959

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ALCOHILACION DE UN HIDROCARBURO AROMATICO"

Esta invención se refiere a un procedimiento para la alquilación de un hidrocarburo aromático, en el que la alquilación se efectúa en presencia de trifluoruro de boro en una zona de reacción.

5 Un objeto de esta invención es producir hidrocarburos alquilaromáticos y más particularmente hidrocarburos bencénicos alquilados. Un objeto específico de esta invención es producir etilbenceno, del cual se necesitan grandes cantidades como producto químico intermedio, por ejemplo, para la fabricación de estireno, materia prima para la fabricación de algunos cauchos sintéticos. Otro

10



2 46256

objeto específico de esta invención es producir hidrocarburos aromáticos alquilados dentro de los límites de ebullición de la gasolina con una elevada potencia antidetonante, y que pueden usarse como tales o como un componente de gasolina adecuada para uso en motores de automoviles y de aviación. Otro objeto específico más es un procedimiento para la producción de cumeno por reacción de benceno con propileno, cuyo producto cumeno se oxida en grandes cantidades formando hidróperóxido de cumeno que se descompone fácilmente en fenol y acetona. Otro objeto de esta invención es un procedimiento para la producción de para-di-isopropilbenceno el cual se oxida a ácido tereftálico, producto de partida para la obtención de algunas fibras sintéticas, Aun otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la introducción de grupos alquilo en hidrocarburos aromáticos de presión de vapor elevada, en condiciones normales, con pérdida mínima de dichos hidrocarburos aromáticos de alta presión de vapor y máxima utilización de los mismos en el proceso. El objeto adicional de la recuperación máxima de trifluoruro de boro para su nueva utilización como catalizador en este proceso, junto con otros objetos de esta invención, se explicarán posteriormente como parte de la especificación que se acompaña.

En los procedimientos anteriores utilizados en esta técnica para la alquilación de hidrocarburos aromáticos con hidrocarburos olefinicos, se ha explicado que es preferible utilizar excesos molares de hidrocarburos aromáticos. En dichos procedimientos es preferible generalmente utilizar más de dos moles de hidrocarburo aromático por mol de hidrocarburo olefinico y, en muchos casos, para conseguir una reacción óptima, se prefiere emplear tres o más moles de hidrocarburo aromático por mol de hidrocarburo olefinico. Se ha encontrado que esto es necesario para



246256

5

10

15

20

25

30

prevenir la polimerización del hidrocarburo olefinico antes de la reacción del hidrocarburo olefinico con el hidrocarburo aromático. Aun cuando en general se han conseguido procesos satisfactorios en la utilización de dichos excesos molares de hidrocarburos aromáticos en presencia de catalizadores sólidos o líquidos de la clase conocida como haluros metálicos Friedel-Crafts, surge un problema cuando se utilizan estos excesos molares en relación con la alquilación de hidrocarburos aromáticos de presión de vapor alta, en condiciones normales, particularmente, cuando el hidrocarburo olefinico utilizado como compuesto actuante como olefina o el agente de alquilación, es un hidrocarburo olefínico normalmente gaseoso tal como etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno o isobutileno, y el problema se acentúa aún más cuando esta alquilación se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido gaseoso, por ejemplo trifluoruro de boro. Los hidrocarburos olefinicos arriba mencionados se encuentran presentes frecuentemente en cantidades pequeñas en varias fracciones de gas de refinería que contienen cantidades preponderantes de otros gases, tal como hidrógeno, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, e hidrocarburos tales como metano, etano, propano, butano normal e isobutano. Se ha propuesto antes de ahora en esta técnica que el hidrocarburo aromático que se quiere alquilar puede utilizarse en una zona de absorción gas-líquido para la absorción del hidrocarburo olefinico de dichas fracciones gaseosas. Cuando el hidrocarburo aromático así utilizado tiene una presión de vapor alta en condiciones normales, se observa una pérdida simultánea del hidrocarburo aromático, debido a la presión de vapor que ejerce el hidrocarburo aromático en la zona de absorción, cuyo hidrocarburo aromático se lleva luego desde la zona de absorción junto con los gases no reactivos, que según los métodos anteriormente propuestos po-



2 46256

dían dejarse escapar de la zona de absorción. Además, este proceso depende del coeficiente de solubilidad del hidrocarburo olefinico en el hidrocarburo aromático en la zona de absorción, a las condiciones de presión y temperatura utilizadas en ella. Resulta obvio que en el mejor de los casos, un proceso de esta clase es ineficiente. Mediante el proceso de la presente invención, pueden superarse estos y otros inconvenientes en los procesos arriba descritos.

De acuerdo con la presente invención, una fracción gaseosa que contenga trifluoruro de boro, una fracción hidrocarbonada aromática mono-alquilada líquida, y una fracción hidrocarbonada aromática polialquilada básica líquida, se separan del efluente de la zona de reacción que resulta de la alquilación de hidrocarburo aromático en presencia de trifluoruro de boro en una zona de reacción, la fracción gaseosa separada se lava con una porción, por lo menos de la fracción hidrocarbonada aromática polialquilada separada para absorber trifluoruro de boro en la última fracción, y la fracción hidrocarbonada aromática polialquilada resultante que contiene trifluoruro de boro se suministra a la zona de reacción.

En un aspecto típico del proceso de la presente invención, un hidrocarburo aromático susceptible de alquilación, una olefina y un hidrocarburo aromático polialquilado que se ha utilizado como aceite absorbedor y contiene trifluoruro de boro, se introducen en la zona de reacción, se alquila en el interior de la misma el hidrocarburo aromático alquilable, con la olefina, en presencia de trifluoruro de boro como catalizador de alquilación; el efluente resultante de la zona de reacción que comprende trifluoruro de boro, hidrocarburo aromático alquilable sin reaccionar, hidrocarburo aromático mono-alquilado e hidrocarburo aromá-

20



246256

5 tico polialquilado, se pasa desde la zona de reacción a una zona de separación gas-líquido, se separa gas del líquido en dicha zona de separación, el gas separado, se introduce en una región inferior de una zona de absorción, se pasa líquido desde dicha zona de separación a una primera zona de fraccionamiento, y se fracciona dentro de la misma para separar hidrocarburo aromático alquilable sin reaccionar, como fracción de cabeza, dicho hidrocarburo aromático alquilable sin reaccionar se retorna a la zona de reacción; se pasa hidrocarburo aromático alquilado desde la primera zona de fraccionamiento a una segunda zona de fraccionamiento, y se fracciona en esta última para separar hidrocarburo aromático mono- alquilado como producto de cabecera, se retira este producto del proceso, por lo menos una porción del hidrocarburo aromático polialquilado separado en la segunda zona de fraccionamiento se pasa como aceite de absorbedor antes citado, a una región superior de la zona de absorción y se pone allí en contacto en contracorriente con el gas suministrado a la región inferior de esta zona de absorción, el gas no-absorbido que sale de la porción superior de la zona de absorción se descarga del proceso y el aceite absorbedor que contiene trifluoruro de boro se pasa de la zona de absorción a la zona de reacción.

25 El aspecto típico que acaba de describirse es particularmente adecuado para la producción de un hidrocarburo bencénico mono-alquilado a partir de un hidrocarburo bencénico de peso molecular bajo, tal como benceno o tolueno, y una olefina normalmente gaseosa. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar benceno o tolueno con etileno para producir, respectivamente, etilbenceno o etiltolueno, como producto hidrocarbonado aromático mono-alquilado, y puede alquilarse benceno con propileno o un butileno para obtener cumeno o butilbenceno como producto mono-al-

30

20



2 46256

quilado.

En un aspecto más específico de la presente invención, además, los hidrocarburos aromáticos polialquilados que quedan después de la separación del hidrocarburo monoalquilado de los mismos en una segunda zona de fraccionamiento se pasan a una tercera zona de fraccionamiento, y se separan en ella en un hidrocarburo aromático dialquilado y una fracción hidrocarbonada aromática polialquilada de punto de ebullición mayor, retirando este último del proceso, y el hidrocarburo aromático dialquilado se pasa como aceite absorbedor a una zona de absorción y a través de la misma, y luego juntamente con trifluoruro de boro absorbido a la zona de reacción.

El procedimiento de esta invención es especialmente adecuado para la producción simultánea de etilbenceno y cumeno por alquilación de benceno con una mezcla de etilbenceno y propileno. Puede suministrarse esta mezcla olefinica a la zona de reacción como componente de una mezcla gaseosa que contiene gases inertes, como proporción sustancial o predominante de la mezcla gaseosa total. Según un modo ventajoso de obtener así simultáneamente etilbenceno y cumeno en el aspecto típico antes dicho de la presente invención se separa etilbenceno como producto de cabecera en la segunda zona de fraccionamiento; los hidrocarburos bencénicos alquilados de punto de ebullición mayor se fraccionan en una tercera zona de fraccionamiento y se separa en ella cumeno como producto de cabecera; se retiran así etilbenceno y cumeno separados del proceso, como producto hidrocarbonado aromático monoalquilado y por lo menos una porción de los hidrocarburos bencénicos polialquilados que queda después de la separación del cumeno, se hace pasar a una zona de absorción, y a través de la misma, como aceite absorbedor, y luego, junto con trifluoruro de



246256

5 boro absorbido, a la zona de reacción. En una forma preferida de
este aspecto específico de la presente invención, los hidrocar-
buros bencénicos polialquilados se pasan desde la tercera zona de
fraccionamiento a una cuarta zona de fraccionamiento, y se frac-
cionan allí para separar benceno dialquilado como producto de ca-
becera se retiran hidrocarburos bencénicos polialquilados de pun-
to de ebullición, mayor, como colas desde la cuarta zona de frac-
cionamiento y del proceso, y dicho benceno dialquilado se sumi-
nistra desde la cuarta zona de fraccionamiento a una región supe-
rior de la zona de absorción como aceite absorbedor para la mis-
ma.

15 Esta invención puede ilustrarse del modo más claro con
referencia al dibujo que se adjunta. Sin embargo, no se intenta
limitar la invención a los detalles específicos descritos más
adelante con referencia a este dibujo. La primera fase del pro-
ceso de la presente invención comprende la alquilación de un hi-
drocarburo aromático alquilable con un compuesto orgánico insa-
turado, en presencia de trifluoruro de boro como catalizador de
alquilación. En el dibujo, esta primera fase se representa supe-
niendo que tiene lugar en la zona de reacción 6. El compuesto
orgánico insaturado se suministra a la zona de reacción 6 por
la tubería 1. El hidrocarburo aromático alquilable se combina
con aquel en la tubería 1 al pasar por la tubería 2, que propor-
ciona también los medios para la adición continua o discontinua
y la compensación de trifluoruro de boro a través de la tubería
3. La tubería 4 representa medios para los cuales se recicla a
la zona de reacción 6 el hidrocarburo aromático alquilable que
no ha reaccionado. Se suministra a la zona de reacción a través
de la tubería 5, aceite absorbedor de hidrocarburo polialquila-
romático que contiene trifluoruro de boro.



246256

El compuesto orgánico insaturado, particularmente compuesto con acción olefínica, y todavía más particularmente hidrocarburo olefínico, que puede cargarse en la zona de reacción 6 pasando por la tubería 1 puede escogerse entre diversos materiales entre los que figuran: monoolefinas, diolefinas, poliolefinas, hidrocarburos acetilénicos, y también alcoholes, éteres y esterés abarcando estos últimos haluros de alquilo, sulfatos de alquilo fosfatos de alquilo y varios esterés de ácidos carboxílicos. Los compuestos orgánicos insaturados preferidos son hidrocarburos olefínicos que comprenden monoolefinas que contienen un doble enlace por molécula y poliolefinas que contienen más de un doble enlace por molécula. Las monoolefinas que se utilizan como compuestos orgánicos insaturados o compuestos de acción olefínica en el proceso de la presente invención son normalmente líquidas o normalmente gaseosas, y abarcan, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno y olefinas normalmente líquidas de peso molecular más elevado, tal como los distintos pentenos, hexenos heptenos, octenos, y olefinas líquidas de peso molecular todavía mayor, incluyendo estas últimas varios polímeros olefínicos que tienen desde unos 9 a unos 18 átomos de carbono por molécula incluyendo trimero de propileno, tetramero de propileno y pentamero de propileno. Pueden utilizarse también ciclo-olefinas, tal como por ejemplo ciclopenteno, metilciclopenteno, ciclohexeno y metilciclohexeno. También están incluidas dentro de la significación del término compuesto orgánico insaturado o compuesto de acción olefínica ciertas sustancias capaces de producir hidrocarburos olefínicos o intermediarios de los mismos bajo las condiciones operatorias utilizadas en el proceso. Entre las sustancias típicas productoras de olefinas o compuestos de acción olefínica capaces de empleo figuran haluros de alquilo

2 46256

20



que pueden sufrir la deshidrohalogenación formando hidrocarburos olefinicos y que contienen por lo menos dos átomos de carbono por molécula. Entre los ejemplos de tales haluros de alquilo están: fluoruro de etilo, fluoruro de propilo normal, fluoruro de iso-
5 propilo, fluoruro de butilo normal, fluoruro de isobutilo, fluoruro de butilo secundario y fluoruro de butilo terciario, y los correspondientes cloruros y bromuros. Como se ha dicho arriba, pueden utilizarse otros esterres tales como sulfatos de alquilo, incluyendo sulfato de etilo y sulfato de propilo, y fosfatos de
10 alquilo, incluyendo fosfato de etilo. También entran eteres tal como por ejemplo eter dietílico, eter etilpropilo, y eter dipropílico, dentro de la significación del término compuesto orgánico insaturado o compuesto de acción olefinica, y pueden utilizarse con resultados satisfactorios como agentes de alquilación en
15 el proceso de esta invención.

Hidrocarburos olefinicos, sobre todo hidrocarburos olefinicos normalmente gaseosos, son compuestos de acción olefinica preferidos, o compuestos orgánicos insaturados, para uso en el proceso de esta invención y para pasar, por medio de la tubería
20 1, a la zona de reacción 6. El proceso de esta invención puede aplicarse satisfactoriamente para la conversión completa de hidrocarburos olefinicos (y utilizarse en la misma), cuando estos hidrocarburos olefinicos están presentes en cantidades pequeñas en varias fracciones gaseosas. Así, a diferencia de los procesos
25 de la técnica antes empleados, la olefina normalmente gaseosa para uso en el proceso de esta invención no necesita estar concentrada. Estos hidrocarburos olefinicos normalmente gaseosos aparecen en cantidades muy pequeñas en varias fracciones de gases de refinería, generalmente diluidos con varios gases no reactivos tales como hidrógeno, nitrógeno, metano, etano y propano.
30

2 46256



Estas fracciones gaseosas que contienen pequeñas cantidades de hidrocarburos olefinicos se obtienen en refineries de petroleo en varias instalaciones de refineria incluyendo unidades de cra-
quing térmico, de craquing catalítico, de reformación técnica
de coquificación y de polimerización. En otras épocas estas
fracciones gaseosas de refineria se solian quemar para aprovechar
su valor como combustible, porque no se disponía de un procedi-
miento económico para la utilización de los hidrocarburos ole-
fínicos que contenian o bien, los procedimientos que se habian
ideado según los técnicas antiguos utilizan cantidades tan gran-
des de hidrocarburo alquilable que no tienen interés económico.
Esto se refiere en particular al caso de las fracciones gaseosas
de refineria denominadas fracciones residuales que contienen
cantidades relativamente pequeñas de hidrocarburos olefinicosm
tales como etileno. Así por ejemplo, se ha podido polimerizar ca-
taliticamente propileno y/o butenos en varias fracciones gaseo-
sas de refineria, pero los gases residuales de dichos procesos
siguen conteniendo el hidrocarburo olefinico utilizable, es de-
cir, etileno. Antes de la presente invención, se consideraba ne-
cesario concentrar este etileno para utilizarle como agente de
alquilación. Además de contener etileno en pequeñas cantidades,
estas fracciones de gas residual contienen otros hidrocarburos
olefinicos, según de donde procedan, incluyendo propileno y bu-
tenos. Una fracción etilénica de gas residual de refineria puede
contener cantidades variables de hidrógeno, nitrógeno, metano y
etano con pequeñas proporciones de etileno, mientras que una frac-
ción propileno de gas residual de refineria está normalmente di-
luída con propano y contiene el propileno en pequeñas cantidades,
y una fracción buteno de gas residual de refineria está normal-
mente diluída con butanos y contiene los butenos en cantidades

20 E



246256

pequeñas. Un análisis típico en moles por ciento para un gas residual de refinería utilizable, procedente de una instalación de craquing catalítico es el siguiente: nitrógeno, 4,0% etileno, 10,3% etano, 24,7% propileno, 6,4% propano, 10,7% monóxido de carbono, 0,2% hidrógeno, 5,4% metano, 37,8% e hidrocarburos en C₄, 0,5%. Se observa fácilmente que el contenido de olefina total de esta fracción gaseosa es 16,7 moles por ciento y el contenido de etileno es todavía menor, es decir, 10,3 moles por ciento. Estas fracciones gaseosas que contienen hidrocarburos olefinicos en cantidades diluidas o pequeñas son compuestos orgánicos insaturados o compuestos de acción olefinica particularmente preferidos dentro del alcance de la invención. Resulta fácilmente claro que únicamente el contenido de olefina de dichas fracciones experimenta reacción en el proceso de esta invención, y que los gases restantes libres de hidrocarburos olefinicos se expulsan del proceso. Una de las características de esta invención es que los gases no-reactivos se expulsan del proceso, con pérdida mínima de trifluoruro de boro e hidrocarburo aromático alquilable debido a su presión de vapor en las condiciones de presión y temperatura que se utilizan para dar salida a los gases no reactivos.

El compuesto orgánico insaturado o compuesto de acción olefinica o hidrocarburo olefinico normalmente gaseoso se mezcla en la tubería 1 con hidrocarburo aromático alquilable procedente de la tubería 2, que puede estar o no mezclado con trifluoruro de boro procedente de la tubería 3. Se utilizan varios hidrocarburos aromáticos como hidrocarburos aromáticos alquilables dentro del proceso de esta invención. Son hidrocarburos aromáticos preferidos los hidrocarburos aromáticos monocíclicos, es decir, los bencénicos. Son ejemplos de hidrocarburos aromáticos convenientes: benceno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, etilben-

2 46256



ceno, orto-etiltolueno, meta-etiltolueno, para-etiltolueno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, propilbenceno normal, isopropilbenceno y butilbenceno normal. Son también adecuados como materiales de partida los hidrocarburos alquilaromáticos de peso molecular más elevado. Entre estos figuran los hidrocarburos aromáticos tal como resultan en una alquilación procedente de hidrocarburos aromáticos con polímeros olefinicos. Estos productos se conocen en esta técnica con el nombre de alquilatos y comprenden: hexilbenceno, hexiltolueno, nonilbenceno, noniltolueno, dodecilbenceno, y dodeciltolueno. Otros hidrocarburos aromáticos alquilables adecuados comprenden los que tienen dos o más grupos arilo, tales como difenilo, difenilmetano, trifenilmetano, fluoreno y estilbena. Como ejemplos de hidrocarburos aromáticos alquilables dentro del alcance de esta invención utilizables como materias de partida y que contienen anillos bencénicos condensados están: naftaleno, alfa-metilnaftaleno, beta-metilnaftaleno, antraceno, fenantreno, naftaceno y rubreno. Cuando el hidrocarburo aromático alquilable escogido es un sólido, se calienta, por medios que no se representan, de manera que pasa en forma líquida a través de la tubería 2 hasta la 1. Entre los hidrocarburos aromáticos alquilables citados arriba para uso como materiales de partida en el proceso de esta invención, se prefieren los hidrocarburos bencénicos, y dentro de los hidrocarburos bencénicos se prefieren particularmente el benceno mismo.

Como se ha indicado arriba, cuando se desea, se mezcla trifluoruro de boro con el hidrocarburo aromático alquilable antes de que pase a la tubería 1. Esto se realiza haciendo pasar el trifluoruro de boro, a través de la tubería 3, a la tubería 2. El trifluoruro de boro es un gas con punto de ebullición -101°C .

2 46256



20

punto de fusión-126° C y es algo soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Puede utilizarse y generalmente se utiliza per se por simple paso del mismo en forma gaseosa a través de la tubería 3, bajo presión suficiente, de manera que se disuelva, por lo menos parcialmente en el hidrocarburo aromático alquihable que circula en corriente del mismo también sentido a través de la tubería 2. El trifluoruro de boro puede utilizarse también como una solución del gas en un disolvente orgánico. Sin embargo, en la utilización de dichas soluciones hay que procurar que el disolvente escogido no reaccione con el compuesto orgánico insaturado o con el compuesto de acción olefinica o con el hidrocarburo olefinico normalmente gaseoso utilizado en el proceso. Además, el trifluoruro de boro forma complejos con varios compuestos orgánicos, particularmente con los que contienen átomos de azufre o de oxígeno. Aunque estos complejos actúan como catalizadores son muy estables, y por tanto interferirán con la recuperación de trifluoruro de boro en la zona de absorción gas-líquido utilizada en el presente proceso. Por lo tanto, una limitación más en lo que se refiere a la selección de un disolvente de esta índole es que esté libre de átomos o grupos que formen complejos con trifluoruro de boro. El trifluoruro de boro gaseoso mismo es el catalizador preferido. La cantidad de trifluoruro de boro que se utiliza es relativamente pequeña. Se ha encontrado que la cantidad necesaria puede expresarse convenientemente en gramos de trifluoruro de boro por molécula gramo de compuesto orgánico insaturado o compuesto de acción olefinica, preferiblemente olefina. Esta cantidad de trifluoruro de boro estará comprendida entre 0,1 mg. y 0,8 gramos, aproximadamente, de trifluoruro de boro por molécula gramo de olefina utilizada. Cuando la cantidad de trifluoruro de boro presente en la zona de reacción está den-

2 46256



tro de los límites indicados arriba, se obtiene una conversión prácticamente completa del compuesto de acción olefinica, incluso cuando el compuesto de acción olefinica está presente en cantidades que pudieran considerarse minúsculas o diluidas, en una fracción gaseosa. Además, aunque el trifluoruro de boro se añade, según se representa en el dibujo, cuando es necesario, pasando por la tubería 3 a la tubería 2, puede añadirse, si se desea, cuando es necesario, directamente a la tubería 1 o a la zona de reacción 6.

Antes de entrar desde la tubería 1 a la zona de reacción 6, los reaccionantes y el catalizador si le hay, se mezclan con hidrocarburo aromático alquilable reciclado a través de la tubería 4, y aceite absorbedor de hidrocarburo aromático polialquilado que contiene trifluoruro de boro, a través de la tubería 5. Se dispone generalmente en el proceso de hidrocarburo aromático alquilable reciclado, puesto que es preferible utilizar un exceso molar de hidrocarburo aromático alquilable con respecto al compuesto orgánico insaturado, preferiblemente olefina. Esto, según se ha explicado en los procedimientos anteriormente seguidos, se ha considerado necesario para impedir reacciones secundarias, tales como polimerización del compuesto orgánico insaturado antes de que reaccione con el hidrocarburo aromático alquilable, y dirigir la reacción principalmente hacia la monoalquilación. El hidrocarburo aromático polialquilado producido en el proceso se recicla a la zona de reacción a través de la tubería 5, por tres razones.

En primer lugar, se produce una cierta transferencia de grupos alquilado desde el hidrocarburo aromático polialquilado al hidrocarburo aromático alquilable en la zona de reacción, aumentando así el rendimiento por pasada del producto hidrocarbo-



2 46256

nado aromático alquilado que se desea. En segundo lugar, el hidrocarburo aromático polialquilado es un aceite absorbedor valioso para prevenir la pérdida de hidrocarburo aromático alquilable en la fracción gaseosa expulsada del proceso, en tercer lugar, y esto es lo más importante, como los hidrocarburos aromáticos polialquilados son de carácter básico relativamente intenso, disuelven trifluoruro de boro por formación de complejo a partir de gases no reactivos efluentes, de modo efectivo y su uso permite un proceso de combinación unitario en el que solo se necesita la adición de pequeñas cantidades de trifluoruro de boro, o nulas, para mantener la actividad catalítica y la reacción deseada. El carácter básico de estos aceites absorbedores aromáticos polialquilados es acusado en comparación con los hidrocarburos aromáticos no alquilados recirculados o los hidrocarburos aromáticos monoalquilado producidos en el proceso. Es una característica de esta invención incluir hidrocarburos aromáticos polialquilados fuertemente básicos de esta índole en la fracción reciclada para la máxima recuperación de trifluoruro de boro y reciclado. Estos hidrocarburos aromáticos polialquilados fuertemente básicos abarcan los que tienen sustitución 1,3-dialquilo, 1,3,5-trialquilo y 1,3,4,5-tetraalquilo, Como ejemplos de tales hidrocarburos aromáticos polialquilados están: 1,3-dietilbenceno, 1,3,5-trietilbenceno, 1,2,4,5-tetraetilbenceno y otros hidrocarburos aromáticos polialquilados en los que hay presente la misma configuración estructural. Por tanto, el hidrocarburo aromático polialquilado obtenido en el proceso se suministra primero como aceite absorbedor a una zona de absorción gas-líquido para la recuperación de trifluoruro de boro, y luego se vuelve a reciclar a la zona de reacción a través de la tubería 5.

La alimentación combinada a la zona de reacción que com-



246256

prende hidrocarburo aromático alquilable, compuesto orgánico insaturado, trifluoruro de boro e hidrocarburo aromático polialquilado se pasa a la zona de reacción 6. La zona de reacción 6 es de tipo corriente y puede estar equipada con medios de transferencia térmica y con placas de desviación, bandejas o relleno metálico. La zona de reacción es preferiblemente del tipo adiabático y por tanto la carga a esta zona estará preferiblemente provista de la cantidad necesaria de calor antes de pasar a dicha zona. En un aspecto preferido esta zona de reacción será adiabática y rellena con un óxido refractario. El óxido refractario con que se rellena la zona de reacción puede seleccionarse de entre varios óxidos inorgánicos incluyendo alúmina, sílice, óxido de boro u óxidos de fósforo (que, para los fines de la presente especificación junto con la sílice, se consideran como óxidos metálicos), dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de cromo, óxido de cinc, magnesia, óxido de calcio, sílice-alúmina, sílice magnesia, sílice-alúmina magnesia, sílice-alúmina-óxido de circonio, óxido de cromo-alúmina, óxido de boro-alúmina, sílice-óxido de circonio y varios óxidos inorgánicos que se encuentran en estado natural con diversos grados de pureza, tal como bauxita, arcilla (tratado o no con ácido) y tierra de diatomáceas. De los óxidos inorgánicos arriba mencionados para uso como relleno en la zona de reacción 6, se prefiere la alúmina.

Las condiciones utilizadas en la zona de reacción 6 pueden variarse dentro de límites relativamente amplios. Así, por ejemplo, la reacción de alquilación deseada en presencia del catalizador de trifluoruro de boro arriba indicado puede efectuarse a una temperatura desde aproximadamente -18°C , o menor, hasta unos 260°C , o más, preferiblemente a una temperatura comprendida entre unos 25°C y unos 177°C . La reacción de alquilación se



246256

realiza usualmente a una presión comprendida aproximadamente entre la presión atmosférica y 200 atmosferas. La presión utilizada se elige en general para mantener el hidrocarburo aromático alquilable en fase prácticamente líquida. Dentro de los límites de presión y temperatura antes mencionados, no siempre es posible mantener el compuesto de acción olefinica en fase líquida. Así cuando se utiliza un gas residual de refinería que contenga etileno, el etileno se disolverá en el hidrocarburo aromático alquilable en fase líquida (e hidrocarburo aromático alquilado según se forma) en un grado que está regido por la temperatura, la presión y la solubilidad. Sin embargo, una porción del mismo estará siempre en fase gaseosa. Con respecto al hidrocarburo aromático que se ha de alquilar, es preferible que haya presente desde 2 a 10 o más proporciones moleculares, algunas veces hasta 20, por proporción molar de compuesto de acción olefinica introducido con el mismo. La velocidad espacial líquida horaria del líquido a través de la zona de reacción puede variar dentro de límites relativamente amplios desde aproximadamente 0,25 a 20 o más.

Cuando la reacción de alquilación ha transcurrido hasta el grado deseado los productos de la zona de alquilación, que pueden denominarse efluente de la zona de reacción, se retiran de la zona 6 a través de la tubería 7; se ponen en intercambio térmico indirecto en el cambiador de calor 8 con una fracción reciclada de hidrocarburo aromático alquilable sin reaccionar y se hacen pasar por la tubería 9 al separador 10, denominado también colector de efluente de la zona de reacción. El efluente de la zona de reacción que pasa a la zona de separación 10 comprende gases no reactivos caso de que los haya, que se introducen en

20 FN
2 46256



5 el sistema junto con el compuesto orgánico insaturado trifluoruro de boro, exceso de hidrocarburo aromático alquilable, hidrocarburo aromático alquilado e hidrocarburo aromático polialquilado. Los gases no reactivos, si los hay. y el trifluoruro de boro se se-
10 paran como gases en la zona de separación gas-líquido 10, y se hacen pasar por la tubería 11 a la zona de absorción gas-líquido 61. Como el hidrocarburo aromático alquilable se ha utilizado en exceso en la zona de reacción, el hidrocarburo aromático alquila-
15 ble en exceso estará presente en la zona de separación 10, y debido a su presión de vapor, se separará una porción del mismo en estado de vapor junto con los gases no reactivos y trifluoruro de boro. La temperatura de la zona de separación 10 será algo menor que la de la zona de reacción, en la mayoría de los casos, debido al enfriamiento que ha tenido lugar en el cambiador térmico 8 por intercambio térmico indirecto con el hidrocarburo aro-
20 mático alquilable reciclado. El líquido que se separa en la zona de separación 10 pasa desde allí a través de la tubería 12, a la primera zona de fraccionamiento 13,

25 La zona de fraccionamiento 13 es una columna de destilación fraccionada corriente o una torre, y se utiliza para recuperar el exceso que no ha reaccionado de hidrocarburo aromático alquilable, del efluente de la zona de reacción. El hidrocarburo aromático alquilable sin reaccionar recuperado pasa como cabe-
30 cera desde la primera zona de fraccionamiento 13 a través de la tubería 14, que contiene el condensador 15 al colector de cabecera 16. Sobre este colector de cabecera se coloca un escape para eliminar todos los gases que hayan podido quedar sin eliminar por medio de la zona de absorción gas-líquido. Como es natural, esta cantidad será casi siempre muy pequeña. Estos gases pasan desde el colector de cabecera 16 a través de la tubería 17m que

2 46256



20

5 contiene, si se desea, una válvula de control de presión, según se representa. Estos gases pueden hacerse pasar, si se desea, desde la tubería 17 a la zona de absorción gas-líquido, 61, por medios no representados, y si se retornan así a la zona de absorción gas-líquido este retorno se hará en una región inferior de la misma, como por ejemplo, por combinación y retorno a través de la tubería 11. El hidrocarburo aromático alquilable sin reaccionar recuperado se retira del colector de cabecera 16 a través de la tubería 18 por la bomba 19, que proporciona reciclado a la zona de fraccionamiento 13 por medio de las tuberías 20 y 21 y que recicla también el resto del hidrocarburo aromático alquilable recuperado a través de las tuberías 20 y 4 volviéndolo a la tubería 1 y la zona de reacción 6. Los hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición superior se retiran de la zona de fraccionamiento 13 por la tubería 22 y pasan a una segunda zona de fraccionamiento 25. Una porción de los hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición mayor se saca de la tubería 22 por medio de la tubería 23 que contiene el rehervidor 24 y se retorna a una región inferior de la zona de fraccionamiento 13. Por medio del rehervidor 24 se suministra a la zona de fraccionamiento 13 la cantidad de calor necesaria.

10
15
20
25
30
La segunda zona de fraccionamiento 25 es del tipo corriente y se utiliza para recuperación de hidrocarburo aromático alquilado deseado a partir de homologos del mismo de punto de ebullición mayor. El hidrocarburo aromático alquilado que se busca se retira como cabecera de la zona de fraccionamiento 25 por la tubería 26 que contiene el condensador 27 y se pasa al colector de cabecera 28. El producto líquido procedente del colector de cabecera 28 comprende el hidrocarburo aromático alquilado deseado

20
246256



que se saca del mismo por la tubería 29 mediante la bomba 30 que proporciona reflujo para la zona de fraccionamiento 25 a través de las tuberías 31 y 32. La bomba 30 proporciona también un medio para el paso de hidrocarburo aromático alquilado que se busca, del proceso, por medio de la tubería 33. Los hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición todavía mayor se retiran de la zona de fraccionamiento 25 por medio de la tubería 34 y se pasan a la tercera zona de fraccionamiento 37. Una parte de los hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición superior se retiran de la tubería 34 por la tubería 35 que contiene un re-hervidor 36 y retornan a una región inferior de la zona de fraccionamiento 25. Por medio del rehervidor 36, se suministra la cantidad de calor necesaria a esta zona de fraccionamiento.

Como se ha dicho anteriormente, los hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición mayor, en el aspecto preferido de esta invención, se retiran de la zona de fraccionamiento 25 por la tubería 34 y se pasan a una tercera zona de fraccionamiento 37. Sin embargo, estos hidrocarburos aromáticos polialquilados de punto de ebullición alto pueden retirarse de la zona de fraccionamiento 25 por la tubería 34 y pasarse directamente por medios que no se representan, a través de la tubería 57 hasta una región más alta de la zona de absorción gas-líquido 61. Naturalmente, esto constituye un aspecto general de la presente invención y se utiliza cuando no se desea una re-circulación de los hidrocarburos aromáticos polialquilados de punto de ebullición más alto, y cuando el compuesto de acción olefinica cargado en el proceso como agente de alquilación es un compuesto sencillo, tal como el etileno, en lugar de una mezcla de tales compuestos, como por ejemplo un gas residual que contenga a la vez etileno y propileno. En el aspecto general, cuando los hidrocarburos aromá-



20 EN

240213

5 ticos polialquilados se pasan directamente desde el fondo de la zona de fraccionamiento 25 a una región superior de la zona de absorción gas-líquido 61, puede retirarse una cantidad de los mismo, si se desea, por medios no representados, cuando la cantidad de estos hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición más alto es mayor que lo que se necesita para la zona de absorción gas-líquido 61.

10 La zona de absorción gas-líquido 61, es una zona de contacto en contracorriente, de diseño convencional, cuyo tamaño varía según sea la cantidad de reciclado de hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición más alto que pasan a través de la misma, y según sea la cantidad de hidrocarburos aromáticos alquilables, trifluoruro de boro y gases no reactivos sin reaccionar que pasan a la región inferior de la misma. En la zona de absorción gas-líquido 61, los hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición mayor pasan a una región superior de la misma a través de la tubería 57 y fluyen en sentido descendente en contracorriente con los gases que se introducen en la misma por una región inferior, por ejemplo, por la tubería 11. El hidrocarburo aromático alquilable sin reaccionar vaporizado en la zona de separación 10 y el trifluoruro de boro se recuperan, se disuelven y forman complejos con el hidrocarburo aromático alquilado de punto de ebullición más elevado. Los gases no reactivos se dejan escapar de la zona de absorción 61 por la tubería 62 que contiene una válvula de control de presión, según se representa. El hidrocarburo aromático alquilado de punto de ebullición mayor que contiene hidrocarburo aromático alquilado sin reacción disuelto y el trifluoruro de boro se retiran por el fondo de la zona de absorción 61 a través de la tubería 5 y se reciclan a la zona de reacción 6, como se ha explicado anteriormente.

246256²⁰



Según que el compuesto orgánico insaturado que se utiliza o no en el proceso comprenda uno o más de tales compuestos, y según que el resto de los hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición mayor de recirculación se considere necesario o conveniente, puede ser necesario utilizar un nuevo fraccionamiento para la recuperación de otros productos convenientes producidos durante el tratamiento, y para la recuperación del reciclado que comprende hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición todavía mayor para uso en la zona de absorción gas-líquido para la recuperación de gases arriba descrita, en el caso más sencillo, el compuesto orgánico insaturado es una olefina, tal como etileno, y el hidrocarburo aromático alquilado de punto de ebullición mayor se recicla a la zona de absorción gas-líquido sin re-circulación. En el caso siguiente, el compuesto orgánico insaturado es una olefina, tal como etileno, y el hidrocarburo aromático alquilado de punto de ebullición más alto, se hace recircular para producir una fracción reciclada de cabecera para la zona de absorción gas-líquido y para producir una fracción de fondos para la separación del proceso. En otro caso, y en un aspecto preferido de esta invención, el compuesto orgánico insaturado utilizado es una mezcla de olefinas normalmente gaseosas que comprende a la vez etileno y propileno diluidos con gases no reactivos. En tal caso, tanto el etilbenceno como el cumeno son productos primarios del proceso, Este es un caso típico cuando se carga benceno como hidrocarburo aromático inicial y la fracción de alimentación de hidrocarburo olefinico normalmente gaseosa comprende un gas denominado gas residual de refinería, que contiene etileno y propileno como componentes olefinicos. En este caso, los hidrocarburos aromáticos alquilados que hierven por encima del primer producto deseado se pasan desde la zona de fraccionamiento 25 a través de la tubería 34 a una tercera zona de fraccionamiento 37.

20

245256



La zona de fraccionamiento 37 es una columna de destilación fraccionada corriente y se utiliza, como se ha explicado anteriormente, para dos fines. Uno de ellos es recircular los hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición mayor. En este caso, los hidrocarburos aromáticos alquilado de punto de ebullición mayor se pasan como cabecera a través de la tubería 38, se condensan en el condensador 39 y se pasan a un colector de cabecera 40. Desde el colector de cabecera 40, estos hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición mayor se retiran por la tubería 41, mediante la bomba 42, que proporciona reflujo a la zona de fraccionamiento a través de las tuberías 43 y 44. El hidrocarburo aromático alquilado de punto de ebullición mayor para reciclar se bombea desde la bomba 42 a través de la tubería 43 a la tubería 57, por medios que no se representan. Las colas del proceso en este caso se retiran por la tubería 46. En el aspecto preferido, esta columna de destilación fraccionada se utiliza para separar las fracciones de cabeza de un segundo hidrocarburo aromático alquilado deseado y para proporcionar medios para su extracción del proceso. Este segundo hidrocarburo aromático alquilado deseado pasa como cabecera desde la zona de fraccionamiento 37 a través de la tubería 38 que contiene el condensador 39 al colector de cabecera 40. El producto líquido procedente del colector de cabecera 40 se saca del mismo por la tubería 41, con la bomba 42, que en este aspecto, proporciona también reflujo a la zona de fraccionamiento a través de las tuberías 43 y 44. Esta bomba retira también este segundo producto deseado del proceso haciéndole pasar por la tubería 45. Los hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición aun mayor se sacan de la zona de fraccionamiento 37 mediante la tubería 46 y se pasan a la cuarta zona de

2 46256



1959

fraccionamiento 49. Una porción del hilo aromático alquilado de punto de ebullición mayor se retira de la tubería 46 a través de la tubería 47 que contiene el rehervidor 48 y se retorna a una región inferior de la zona de fraccionamiento 37. Mediante el rehervidor 48, se suministra a esta zona de fraccionamiento la cantidad de calor necesaria.

Como se ha indicado arriba, los hidrocarburos aromáticos alquilados se punto de ebullición mayor, en el aspecto preferido de esta invención, se sacan de la zona de fraccionamiento 37 por la tubería 46 y se pasan a una cuarta zona de fraccionamiento 49. Sin embargo, estos hidrocarburos aromáticos polialquilados de punto de ebullición mayor se sacan de la zona de fraccionamiento 37 por la tubería 46 y se pasan directamente, por medios no representados, a través de la tubería 57, a una región superior de la zona de absorción gas-líquido 61. Este aspecto de la presente invención se utiliza cuando no se desea re-circulación de estos hidrocarburos aromáticos polialquilados de punto de ebullición superior, y cuando el compuesto de acción olefínica que se introduce en el proceso es una mezcla de dos agentes alquilantes, tales como etileno y propileno, en lugar de ser un compuesto simple. En este aspecto, cuando los hidrocarburos aromáticos polialquilados se pasan directamente desde el fondo de la zona de fraccionamiento 37 a una región superior de la zona de absorción-líquido 61, puede retirarse una cantidad de los mismos por la tubería 46, si se desea así, por medios que no se representan, cuando la cantidad de estos hidrocarburos aromáticos alquilados de punto de ebullición más alto es mayor que la necesaria para la zona de absorción gas-líquido 61.

En otro aspecto, preferido, de este proceso en el que se obtienen, según se ha descrito antes, dos productos, y en el que

2 46256



es conveniente y/o recomendable fraccionar el reciclado de la zona de absorción para separar del mismo el alquitrán, puede utilizarse según se representa en el dibujo, otra cuarta zona de fraccionamiento adicional. El segundo producto deseado resultante del proceso se elimina a través de las tuberías 43 y 45, según se ha descrito anteriormente, Las colas de la zona de fraccionamiento 37 se pasan por la tubería 46 a una zona de fraccionamiento de reciclado 49. La zona de fraccionamiento de reciclado 49 es una columna de destilación fraccionada corriente, por medio de la cual se separa aceite absorbedor de hidrocarburo aromático polialquilado y con la que se retira del proceso el alquitran. El aceite absorbedor deseado, generalmente hidrocarburos aromáticos polialquilados y más particularmente los de las configuraciones estructurales explicadas arriba, se separa como cabecera de la zona de fraccionamiento 49 por la tubería 50 que contiene el condensador 51, y se pasan al colector de cabecera 52. Este aceite absorbedor líquido se retira del colector de cabecera 52 por la tubería 53, mediante la bomba 54, que proporciona reciclado a esta zona de fraccionamiento por medio de las tuberías 55 y 56. El aceite absorbedor puro separado como cabecera se pasa también por la bomba 54 a través de las tuberías 55 y 57 a la zona de absorción 61. El alquitran o los hidrocarburos aromáticos polialquilados que hierven por encima del aceite absorbedor, se retiran del proceso por el fondo de la zona de fraccionamiento 49 a través de la tubería 58. Una porción de los mismos se saca por la tubería 59 que contiene el rehervidor 60 y se retorna a una región inferior de la zona 49. El rehervidor 60 proporciona la cantidad de calor necesaria para el funcionamiento adecuado de esta zona de fraccionamiento.

2 46256²⁰



Para ilustración, se dá el siguiente ejemplo, que no limita el alcance de esta invención. Este ejemplo explica la utilización del procedimiento de la presente invención para obtener etilbenceno y cumeno. El catalizador utilizado está constituido por 0,5 gramos aproximadamente de trifluoruro de boro por molécula gramo de olefina, en una zona de reacción rellena con gamma-alúmina. Este ejemplo utiliza gas residual de una unidad de craquing catalítica que contiene a la vez etileno y propileno como agentes de alquilación para benceno. La producción de las cantidades de etilbenceno y cumeno anteriormente descritas, se detallan más adelante con referencia al dibujo adjunto.

Según el dibujo, el gas residual procedente de una cantidad craquing catalítico en la cantidad de 676 kilogramo-moles por hora, después de compresión, se carga en la instalación a través de la tubería 1. Estos 676 kilogramos-moles, por hora, se componen de la manera siguiente: 72 moles de hidrógeno, 151 moles de nitrógeno y monóxido de carbono, 281 moles de metano, 62,7 moles de etileno, 96 moles de etano, 9,3 moles de propileno y 4 moles de propano. Se cargan también en el reactor 71,3 kilogramo-moles, por hora, de benceno nuevo por la tubería 2, y 0,05 kilogramo-moles por hora de trifluoruro de boro de compensación, a través de la tubería 3. Se cargan también en el reactor 558,5 kilogramo-moles por hora de benceno de reciclado suministrado por la tubería 4. Estos 558,5 kilogramo-moles por hora de benceno reciclado contienen 0,056 moles de trifluoruro de boro, 0,7 moles de metano, 6,7 moles de etano, 1,3 moles de propano, 549,0 moles de benceno y 0,7 moles de etilbenceno. Por medio de la tubería 5, se cargan también en el reactor a través de la tubería 1, aceite reciclado de absorbedor rico que contiene trifluoruro de boro y vapores

246256²⁰



5 del separador condensados, producidos como se describirá más adelante, en cantidad de 41,2 kilogramo-moles por hora. Estos 41,2 moles por hora se componen de 0,412 moles de trifluoruro de boro, 0,3 moles de metano, 0,5 moles de etano, 24,6 moles de benceno, 0,5 moles de etilbenceno, 12,7 moles de dietilbenceno y 2,2 moles de etilisopropilbenceno. La carga reunida se pasa desde la tubería 1 al reactor 6 en cantidad de 1.347,1 kilogramo-moles por hora. El reactor 6 se mantiene a una presión de 37,4 atmosferas y a una temperatura de 121° C. Los 1347,1 kilogramo-moles por hora de carga reunida que pasan al reactor 6 contienen 0,517 moles de trifluoruro de boro, 72,0 moles de hidrógeno, 151,0 moles de nitrógeno y monóxido de carbono, 282,0 moles de metano, 62,7 moles de etileno, 103,2 moles de etano, 9,3 moles de propileno, 5,3 moles de propano, 644,9 moles de benceno, 1,2 moles de etilbenceno, 12,7 moles de dietilbenceno, y 2,2 moles de etilisopropilbenceno. La relación de benceno a olefina es de 9:1.

10 En el reactor 6, el contenido de olefina de la fracción de gas residual reacciona con el benceno y los grupos alquilo se transfieren desde el dialquilbenceno al benceno para formar hidrocarburos monoalquilbenceno. El efluente del reactor pasa de la zona de reacción 6 por la tubería 7 cambia el calor con benceno reciclado, según se describe más adelante, en el cambiador térmico 8, y pasa por la tubería 9 a la zona de separación gas-líquido 10. Este efluente del reactor en cantidad de 1275 kilogramo-moles por hora contiene 0,513 moles de trifluoruro de boro, 72,0 moles de hidrógeno, 151,0 moles de nitrógeno y monóxido de carbono, 282,0 moles de metano, no contiene etileno, contiene 103,2 moles de etano, nada de propileno, 5,3 moles de propano, 576,2 moles de benceno, 60,9 moles de etilbenceno, 7,3 moles de cumeno, 12,7 moles de dietilbenceno, 2,2 moles de

2 46256



etilisopropilbenceno, 1,2 moles de dietilisopropilbenceno, 0,2 moles de trietilisopropilbenceno, y 0,3 moles de diisopropilbenceno. En el separador 10, los productos gaseosos del efluente de la zona de reacción se separan de los productos líquidos. Los productos gaseosos del efluente, en cantidad de 618,2 kilogramos-moles por hora, se pasan desde el separador 10 al absorbedor 61, que se describe después. El efluente de la zona de reacción líquido pasa desde el separador 10 por la tubería 12 a la zona de fraccionamiento 13, llamada columna de benceno.

La columna de benceno 13 se carga con 656,8 kilogramo-moles por hora de líquido de separador. Estos 656,8 kilogramo-moles por hora contienen 0,097 moles de tricloruro de boro, 0,5 moles de hidrógeno, 0,5 moles de nitrógeno y monóxido de carbono, 5,0 moles de metano, 13,5 moles de etano, 1,7 moles de propano, 551,1 moles de benceno, 60,4 moles de etilbenceno, 7,3 moles de cumeno, 12,7 moles de dietilbenceno, 2,2 moles de etilisopropilbenceno, 1,2 moles de dietilisopropilbenceno, 0,2 moles de trietilisopropilbenceno, y 0,3 moles de diisopropilbenceno. En esta columna de benceno 13, el benceno y los materiales más ligeros (o de punto de ebullición menor) se separan del líquido restante. Así, pues, se pasan por la cabecera de la columna 13 a través de la tubería 14 que contiene el condensador 15, al colector 16 mantenido a 38° C, 573 kilogramo-moles por hora que contienen 0,097 moles de trifluoruro de boro, 0,5 moles de hidrógeno, 0,5 moles de nitrógeno y monóxido de carbono, 5,0 moles de metano, 13,5 moles de etano, 1,7 moles de propano, 551,1 moles de benceno y 0,7 moles de etilbenceno. Desde el colector 16 se expulsan 14,5 kilogramo-moles por hora de gas a través de la tubería 17 que contiene una válvula de control de presión que opera a 0,68 atmosferas. Estos 14,5 kilogramo-

20



2 46256

moles contienen 0,042 moles de trifluoruro de boro, 0,5 moles de hidrógeno, 0,5 moles de nitrógeno y monóxido de carbono, 4,3 moles de metano, 6,8 moles de etano, 0,4 moles de propano, y 2,0 moles de benceno. Este gas de escape se utiliza como combustible a se envía a una torre de iluminación, o como se ha explicado arriba, puede reciclarse, por medios que no se representan, a la tubería 11 y la zona de absorción gas-líquido 61.

5

El líquido del colector de la columna de benceno 16 se retira del mismo por la tubería 18, mediante la bomba 19, que descarga a través de la tubería 20 y suministra reflujo a la columna de benceno 13 por medio de la tubería 21. Se bombea benceno reciclado puro por medio de la bomba 19 a través de las tuberías 20 y 4 retornando a través de la zona de cambio térmico 8 a la tubería 1 descrita anteriormente. La composición de este benceno reciclado en cantidad de 558,5 kilogramo-moles por hora se ha descrito anteriormente. Los hidrocarburos aromáticos de punto de ebullición mayor que el del benceno se sacan por el fondo de la columna de benceno 13 a través de la tubería 22 y se pasan a la columna de etilbenceno 25. Una porción de los mismos pasa, a través de la tubería 23, por el rehervidor 24, para suministrar calor a la columna.

10

15

20

La columna de etilbenceno 25 se alimenta con 83,7 kilogramo-moles por hora de colas de la columna de benceno que contienen 59,7 moles de etilbenceno, 7,3 moles de cumeno, 12,7 moles de dietilbenceno, 2,2 moles de etilisopropil benceno, 1,2 moles de dietilisopropil benceno, 0,2 moles de trietilisopropil benceno, y 0,3 moles de di-isopropil-benceno. Esta columna de etilbenceno 25 separa por la cabecera el etilbenceno puro obtenido. Este etilbenceno, en cantidad de 59,7 kilogramo-moles por horam pasa por la tubería 26, se condensa en el conden-

25

30

20
246256



sador 27 y pasa al colector 28. Desde el colector 28, este etilbenceno se saca por la tubería 29 mediante la bomba 30 que suministra reflujo a la columna 25 a través de las tuberías 31 y 32. El etilbenceno puro pasa por la tubería 33 al depósito. Las colas de la columna de etilbenceno 25 pasan por la tubería 34 a la columna de cumeno 37. Una porción de las mismas pasa por la tubería 35 y el rehervidor 36 para suministrar calor a esta columna de etilbenceno.

La columna de cumeno 37 se carga con 24 kilogramo-moles por hora desde la tubería 34. Estos 24 kilogramo-moles por hora contienen 7,3 moles de cumeno, 12,7 moles de dietilbenceno, 2,2 moles de etilisopropilbenceno, 1,2 moles de dietilisopropilbenceno, 0,2 moles de trietilisopropilbenceno y 0,3 moles de diisopropilbenceno. La función de esta columna es separar el cumeno de los líquidos de punto de ebullición más alto. Así, pues, 7,3 moles por hora de cumeno pasan como cabecera desde la columna 37 a través de la tubería 38, se enfrían en el condensador 39 y pasan al colector 40. El líquido procedente del colector 40 se saca por la tubería 41 mediante la bomba 42 que suministra reflujo a la columna 37 por las tuberías 43 y 44. El cumeno puro se retira por la tubería 45 al depósito. Las colas de la columna de cumeno 37 se sacan de la misma a través de la tubería 46 y pasan a la columna de reciclado 49. La columna de cumeno 37 se calienta por re-ebullición de una parte de estas colas que pasa por la tubería 47 y el rehervidor 48 volviendo a la columna.

La columna de reciclado 49 se carga con 16,7 kilogramo-moles por hora de hidrocarburos aromáticos polialquilados que contienen 12,7 moles de dietilbenceno, 2,2 moles de etilisopropilbenceno, 1,2 moles de dietilisopropilbenceno, 0,2 moles de



20 F
2 48256

5 trietilisopropilbenceno, y 0,3 moles de diisopropilbenceno. El
objeto de esta columna de reciclado, además de retirar alquitrán
como colas del proceso, es separar hidrocarburos aromáticos po-
lialquilados de cabecera para uso como aceite absorbedor, y co-
mo fuente de grupos alquilo para reacciones de transferencia
de alquilo, como se ha explicado antes. Desde la columna de re-
ciclado 49 se separa como cabecera 14,9 kilogramo-moles por
hora de hidrocarburos aromáticos polialquilados por la tubería
50. Estos hidrocarburos se condensan en el condensador 51 y
10 pasan al colector de cabecera 52. Estos 14,9 kilogramo-moles
por hora contienen 12,7 moles de dietilbenceno y 2,2 moles de
etilisopropilbenceno. Los hidrocarburos aromáticos polialqui-
lados líquidos se sacan del colector 52 por la tubería 53 me-
diante la bomba 54 que suministra reflujo a la columna 49 por
15 medio de las tuberías 55 y 56. Las colas de la columna 49 en
cantidad de 1,7 kilogramo-moles por hora se retiran de la misma
a través de la tubería 58. Una parte de estas colas circula por
la tubería 59 que contiene el rehervidor 60 para suministrar
calor a la columna. Los 1,7 kilogramo-moles por hora que contie-
20 nen 1,2 moles de dietilisopropilbenceno, 0,2 moles de trietili-
sopropilbenceno y 0,3 moles de di-isopropilbenceno se retiran
como colas del proceso.

25 El líquido puro del colector 52, en cantidad de 14,9
kilogramo-moles por hora según se ha descrito arriba, se bombea
mediante la bomba 54, a través de las tuberías 55 y 57, a una
región superior de la zona de absorción 61. La zona de absor-
ción 61 es una zona de contacto gas-líquido para recuperación
de trifluoruro de boro y benceno del gas de separador. Este gas
de separador, en cantidad de 618,2 kilogramo-moles por hora,
30



248256

contiene 0,416 moles de trifluoruro de boro, 71,5 moles de hidrógeno, 150,5 moles de nitrógeno y monóxido de carbono, 277,0 moles de metano, 89,7 moles de etano, 3,6 moles de propano, 25,1 moles de benceno y 0,5 moles de etilbenceno. Este gas de separador que entra en la zona de absorción 61 por la tubería 11 en una región inferior de la zona de absorción se pasa en contracorriente con los 14,9 kilogramo-moles por hora de hidrocarburo aromático polialquilado suministrado por la tubería 57. El aceite de absorbedor reciclado pasa desde la zona de absorción 61, a través de las tuberías 5 y 1 volviendo a la zona de reacción 6. Este aceite de absorción rico, en cantidad de 40,8 moles por hora, se ha descrito anteriormente y contiene 0,412 moles por hora de trifluoruro de boro, que representa más de 99% del trifluoruro de boro que se separa como gas de cabecera de la zona de separación 10. De la zona de absorción 61, a través de la tubería 62, se deja escapar gas en cantidad de 592 kilogramo-moles por hora. Esta zona de absorción 61 opera a una temperatura de 38° C y se mantiene a una presión superatmosférica de 6,8 atmosferas por medio de una válvula de control de presión en la tubería de escape 62. Los 592 kilogramo-moles por hora de gas de escape de la tubería 62 contienen 0,004 moles de trifluoruro de boro, 71,5 moles de hidrógeno, 150,5 moles de nitrógeno y monóxido de carbono, 276,7 moles de metano, 89,2 moles de etano, 3,6 moles de propano, y 0,5 moles de benceno.

Los balances molares de los reaccionantes suministrados al sistema (entrada) y los productos retirados del mismo (salida) se indican en la tabla I siguiente:

205



248256

TABLA I

Gas resi- dual	Benceno	BF ₃	Gas pobre	Etilben- ceno	Cumeno	Colas
	Entrada				Salida	
BF ₃		0,048	0.004	0.042		
H ₂	72		71,5	0.5		
CO+N ₂	151		150,5	0.5		
CH ₄	281		276.7	4.3		
C ₂ H ₄	62.7		0	0		
C ₂ H ₆	96.0		89.2	6.8		
C ₃ H ₆	9.3		0	0		
C ₃ H ₈	4.0		3.6	0.4		
C ₆ H ₆	71.3		0.5	2.0		
C ₆ H ₅ .C ₂ H ₅				59.7		
C ₆ H ₅ .C ₃ H ₇					7.3	
C ₆ H ₂ (C ₂ H ₅) ₂ (C ₃ H ₇)						1.2
C ₆ H ₂ (C ₂ H ₅) ₃ (C ₃ H ₇)						0.2
C ₆ H ₄ (C ₃ H ₇) ₂						0.3

(1) Gas de escape del absorbedor 61.

(2) Gas de escape de la tubería 17.



20

243256

RENDIMIENTO ALQUILAROMÁTICO (MOLAR)

Sobre benceno:

Etilbenceno	83,9)	
Cumeno	10,2)	94,1%
Colas + pérdidas	5,9		
Total	100,0		

Sobre etileno:

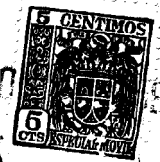
Etilbenceno	95,2	95,2%
Colas	4,8	
Total	100,0	

Sobre propileno

Cumeno	78,5	78,5%
Colas	21,5	
Total	100,0	

Por la tabla I se observan los siguientes rendimientos: rendimiento de etilbenceno (molar) con relación a benceno 83,9%. El rendimiento de cumeno con relación al benceno es 10,2%. El rendimiento de hidrocarburos monoalquilaromáticos es 94,1%. Las colas de benceno más pérdidas dan 5,9%. El rendimiento de cumeno calculado con relación al propileno es 78,5%. El rendimiento de etilbenceno calculado sobre etileno es 95,2%. Por tanto, por el procedimiento de la presente invención se obtienen rendimientos elevados de alquilaromáticos calculados tanto con relación a benceno como a olefina cargados en el proceso. Además, estos rendimientos se alcanzan con una pérdida neta de 1%, aproximadamente, del catalizador trifluoruro de boro utilizado en la zona de reacción, o solamente 0,05 moles por 67 moles de etilbenceno y cumeno juntos producidos.

2 46256



Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. el 30 de Diciembre de 1957, bajo el n^o 705.860 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan en España para que sean objeto de esta Patente de Invención por VEINTE años, son los siguientes:

10 1^a.- Un procedimiento para la alcoholación de un hidrocarburo aromático, en el cual la alcoholación del hidrocarburo aromático se efectúa en presencia de trifluoruro de boro en una zona de reacción, caracterizado porque una fracción gaseosa que contiene trifluoruro de boro, una fracción de hidrocarburo aromático líquido mono-alcoholado y una fracción de hidrocarburo
15 aromático líquido básico polialcoholado se separan del efluente de la zona de reacción y entre sí, dicha fracción gaseosa se lava con, al menos, una parte de dicha fracción aromática líquida polialcoholada para absorber trifluoruro de boro en la fracción última citada, y la fracción resultante, de hidrocarburo aromá-
20 tico polialcoholado que contiene trifluoruro de boro, se entrega a la zona de reacción.

25 2^a.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, en el cual el líquido obtenido por separación de la fracción gaseosa que contiene trifluoruro de boro del efluente de la zona de reacción se separa en una primera zona de fraccionamiento en una fracción ligera que comprende hidrocarburo aromático alcoholado sin reaccionar y una fracción pesada que comprende hidrocarburos

2 46256

20



aromáticos mono- y poli-alcoholados, dicha fracción ligera es devuelta de dicha zona de fraccionamiento a la zona de reacción, el contenido en hidrocarburo aromático mono-alcoholado de dicha fracción pesada se separa de los hidrocarburos aromáticos polialcoholados por un fraccionamiento separado de dicha fracción pesada y se retira como producto principal del proceso, dicha fracción gaseosa se introduce en una zona de absorción, al menos una parte de dichos hidrocarburos aromáticos polialcoholados se entrega desde dicho fraccionamiento separado a dicha zona de absorción y en ella se hace pasar como aceite del absorbedor en estado líquido en contra-corriente con dicha fracción gaseosa, y el aceite del absorbedor resultante que contiene trifluoruro de boro es suministrado desde dicha zona de absorción a la zona de reacción.

3^a.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 o 2, en el cual un hidrocarburo bencénico alcoholable se alcoholiza con una mono-olefina en la zona de reacción, hidrocarburos bencénicos polialcoholados con al menos dos grupos alcohol más que dicho hidrocarburo bencénico alcoholable se separan del contenido en hidrocarburo bencénico de menor punto de ebullición del efluente de la zona de reacción, la fracción gaseosa que contiene trifluoruro de boro separada del efluente de la zona de reacción se pone en contacto en una zona de absorción en contra-corriente con un aceite de absorbedor líquido consistente en al menos una parte de los hidrocarburos bencénicos polialcoholados separados, y el aceite de absorbedor resultante que contiene trifluoruro de boro se entrega a la zona de reacción.

4^a.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 3, en el cual los hidrocarburos bencénicos polialcoholados en el momento de su separación del contenido en hidrocarburos bencénicos



2 46256

de menor punto de ebullición del efluente de la zona de reacción, se separan por fraccionamiento un hidrocarburo bencénico dialcoholado con dos grupos alcohol más que el hidrocarburo bencénico alcoholable y en una fracción de mayor punto de ebullición de polialcoholbencenos que tiene al menos tres grupos alcohol más que dicho hidrocarburo bencénico alcoholable, dicha fracción de mayor punto de ebullición se retira del proceso y dicho hidrocarburo bencénico dialcoholado se suministra como el aceite de absorbedor en estado líquido a la zona de absorción.

5
10
15
5^o.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual un hidrocarburo bencénico inicial seleccionado del grupo consistente en benceno y tolueno se alcohola con etileno y un hidrocarburo bencénico polialcoholado formado por la adición de por lo menos dos grupos etilo a una molécula de dicho hidrocarburo bencénico inicial se separa del efluente de la zona de reacción y luego se usa en estado líquido para lavar la fracción gaseosa que contiene trifluoruro de boro separada del efluente de la zona de reacción.

20
6^o.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual se alcohola benceno con propileno y se separa un polipropilbenceno del efluente de la zona de reacción y luego se usa en estado líquido para lavar la fracción gaseosa que contiene trifluoruro de boro separada del efluente de la zona de reacción.

25
30
7^o.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual se alcohola benceno con etileno y propileno, se separan mono-etilbenceno y cumeno del efluente de la zona de reacción y se retiran como producto principal del proceso, se separan dietilbenceno y dipropilbenceno del efluente



246256

20 EN 5

de la zona de reacción y se usan en estado líquido para lavar la fracción gaseosa que contiene trifluoruro de boro separada del efluente de la zona de reacción, y se separan polialcoholbencenos de mayor punto de ebullición que el cumeno del efluente de la zona de reacción y se retiran del proceso.

8^a.- Un procedimiento para la alcoholación de un hidrocarburo aromático.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

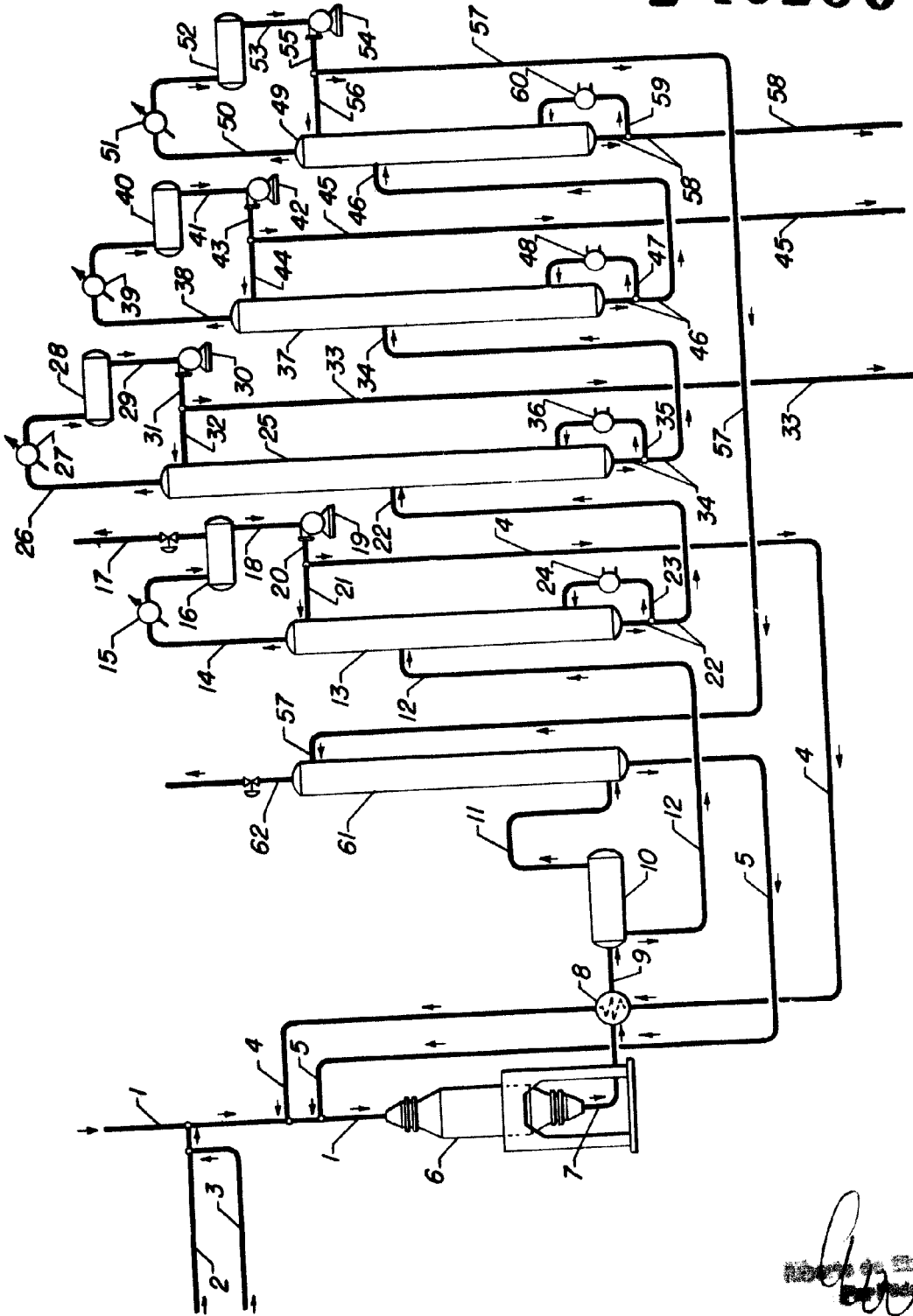
Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 20 EN 5 1959

P.A.
[Handwritten signature]
 Director de Estudios
 P. P. P.



2 46256



Handwritten signature