(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
15 de Noviembre de 2007 (15.11.2007)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2007/128842 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07C 15/02 (2006.01) *C07C 6/12* (2006.01)
C07C 15/107 (2006.01) *C07C 5/22* (2006.01)
C07C 2/66 (2006.01) *B01J 29/04* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2006/000218

(22) Fecha de presentación internacional:
8 de Mayo de 2006 (08.05.2006)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*: **PETROQUÍMICA ESPAÑOLA, S.A. (PETRESA)** [ES/ES]; AVDA. DEL PARTENÓN, NO. 12, CAMPO DE LAS NACIONES, 28042 MADRID (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*: **GONCALVESALMEIDA, José Luis** [BR/ES]; C/ SUSANA MARCO, NO. 2 PORTAL 3, PISO 30D, 11204 ALGECIRAS, CÁDIZ (ES). **BERNATEJERO, José Luis** [ES/ES]; C/ PLAYA DEL ROMPIDO NO. 10, 28066 BOADILLA DEL MONTE, MADRID (ES).

(74) Mandatarios: **CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel** etc.; C/0. CLARKE, MODET & CO., C/ GOYA, 11, 28001 - MADRID (ES).

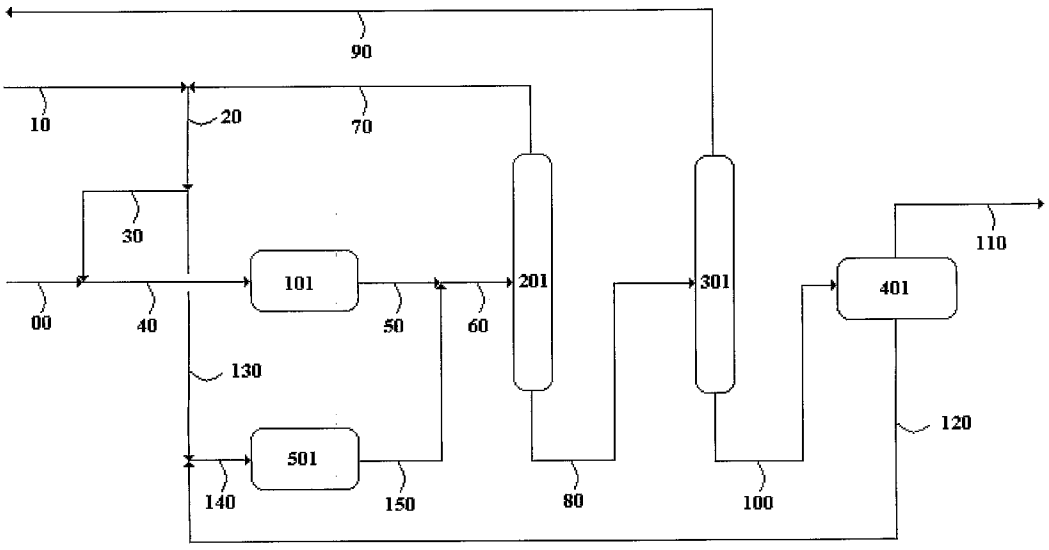
(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: CATALYTIC TRANSALKYLATION OF DIALKYL BENZENES

(54) Título: TRANSALQUILACIÓN CATALÍTICA DE DIALQUILBENCENOS



(57) Abstract: The present invention relates to a method for performing catalytic transalkylation between long-chain dialkyl benzenes and benzene in order to obtain monoalkyl benzenes. As dialkyl benzene source, this method employs the by-products of a method for alkylation of benzene with linear C9-C16 monoolefins.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un proceso para realizar la transalquilación catalítica entre dialquilbencenos de cadena larga y benceno, para obtener monoalquilbencenos. Este proceso emplea como fuente de dialquilbencenos los subproductos de un proceso de alquilación de benceno con mono olefinas lineales del rango C9-C16.

WO 2007/128842 A1

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional*

— *con reivindicaciones modificadas y declaración*

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

TRANSALQUILACIÓN CATALÍTICA DE DIALQUILBENCENOS

Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a las reacciones de transalquilación catalítica y en particular a los catalizadores tipo esmectita.

Estado de la técnica

Los compuestos alquilaromáticos son una importante familia de sustancias que se usan como materias primas en numerosos campos industriales, tales como el de los plastificantes, materiales poliméricos, insecticidas, en la agricultura para prevenir la aglomeración de fertilizantes, en la manufactura de textiles y fibras, en la industria del cuero y las pieles, herbicidas, procesos de limpieza industrial, en la industria de la fotografía, en la manufactura de adhesivos y en los productos para combatir el fuego tales como los agentes humidificantes, en procesos electroquímicos para la remoción de suciedad y grasas de la superficie de un sustrato, y en detergentes biodegradables (*Surfactants in Consumers Products, Theory, Technology, y Application*, Edited by J. Falbe, Springer Verlag, 1987).

El proceso habitual usado por la industria petroquímica para producir compuestos alquilaromáticos, especialmente para aplicaciones en detergentes, consiste en deshidrogenar parafinas lineales para obtener mono-olefinas lineales y luego efectuar la alquilación del benceno con dichas mono-olefinas. El Sulfonato de Alquilbenceno Lineal (LAS) es producido por sulfonación del Alquilbenceno Lineal (LAB) y subsecuente neutralización de los correspondientes ácidos sulfónicos (HLAS). Las olefinas lineales usadas en el proceso tienen entre nueve y dieciséis átomos de carbono. La etapa de alquilación ocurre en fase líquida, en presencia de catalizadores del tipo Friedel-Craft, por ejemplo, ácido fluorhídrico. El proceso HF es bien conocido y usado comercialmente, produciendo un elevado rendimiento (>99% en peso) en LAB con una selectividad al isómero 2-fenilo relativamente baja, menor del 20%. El proceso integrado para la producción de LAB está descrito en *Handbook de Petroleum Refining Process*, editado por Robert A. Meyers, 1986, p.1-

23, que se incorpora aquí como referencia. La U.S. Pat. No. 5,276,231, describe las etapas intermedias del proceso de producción de LAB, tal como la hidrogenación selectiva de los sub-productos diolefínicos formados en la deshidrogenación de parafinas y la remoción de sub-productos no lineales de la corriente de la etapa de deshidrogenación. El uso de HF presenta algunas desventajas, ya que requiere de un manejo muy cuidadoso y de equipos especiales debido a su corrosividad, lo que se traduce en un encarecimiento de los costes fijos y de operación, por lo que se ha tratado de desarrollar catalizadores alternativos basados en sólidos con carácter ácido

La técnica anterior reporta el uso de numerosos catalizadores ácidos sólidos para la producción de fenil alcanos, tales como faujasitas sintéticas (zeolitas X y Y), zeolita L, ZSM-5, ZSM-18, ZSM-20, mordenita y ofertita. Al fluorar sólidos ácidos se incrementa su acidez, incrementando por tanto su actividad catalítica en procesos de alquilación de compuestos aromáticos, como se propone en la patente **U.S. Pat. No. 5,196,574**, en la que se patenta un alumino silicato fluorado para la alquilación de benceno con olefinas, y en la patente **U.S. Pat. No. 6,133,492**, en la que se patenta el empleo de una mordenita fluorada para llevar a cabo la misma reacción. Los sólidos zeolíticos mencionados aquí como catalizadores están definidos en la clasificación del *Atlas de Zeolita Framework Types*, W. M. Meier, D. H. Olson y C. H. Baerlocher, 5th revised edition, 2001, Elsevier, al cual hace referencia la presente invención.

El procedimiento habitual para llevar a cabo la alquilación de benceno con olefinas C_{10}-C_{13}, tal como se menciona en las referencias originales sobre alquilación en lecho fijo **(J. L. Berna Tejero, A. Moreno Danvila U.S. Pat. No. 5,157,158, 1992;** and **J. L. G. De Almeida, M. Dufaux, Y. Ben Taarit y C. Naccache, *Journal of the American Oil Chemist's Society*, Vo. 71, N°7, 675-694, 1994)**, se lleva a cabo en un proceso en el que la etapa de alquilación tiene una configuración tal y como se muestra simplificadamente en la figura 1, en la cual se puede observar como la mezcla de monoolefinas lineales y parafinas (corriente 00), es mezclada con benceno (corriente 20) obtenido al mezclar benceno fresco (corriente 10) con benceno recirculado (corriente 50) obtenido en la columna de destilación de benceno (201). La mezcla reactiva resultante (corriente 30) es alimentada al reactor catalítico de

lecho fijo (unidad 101), en el que la alquilación del benceno por las olefinas tiene lugar. El efluente del reactor (corriente 40), compuesto por monoalquilbencenos, benceno sin reaccionar, parafinas y dialquilbencenos, es alimentado a la columna de destilación de benceno (unidad 201), en la que el benceno es separado por la cabeza y recirculado (corriente 50). Los productos de fondos (corriente 60) son alimentados a la columna de separación de parafinas (unidad 301), en la que las parafinas son separadas por a cabeza (corriente 70) y recirculadas a la etapa de deshidrogenación. La corriente de fondos de la unidad 301 (corriente 80), principalmente compuesta por monoalquilbencenos y dialquilbencenos, es alimentada a la unidad de purificación final (unidad 401), en la que los monoalquilbencenos son separados de los subproductos más pesados mediante un proceso de destilación y posteriormente purificados mediante un tratador de arcillas, obteniéndose así una corriente de monoalquilbencenos de elevada pureza (corriente 90). Los dialquilbencenos y otros subproductos pesados abandonan el proceso a través de la corriente 100.

En este mismo sentido, una de las principales desventajas asociadas al proceso de alquilación cuando se emplean olefinas lineales para producir alquilbencenos en el rango detergente, es la generación de compuestos polialquilbencénicos en la etapa de alquilación. Estos subproductos indeseables se generan debido a que los alquilbencenos son más reactivos frente a las olefinas que el propio benceno, debido a la mayor estabilidad de sus correspondientes intermedios catiónicos proporcionada por el efecto inductivo +I de la cadena alquílica. Por ello, son fácilmente polialquilables. Este es el motivo por el que, para minimizar las reacciones indeseadas de polialquilación, las condiciones de operación habituales a nivel industrial implican altas razones molares de benceno a olefinas (por encima de 3:1). Pero, aunque minimizadas, las reacciones de polialquilación tienen lugar, resultando en un uso ineficiente de las materias primas (una fracción apreciable del benceno y las olefinas se "pierde" en forma de dialquilbencenos con bajo valor comercial) y en unos costes de operación elevados (debido a la necesidad de separar y recircular grandes cantidades de benceno). Este es el motivo por el que un proceso de transalquilación controlada sería deseable, ya que permitiría transformar

dialquilbencenos de escaso valor en monoalquilbencenos, mucho más apreciados comercialmente.

La isomerización y la transalquilación son las dos reacciones principales que tienen lugar cuando se hacen pasar di o trialquilbencenos sobre sólidos basados en sílice-alúmina o en zeolitas intercambiadas con metales. La isomerización de posición de polialquilbencenos puede desarrollarse mediante dos mecanismos: eliminación intramolecular 1,2 y transalquilación. Por debajo de 200°C, predomina la isomerización vía transalquilación, tal como se recoge en ***The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions,*** **H.Pines, 1st Edition (1981), Academic Press**. El estado de la técnica en procesos de transalquilación / desproporción y dealquilación ha sido resumida por **Ueda Y. , *"Aromatic hydrocarbon production process – 2.Dealkylation, disproportionation, and transalkylation processes"*, Petrotech 27/3 244-248, (2004).** Estos procesos de transalquilación han sido ampliamente estudiados para polialquilbencenos de cadena corta, como el xileno, cumeno y trimetilbencenos asociados, polietilbencenos y polipropilbencenos. La preparación de hidrocarburos aromáticos monoalquilados a través de la transalquilación de hidrocarburos aromáticos polialquilados con sustratos aromáticos, en la cual se emplean catalizadores zeolíticos con poros pequeños, medianos y grandes, está descrita en las patentes **U.S. Pat. No. 3,385,906**, **U.S. Pat. No. 4,169,111** y **E.P. No. 308,097.** Otros óxidos ácidos sólidos empleados en la transalquilación catalítica de compuestos polialquílicos de cadena corta son los SAPOs y los SAPOs en base zirconio modificados con wolframio, tal como se describe en las patentes **U.S. Pat. No. 5,114,563** y **U.S. Pat. No. 4,440,871**. En las patentes **E.P. No. 439,632**, **E.P. No. 687,500, E.P. No. 847,802** y **U.S. Pat. No. 5,902,917**, se propone la alquilación de benceno con etileno o propileno y la transalquilación de dietilbenceno o diisopropilbenceno con benceno empleando zeolitas Beta. El catalizador zeolítico TA-4 se emplea en el proceso Tatoray (originado por Toray Industries™ y desarrollado y licenciado por UOP™), en el cual las zeolitas tienen dos misiones fundamentales: la desproporción del tolueno para obtener benceno y mezclas de xilenos y también la transalquilación de trimetilbencenos para obtener mezclas de xilenos (**Jeanneret, J., Handbook of Petroleum Refining Processes. Myers R A.,**

editor. New York: McGraw–Hill; 1997. p. 2.55.). La zeolita Y ha sido empleada en la transalquilación de tolueno con cumeno, tal como recogen **Mavrodinova V. et al, *Transalkylation of toluene with cumene over zeolites Y dealuminated in solid-state. Part I. Effect of the alteration of Brönsted acidity*, Applied catalysis. A, General, 2003, 248 (1-2),181-196**. La **E.P. No.1,059,277-A1** propone el uso de una zeolita Y para transalquilar polietilbenceno con benceno para obtener etilbenceno. La mayoría de estos procesos se lleva a cabo en fase vapor. Respecto a la transalquilación de dialquilbencenos de cadena larga, existe poca literatura sobre catalizadores adecuados. La patente brasileña **PI 0200458-5 A** propone la transalquilación de polialquilbencenos de cadena larga con benceno, empleando ácidos sólidos como la zircona modificada con wolframio, la zircona sulfatada, las zeolitas y el $AlCl_3$ como catalizadores.

Una vez analizados los catalizadores que han sido propuestos para llevar a cabo la transalquilación de compuestos poliaromáticos de cadena corta con moléculas aromáticas para obtener compuestos monoalquilaromáticos, procedemos a analizar las configuraciones habituales de los procesos en los que se emplean. Cuando estos se encuentran integrados en un proceso de alquilación, la etapa de transalquilación tiene como misión incrementar el rendimiento global del proceso hacia compuestos monoalquilaromáticos. Como en el caso de los catalizadores, el estado de la técnica en este campo se encuentra centrado en configuraciones para transalquilar compuestos polialquilaromáticos de cadena corta. En el caso del proceso Mobil-Badger con etilbenceno en fase vapor, la reacción de transalquilación tiene lugar en el reactor de alquilación, por medio de un doble sistema catalítico o mediante un reactor de transalquilación diferenciado, tal y como se recoge en las patentes **U.S. Pat. No. 3,751,504, U.S. Pat. No. 4,547,605** y **U.S. Pat. No. 4,016,218**. Las patentes **U.S. Pat. No. 5,902,917** y **U.S. Pat. No. 6,096,935** describen procesos para la transalquilación de compuestos alquilaromáticos en los que el alimento es introducido en una zona de transalquilación y su efluente se introduce luego en una etapa de alquilación en presencia de un agente alquilante olefínico. Otra posibilidad consiste en pasar porciones del efluente de transalquilación a un reactor

de alquilación multietapa, tal y como se recoge en la patente **U.S. Pat. No. 6,232,515**.

Para poder evaluar con claridad los beneficios del proceso de transalquilación de la presente invención, es útil definir unos índices tales como: conversión, selectividad a monoalquilbencenos, distribución de homólogos y distribución de isómeros:

i) Conversión fraccional en la transalquilación: En la reacción de transalquilación considerada en esta patente, el compuesto aromático (benceno) siempre es usado en exceso respecto a la estequiometría de la reacción de transalquilación (asumiendo una razón estequiométrica de benceno a dialquilbencenos de 1:1). La conversión fraccional puede definirse como la fracción del reactivo limitante que es consumida en la reacción para generar todos los productos asociados:

$$\text{Conversión} = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} X\,100$$

Donde N_{a0} es el número inicial de moles del reactivo limitante (dialquilbencenos), y N_a es el número de moles de estos compuestos a la salida del reactor.

ii) Selectividad a monoalquilbencenos: Puede definirse como:

$$Sel_{monoalquilbenceno} = \frac{W_{monoalquilbenceno}}{W_{ligeros} + W_{monoalquilbenceno} + W_{alquilatopesado}} *100$$

Donde $W_{monoalquilbenceno}$ es la masa de monoalquilbenceno producido, preferiblemente en el rango fenil-C_{10} a fenil-C_{13}, $W_{ligeros}$ es la masa de todos los compuestos generados más ligeros que el fenil-C_{10}, y $W_{alquilato\ pesado}$ es la masa de todos aquellos compuestos generados más pesados que el fenil-C_{13} Pueden emplearse de manera equivalente los porcentajes en peso de dichos compuestos.

iii)Distribución de homólogos: La distribución de homólogos puede entenderse como el porcentaje en peso de cada homólogo de monoalquilbenceno (igual cadena

alquílica) producido. Podemos distinguir entre fenil-C_9, fenil-C_{10}, fenil-C_{11}, fenil-C_{12} ...hasta fenil-C_{16}.

iv) Distribución de isómeros: Entre los monoalquilbencenos producidos, la distribución de isómeros puede ser definida como el porcentaje en peso de cada tipo de isómero producido, tal como isómeros 2-fenilo, 3-fenilo...7-fenilo, y también el alquilato ramificado.

R-CH-CH_3 | Ph	isómero 2-fenilo lineal (R=lineal)
R-CH- CH_2-CH_3 | Ph	isómero 3-fenilo lineal (R=lineal)
R-CH-$(CH_2)_2$-CH_3 | Ph	isómero 7-fenilo lineal (R=lineal)
R-CH-R' | Ph	isómero n-fenilo ramificado (R y/o R' ramificado, n=2-7)

La distribución de isómeros juega un papel muy importante en la factibilidad económica global del proceso de producción, en la calidad del producto sulfonado final y también en su velocidad de biodegradación. De estos isómeros, dos grupos resultan de especial interés cuando los alquilbencenos se utilizan en la producción de detergentes. Los isómeros 2-fenilo son aquellas moléculas en las que el anillo aromático se encuentra unido a la cadena alquílica a través del carbono en la posición 2 de dicha cadena. Las mezclas de LAB con contenidos en isómeros externos (2/3-fenilo) superiores al 60% proporcionan, al sulfonar y neutralizar, un LAS con

propiedades detersivas superiores, pero muy viscoso, poco estable y de baja solubilidad.

Los isómeros ramificados son aquellas moléculas alquilbencénicas en las que la cadena alquílica no es lineal. Si existen en dichas cadenas carbonos cuaternarios no terminales (internos, como el 5-metil, 5-fenilalcano), los sulfonatos de alquilbenceno resultantes muestran una tasa de biodegradación inferior que los sulfonatos lineales, como se recoge en **"Iso-branching of LAS biodegradation study of two model compounds", L. Cavalli, G. Cassani, M. Lazzarin, C. Maraschin, G. Nuzzi, J. L. Berna, J. Bravo, J. Ferrer, A. Moreno, *Toxicology & Environmental Chemistry*. Vol. 54, pag. 167-186, 1966 y *"Biodegradation of co-products of commercial LAS"*, A. M. Nielsen, L. N. Britton, L. Cavalli, J. L. Berna, The Cler Review, Vol.2, Nº1, pag.14-27,1996.**

Puede verse que la distribución de isómeros juega un papel importante en el comportamiento de los detergentes derivados de los sulfonatos de monoalquilbencenos, a nivel de sus propiedades detersivas y también a nivel medioambiental. Como los dialquilbencenos se forman fundamentalmente por dialquilación de benceno en la etapa de alquilación, sería deseable que los monoalquilbencenos producidos en la etapa de transalquilación mantuviesen la misma distribución de isómeros y peso molecular que los monoalquilbencenos de interés en la etapa de alquilación. Así, ambos grupos de monoalquilbencenos podrían ser mezclados sin afectar a ninguna propiedad final del producto, pero incrementando apreciablemente el rendimiento global de monoalquilbencenos del proceso.

Esta invención se refiere a un proceso en el que el catalizador de transalquilación es muy activo, estable y selectivo a monoalquilbencenos cuando cataliza la reacción entre los dialquilbencenos obtenidos como subproductos de la etapa de alquilación y el benceno. Dichos monoalquilbencenos pueden ser mezclados con los monoalquilbencenos producidos en el proceso de alquilación en el que la transalquilación estaría integrada, incrementando así el rendimiento global del proceso a monoalquilbencenos.

Existe pues la necesidad de encontrar un procedimiento para obtener monoalquilbencenos con propiedades detersivas maximizadas, con un comportamiento ambiental óptimo y en condiciones de máxima eficacia en el uso de las materias primas, y cuyo proceso de fabricación tenga unos costes económicos asociados muy bajos.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de monoalquilbencenos a partir de polialquilbencenos mediante una reacción de transalquilación catalítica, como catalizador se utiliza una esmectita de acidez modificada que se encuentra en estado sólido y tiene propiedades mejoradas a la hora de transalquilar polialquilbencenos de cadena alquílica larga con hidrocarburo aromático para obtener monoalquilbencenos. De tal forma que se superan los problemas descritos en el estado de la técnica.

Así pues un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para obtener compuestos monoalquilbencénicos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos que comprende las siguientes etapas:

i) mezclar hidrocarburos polialquilaromáticos con hidrocarburos aromáticos;

ii) transalquilación catalítica de la mezcla obtenida en la etapa i) en un reactor de transalquilación que comprende un catalizador;

iii) separar el producto obtenido en la etapa ii) en una fracción que comprende hidrocarburo aromático no reaccionado, en una fracción que comprende polialquilaromáticos no reaccionados y en una fracción que comprende los monoalquilaromáticos generados;

iv) mezclar los compuestos polialquilaromáticos obtenidos en la etapa iii) con polialquilaromáticos frescos;

v) recircular la mezcla obtenida en la etapa iv) a la etapa i);

vi) mezclar los hidrocarburos aromáticos obtenidos en la etapa iii) con hidrocarburos aromáticos frescos; y

vii) recircular la mezcla obtenida en la etapa vi) a la etapa i)

En una realización particular de la presente invención los hidrocarburos polialquilaromáticos son hidrocarburos dialquilaromáticos, en una realización más particular, son hidrocarburos dialquilbencénicos.

En una realización particular de la presente invención, el hidrocarburo aromático es benceno.

En una realización particular de la presente invención, las cadenas alquílicas presentes en los hidrocarburos polialquilaromáticos, contienen entre 5 y 20 átomos de carbono, preferentemente entre 9 y 16 átomos de carbono.

En una realización particular de la presente invención, el hidrocarburo aromático y el hidrocarburo polialquilaromático se mezclan en una razón molar comprendida entre 1:1 y 100:1, preferentemente 60:1.

En una realización particular, el catalizador de la etapa ii) está dispuesto en el reactor en una disposición seleccionada del grupo consistente en: un lecho fluidizado, en un reactor de slurry o en al menos un lecho fijo catalítico.

En una realización particular de la presente invención, la reacción de transalquilación de la etapa ii) se lleva a cabo en una configuración de reactores que comprende al menos una de las configuraciones de reactores seleccionadas del grupo consistente en: un reactor de lecho fijo independiente, al menos dos reactores de lecho fijo en paralelo, al menos dos reactores de lecho fijo en serie y combinaciones de los mismos.

En una realización particular de la presente invención, la etapa iii) de separación se realiza mediante destilación y/o descomposición selectiva de subproductos y/o adsorción selectiva.

En una realización particular de la presente invención, el catalizador presente en la etapa ii) es de tipo esmectita con acidez modificada.

En una realización particular, el catalizador de la etapa ii) comprende:

a) una razón silicio: aluminio total de entre 2,0:1,0-10,0:1,0, preferentemente alrededor de 5,6:1,0

b) entre 0,5-4% en peso de magnesio, preferentemente de 1,2%

c) entre 0,2-3% en peso de hierro, preferentemente de 0,9%

d) entre 0,1-2% en peso de calcio, preferentemente de 0,4%

e) entre 0,1-2% en peso de azufre, preferentemente de 0,5%

f) entre 0,01-0,5% en peso de flúor

g) entre 0,0001%-0,005% en peso de sodio.

En una realización particular de la presente invención, el catalizador de la etapa ii) comprende:

a) un patrón de difracción de rayos x en polvo caracterizado porque el pico de difracción más intenso aparece en el ángulo 2 theta correspondiente a 5,74° y el resto de picos principales aparecen en ángulos de difracción 2 theta correspondientes a 19,77°-26,33°-54,11°-61,85°-68,11° y 76,33°

b) área específica total (BET) de entre 200 a 800 m2/g, preferentemente alrededor de 390 m2/g;

c) volumen de poro total de entre 0,1 a 1 ml/g, preferentemente 0,5 ml/g

d) distribución de macroporos con diámetro de entre 20 a 2000 ángstrom, preferentemente de entre 20 a 60 ángstrom, más preferentemente de 40 ángstrom.

En una realización particular de la presente invención, la acidez del catalizador de la etapa ii) tiene una concentración total de centros ácidos de 100 a 900 micromoles por gramo, preferentemente de entre 130 a 400 micromoles por gramo.

En una realización particular de la presente invención, la temperatura óptima de reacción está comprendida entre 150-250°C, preferentemente entre 180-225°C.

En una realización particular de la presente invención, la presión óptima de reacción está comprendida entre 15-50 kgf/cm^2, preferentemente entre 30-45 kgf/cm^2.

En una realización particular de la presente invención la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) óptima está comprendida entre 0,5-5 h^{-1}.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa el procedimiento habitual para llevar a cabo la alquilación en lecho fijo de benceno con olefinas C_{10}-C_{13}.

La mezcla de monolefinas lineales y parafinas (corriente 00), es mezclada con benceno (corriente 20) obtenido al mezclar benceno fresco (corriente 10) con benceno recirculado (corriente 50) obtenido en la columna de destilación de benceno (corriente 201). La mezcla reactiva resultante (corriente 30) es alimentada al reactor catalítico de lecho fijo (unidad 101), en el que la alquilación del benceno por las olefinas tiene lugar. El efluente del reactor (corriente 40), compuesto por monoalquilbencenos, benceno sin reaccionar, parafinas y dialquilbencenos, es alimentado a la columna de destilación de benceno (unidad 201), en la que el benceno es separado por la cabeza y recirculado (corriente 50). Los productos de fondos (corriente 60) son alimentados a la columna de separación de parafinas (unidad 301), en la que las parafinas son separadas por la cabeza (corriente 70) y recirculadas a la etapa de deshidrogenación. La corriente de fondos de la unidad 301 (corriente 80), principalmente compuesta por monoalquilbencenos y dialquilbencenos, es alimentada a la unidad de purificación final (unidad 401), en la que los monoalquilbencenos son separados a los subproductos más pesados mediante un proceso de destilación y posteriormente purificados mediante un tratador de arcillas, obteniéndose así una corriente de monoalquilbencenos de elevada pureza (corriente 90). Los dialquilbencenos y otros subproductos pesados abandonan el proceso a través de la corriente 100.

La figura 2, muestra un esquema de la reacción de la presente invención en forma de diagrama de corrientes.

Descripción detallada de la invención

La figura 2 representa un esquema no limitante para la práctica de esta invención.

La mezcla de monolefinas lineales y parafinas de las etapas de deshidrogenación, conversión de diolefinas y purificación (corriente 00), es mezclada con una cantidad adecuada de benceno (corriente 30), obtenida al tomar una parte de la corriente de benceno (corriente 20) generada al mezclar benceno fresco (corriente 10) con benceno de reciclo (corriente 70). La mezcla de reactivos resultante (corriente 40) es alimentada al reactor de alquilación en lecho fijo (unidad 101), en el

que la alquilación del benceno por las olefinas tiene lugar. El efluente de la alquilación (corriente 50), compuesto por monoalquilbencenos, benceno sin reaccionar, parafinas y dialquilbencenos, es mezclada con el efluente (corriente 150) de la reacción de transalquilación (unidad 501), generándose una corriente (corriente 60) compuesta por monoalquilbencenos, benceno sin reaccionar, parafinas y dialquilbencenos no reaccionados en la reacción de transalquilación, más los formados en la reacción de alquilación (unidad 101). La corriente 60 es alimentada a la columna de destilación de benceno (unidad 201), en la que el benceno se separa por la cabeza de la columna y es recirculado (corriente 70) para ser mezclado con el aporte de benceno fresco (corriente 10). La corriente de fondos de la columna de benceno (corriente 80) es alimentada a la columna de destilación de parafinas (unidad 301), en la que las parafinas son separadas por la cabeza y recirculadas (corriente 90) a la unidad de deshidrogenación del proceso de alquilación. El fondo de la unidad 301, que está compuesto fundamentalmente por monoalquilbencenos y dialquilbencenos (corriente 100), es alimentado a la etapa final de purificación (unidad 401), en la que los monoalquilbencenos son separados de los subproductos pesados que constituyen los dialquilbencenos por medio de una etapa de destilación, seguida de una purificación con un lecho de arcillas, obteniéndose así monoalquilbencenos de elevada pureza (corriente 110). Los subproductos obtenidos en la purificación de los monoalquilbencenos son fundamentalmente dialquilbencenos, que emergen de la unidad de purificación 401 a través de la corriente 120. Esta corriente es mezclada con una corriente de benceno (corriente 130), generándose así una mezcla de benceno y dialquilbencenos con una razón molar adecuada (corriente 140). Esta corriente es alimentada al reactor de transalquilación (unidad 501), en el que la reacción de transalquilación tiene lugar. El efluente de la transalquilación (corriente 150) es enviado a una etapa de purificación (unidad 201) junto con el efluente del reactor de alquilación, en la que se recupera el benceno no reaccionado. La velocidad espacial de la etapa de transalquilación está controlada para poder transformar los dialquilbencenos generados en la etapa de alquilación.

Esta invención está adicionalmente descrita, solo con fines ilustrativos, a través de los siguientes ejemplos, que nunca deberían ser considerados como limitantes del alcance de esta patente.

Ejemplos

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el comportamiento del catalizador seleccionado cuando es empleado en la transalquilación de dialquilbencenos de cadena larga con benceno para producir los correspondientes monoalquilbencenos. El catalizador seleccionado tiene como base una esmectita de acidez modificada. La reacción se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable a escala planta piloto, en el cual se encontraba el catalizador dispuesto en un lecho fijo. Los dialquilbencenos, que contenían una mínima cantidad de monoalquilbencenos, procedían de un proceso de alquilación de benceno con olefinas lineales en el rango C_{10}-C_{13} que empleaba un sólido ácido como catalizador. Estos dialquilbencenos fueron mezclados con benceno seco hasta conseguir una razón molar benceno / dialquilbencenos adecuada. El porcentaje en peso de dialquilbencenos y monoalquilbencenos en la alimentación previa a la mezcla con benceno se detalla en la **tabla 1**:

Componente	**% en peso en alimento inicial**
Dialquilbencenos	**96,3**
Monoalquilbencenos	**3,7**

Tabla 1

La distribución de homólogos en los dialquilbencenos empleados como alimento se encuentra resumida en la **tabla 2**. Como los dialquilbencenos procedían de un proceso de alquilación de benceno con olefinas lineales en el rango C_{10}-C_{13}, dichos dialquilbencenos tenían un contenido en átomos carbono comprendido en el rango

entre C_{26} (didecilbenceno) y C_{32} (ditridecibenceno), porque todas las combinaciones entre cadenas alquílicas son posibles. Además, existen dialquilbencenos más ligeros ($<C_{26}$), procedentes de la alquilación de alquilbencenos de cadena corta generados en la etapa de deshidrogenación con monolefinas C_{10}-C_{13}, así como dialquilbencenos más pesados ($>C_{32}$), originados por procesos de transalquilación ocurridos en la etapa de alquilación:

Homólogos de dialquilbencenos (rango de carbonos)	**% en peso de cada homólogo en la mezcla de dialquilbencenos**
$<C_{26}$	**6,3**
C_{26}	**4,3**
C_{27}	**14,7**
C_{28}	**26,2**
C_{29}	**26,0**
C_{30}	**15,0**
C_{31}	**5,3**
C_{32}	**2,0**
$>C_{32}$	**0,2**

Tabla 2

Una vez mezclados con el benceno, la mezcla resultante de dialquilbencenos y benceno fue calentada hasta la temperatura adecuada, y después fue alimentada al reactor de transalquilación a una velocidad espacial de líquido adecuada (LHSV), presión y razón molar de reactivos. Cada ciclo de transalquilación implicaba 24 horas de reacción, seguidas de un ciclo de lavado de 24 horas con benceno. Las condiciones de operación tanto de la etapa de reacción como de lavado se encuentran resumidas en la **tabla 3:**

Volumen lecho catalizador (cm^3)	**2000**
Temperatura lecho reacción (°C)	**190-205**
Presión reacción (kgf/cm^2)	**39**
LHSV reacción (h^{-1})	**2**
Tiempo de reacción (h)	**24**
Temperatura lecho etapa lavado (°C)	**230**
Presión lavado (kgf/cm^2)	**39**
LHSV lavado (h^{-1})	**6**
Tiempo de lavado (h)	**24**
Razón molar benceno / dialquilbenceno en reacción	**56**

Tabla 3

La temperatura operativa ha sido seleccionada en el entorno de 200°C para optimizar, desde un punto de vista energético, el proceso de transalquilación cuando estuviese integrado en un proceso mayor de alquilación. Como ha sido comentado previamente, en un proceso de alquilación los dialquilbencenos proceden de una etapa de separación basada en un proceso de destilación secuencial. Las columnas de destilación operan a temperaturas de fondos en el orden de 200°C por lo que, considerando que el alimento de la unidad de transalquilación procede en parte de estas columnas y que el efluente de transalquilación será separado en este sistema de destilación, interesaría que su temperatura fuese ligeramente inferior a dichos 200°C para evitar etapas intermedias de calentamiento/enfriamiento antes de introducirlo en las columnas, puesto que así se minimizan los costes energéticos asociados.

Se han llevado a cabo cuatro ciclos de reacción (cada uno seguido de su ciclo de lavado correspondiente), variando la temperatura de reacción. Los resultados, expresados en términos de conversión promedio de dialquilbencenos en cada ciclo, se encuentran resumidos en la **tabla 4:**

Ciclo	*Temperatura de reacción (°C)*	*Conversión promedio de dialquilbencenos (%)*
1°	*190*	**70**
2°	*195*	**71**
3°	*200*	**72**
4°	*205*	**73**

Tabla 4

Como puede verse en la tabla 4, la conversión promedio de dialquilbencenos aumenta ligeramente al aumentar la temperatura. Como ha sido considerado antes, es preferible una temperatura algo inferior a 200°C, por lo que se ha seleccionado la temperatura de 195°C para analizar la distribución de los productos de reacción mostradas a continuación. La composición promedio a la temperatura señalada de los productos de transalquilación y su comparación con la alimentación se encuentra resumida en la **tabla 5:**

Grupo de compuestos	*% en peso promedio en alimento*	**% en peso promedio en efluente**
Subproductos más ligeros que fenil-C_{10}	***0,0***	**2,7**
Monoalquilbecenos	***3,7***	**69,4**
Dialquilbencenos	***96,3***	**27,9**

Tabla 5

La composición promedio correspondiente al efluente generado a 195°C en términos de distribución de homólogos de los monoalquilbencenos y peso molecular promedio se encuentra resumida en la **tabla 6.** En la **tabla 6** se incorporan también las especificaciones industriales típicas de los monoalquilbencenos producidos en un proceso de alquilación (en términos de distribución de homólogos) en el que este proceso de transalquilación estaría integrado, para ver si ambos tipos de monoalquilbencenos (los producidos en la etapa de alquilación y los generados en la etapa de transalquilación) son semejantes:

		Efluente transalquilación	*Especificaciones industriales*
Series de homólogos (% en peso sobre total monoalquilbencenos)	*Más ligeros que Fenil-C_{10}*	*2,7*	*<2*
	Fenil-C_{10}	*19,4*	*<25*
	Fenil -C_{11}	*42,3*	*>30*
	Fenil -C_{12}	*31,3*	*>25*
	Fenil -C_{13}	*4,3*	*<13*
	Más pesados que Fenil -C_{13}	*0,0*	*<2*
Peso molecular promedio (g/mol)		*234*	*233-237*

Tabla 6

Otros parámetros que deben ser considerados cuando se analiza la calidad de los monoalquilbencenos producidos en el proceso de transalquilación son el contenido en isómeros 2-fenilo (condiciona el comportamiento tensioactivo final del producto, así como su biodegradabilidad) y la cantidad de alquilato ramificado producida (afecta a la biodegradabilidad final del producto). En la **tabla 7** se muestran dichos parámetros, correspondientes tanto al alimento y al efluente de la reacción de transalquilación como a las especificaciones industriales habituales relativas a los monoalquilbencenos lineales del rango fenil-C_{10} a fenil-C_{13} que se obtendrían en el proceso de alquilación en el que estaría integrada la unidad de transalquilación objeto de esta patente:

	Alimento transalquilación	*Efluente transalquilación*	*Especificaciones industriales*
Isómero 2-fenilo (% en peso sobre total monoalquilbencenos)	***63,7***	***29,7***	***27-31***
Alquilato ramificado (% en peso sobre total monoalquilbencenos)	***18,6***	***12,5***	***<10***

Tabla 7

Cuando se analizan las **tablas 5, 6 y 7**, puede verse que los monoalquilbencenos producidos mediante la transalquilación de dialquilbencenos con benceno son casi idénticos, en términos de sus parámetros más representativos, a los monoalquilbencenos producidos en el proceso de alquilación del que proceden los dialquilbencenos empleados. Solo su contenido en subproductos ligeros (más ligeros que el fenil-C_{10}) y monoalquilbencenos ramificados (aun siendo estos reducidos en gran medida en comparación con el alimento) es ligeramente superior al de los monoalquilbencenos deseados. Sin embargo, como la producción de dialquilbencenos en un proceso de alquilación de benceno con monolefinas lineales C_{10}-C_{13} supone alrededor del 5% de la producción total, las mezclas de ambos monoalquilbencenos cumplen las especificaciones industriales requeridas.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la estabilidad en el tiempo de la actividad del catalizador empleado en el proceso de transalquilación reclamado, que es un parámetro fundamental a la hora de considerar su aplicación industrial. Se han empleado el mismo reactor, mezcla de alimentación y condiciones de operación que en el ejemplo 1. La temperatura de reacción ha sido variada en el rango de 185°C a 200°C. Se han llevado a cabo 42 ciclos de reacción (cada uno seguido de su correspondiente ciclo de lavado) para analizar la potencial desactivación del catalizador. La mayoría de los

ciclos de reacción desarrollados duraron 24 horas, pero también se realizaron algunos ciclos de 48 horas. En la **tabla 8** se muestra la conversión promedio de dialquilbencenos obtenida durante los grupos de ciclos equivalentes en temperatura y tiempo de reacción (denominados secuencias) frente a la temperatura de cada secuencia:

Secuencia de ciclos	*Número de ciclos en la secuencia*	*Duración de cada ciclo (h)*	*Temperatura media de la secuencia (°C)*	*Conversión promedio de dialquilbencenos (%)*
1	6	24	190	70
2	5	24	195	71
3	1	48	185	56
4	9	24	195	61
5	6	24	190	53
6	3	48	190	50
7	9	24	195	53
8	3	48	200	51

Tabla 8

Como puede verse en la tabla 8, el sistema de reacción muestra una elevada actividad durante los primeros once ciclos (secuencia 1), proporcionando una conversión promedio de dialquilbencenos del 70%. Cuando el ciclo de reacción es extendido a 48 horas (secuencia 3), se observa una disminución de la actividad, probablemente debida a un ensuciamiento del catalizador. Después, se observa una estabilización de la actividad en alrededor de un 51-52% de conversión promedia, independientemente de la temperatura y de la duración del ciclo. Parece significar una estabilización del catalizador. Por lo tanto, este catalizador proporciona un proceso estable que muestra una tolerancia térmica apreciable y que permite operar incluso en ciclos de reacción de 48 horas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para obtener compuestos monoalquilbencénicos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos, que comprende las siguientes etapas:

i) mezcla de los hidrocarburos polialquilaromáticos con los hidrocarburos aromáticos;

ii) transalquilación catalítica de la mezcla obtenida en la etapa i) en un reactor de transalquilación que comprende un catalizador

iii) separación del producto obtenido en la etapa ii) en una fracción que comprende los hidrocarburos aromáticos no reaccionados, en una fracción que comprende los compuestos polialquilaromáticos no reaccionados y en una fracción que comprende los monoalquilaromáticos generados;

iv) mezcla de los compuestos polialquilaromáticos obtenidos en la etapa iii) con polialquilaromáticos frescos;

v) recirculación de la mezcla obtenida en la etapa iv) a la etapa i);

vi) mezcla de los hidrocarburos aromáticos obtenidos en la etapa iii) con hidrocarburos aromáticos frescos; y

vii) recirculación de la mezcla obtenida en la etapa vi) a la etapa i)

2. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según la reivindicación 1, donde los hidrocarburos polialquilaromáticos son hidrocarburos dialquilaromáticos

3. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, los hidrocarburos polialquilaromáticos son hidrocarburos dialquilbencénicos.

4. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el hidrocarburo aromático es benceno.

5. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde las cadenas alquílicas contenidas en los hidrocarburos polialquilaromáticos contienen entre 5-20 átomos de carbono.

6. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el hidrocarburo aromático y el hidrocarburo polialquilaromático se encuentran en una razón molar comprendida entre 1:1 y 100:1

7. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el catalizador de la etapa ii) está dispuesto en el reactor en una disposición seleccionada del grupo consistente en: un lecho fluidizado, en un reactor de slurry o en al menos un lecho fijo catalítico.

8. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la reacción de transalquilación de la etapa ii) se lleva a cabo en una configuración de reactores que comprende al menos una de las configuraciones de reactores seleccionadas del grupo consistente en: un reactor de lecho fijo independiente, al menos dos reactores de lecho fijo en paralelo, al menos dos reactores de lecho fijo en serie y combinaciones de los mismos.

9. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 8, donde la etapa iii) de separación se realiza mediante destilación y/o descomposición selectiva de subproductos y/o adsorción selectiva.

10. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el catalizador presente en la etapa ii) es de tipo esmectita con acidez modificada.

11. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el catalizador de la etapa ii) comprende:

a) una razón silicio: aluminio total de entre 2,0:1,0-10,0:1,0;

b) entre 0,5-4% en peso de magnesio;

c) entre 0,2-3% en peso de hierro;

d) entre 0,1-2% en peso de calcio:

e) entre 0,1-2% en peso de azufre;

f) entre 0,01-0,5% en peso de fluor; y

g) entre 0,0001-0,005% en peso de sodio.

12. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el catalizador comprende:

a) un patrón de difracción de rayos x en polvo caracterizado porque el pico de difracción más intenso aparece en el ángulo 2 theta correspondiente a 5,74° y el resto de picos principales aparecen en ángulos de difracción 2 theta correspondientes a 19,77°-26,33°-54,11°-61,85°-68,11° y 76,33°;

b) área específica total (BET) de entre 200 a 800 m^2/g;

c) volumen de poro total de entre 0,1 a 1 ml/g; y

d) distribución de macroporos con diámetro de entre 20 a 2000 angstrom.

13. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la temperatura óptima de reacción está comprendida entre 150-250°C.

14. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde la acidez del catalizador de la etapa ii) tiene una concentración total de centros ácidos de 100 a 900 micromoles por gramo.

15. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde la presión óptima de reacción está comprendida entre 10-50 kgf/cm^2.

16. Procedimiento para obtener monoalquilbencenos mediante transalquilación catalítica de compuestos polialquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) óptima está comprendida entre 0,5-5 h^{-1}.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS
recibidas por la oficina Internacional el 09 marzo 2007 (09.03.07);

1. Procedimiento para obtener compuestos monoalquilbencénicos de cadena alquílica de tamaño C_{10} a C_{20} mediante transalquilación catalítica de compuestos dialquilbencénicos cuyas cadenas alquílicas son de tamaño C_{10} a C_{20} con benceno, que comprende las siguientes etapas:

i) mezclar compuestos dialquilbencénicos cuyas cadenas alquílicas son de tamaño C_{10} a C_{20} con benceno;

ii) hacer reaccionar la mezcla de compuestos dialquilbencénicos con cadenas alquílicas de tamaño C_{10} a C_{20} y benceno obtenida en la etapa i) en en un reactor de transalquilación que comprende un catalizador de tipo esmectita con acidez modificada que comprende:

a) un patrón de difracción de rayos x en polvo caracterizado porque el pico de difracción más intenso aparece en el ángulo 2 theta correspondiente a 5,74° y el resto de picos principales, ordenados de mayor a menor intensidad, aparecen en ángulos de difracción 2 theta correspondientes a 19,77°-26,33°-54,11°-61,85°-68,11° y 76,33°;

b) una acidez total de centros ácidos de 100 a 900 micromoles por gramo,

c) un área específica total (BET) de entre 200 a 800 m^2/g;

d) un volumen de poro total de entre 0,1 a 1 ml/g;

e) una distribución de macroporos con diámetro comprendido entre 20 y 2000 angstrom;

f) una razón silicio: aluminio total de entre 2,0:1,0-10,0:1,0;

g) entre 0,5-4% en peso de magnesio;

h) entre 0,2-3% en peso de hierro;

i) entre 0,1-2% en peso de calcio:

j) entre 0,1-2% en peso de azufre;

k) entre 0,01-0,5% en peso de fluor; y

l) entre 0,0001-0,005% en peso de sodio.

iii) separar el producto obtenido en la etapa ii) en una primera fracción que comprende el benceno no reaccionados, en una segunda fracción que comprende los compuestos dialquilbencénicos con cadenas alquílicas de tamaño C_{10} a C_{20} no reaccionados y en una tercera fracción que comprende los monoalquilbencénicos de cadena alquilílica de tamaño C_{10} a C_{20} generados en la reacción de transalquilación catalítica de los compuestos dialquilbencénicos con cadenas alquílicas C_{10} a C_{20} con el benceno;

iv) mezclar la fracción que comprende los compuestos dialquilbenénicos con cadenas alquílicas de tamaño C_{10} a C_{20} no reaccionados obtenidos en la etapa iii) con polialquilaromáticos frescos;

v) recircular la mezcla obtenida en la etapa iv) a la etapa i);

vi) mezclar el benceno no reaccionado obtenidos en la etapa iii) con benceno fresco; y

vii) recircular ~~de~~ la mezcla de benceno no reaccionado y benceno fresco obtenida en la etapa vi) a la etapa i)

2. Procedimiento para obtener compuestos monoalquilbencénicos de cadena alquílica de tamaño C_{10} a C_{20} mediante transalquilación catalítica de compuestos dialquilbencénicos cuyas cadenas alquílicas son de tamaño C_{10} a C_{20} con benceno, según la reivindicación 1 donde el benceno y el los compuestos dialquilbencénicos cuyas cadenas alquílicas son de tamaño C_{10} a C_{20} se encuentran en una razón molar benceno:compuestos dialquilbenénicos comprendida entre 1:1 y 100:1.

3. Procedimiento para obtener compuestos monoalquilbencénicos de cadena alquílica de tamaño C_{10} a C_{20} mediante transalquilación catalítica de compuestos dialquilbencénicos cuyas cadenas alquílicas son de tamaño C_{10} a C_{20} con benceno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde el catalizador de la etapa ii) está dispuesto en el reactor en una disposición seleccionada del grupo consistente en: un lecho fluidizado, en un reactor de slurry o en al menos un lecho fijo catalítico.

4. Procedimiento para obtener compuestos monoalquilbencénicos de cadena alquílica de tamaño C_{10} a C_{20} mediante transalquilación catalítica de compuestos dialquilbencénicos cuyas cadenas alquílicas son de tamaño C_{10} a C_{20} con benceno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la reacción de transalquilación de la etapa ii) se lleva a cabo en una configuración de reactores que comprende al menos una de las configuraciones de reactores seleccionadas del grupo consistente en: un reactor de lecho fijo independiente, al menos dos reactores de lecho fijo en paralelo, al menos dos reactores de lecho fijo en serie y combinaciones de los mismos.

5. Procedimiento para obtener compuestos monoalquilbencénicos de cadena alquílica de tamaño C_{10} a C_{20} mediante transalquilación catalítica de compuestos dialquilbencénicos cuyas cadenas alquílicas son de tamaño C_{10} a C_{20} con benceno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa iii) de separación se realiza mediante destilación y/o descomposición selectiva de subproductos y/o adsorción selectiva.

6. Procedimiento para obtener compuestos monoalquilbencénicos de cadena alquílica de tamaño C_{10} a C_{20} mediante transalquilación catalítica de compuestos dialquilbencénicos cuyas cadenas alquílicas son de tamaño C_{10} a C_{20} con benceno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la temperatura óptima para llevar a cabo la reacción de transalquilación está comprendida entre 150-250°C.

7. Procedimiento para obtener compuestos monoalquilbencénicos de cadena alquílica de tamaño C_{10} a C_{20} mediante transalquilación catalítica de compuestos dialquilbencénicos cuyas cadenas alquílicas son de tamaño C_{10} a C_{20} con benceno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la presión óptima para llevar a cabo la reacción de transalquilación está comprendida entre 10-50 kgf/cm^2.

8. Procedimiento para obtener compuestos monoalquilbencénicos de cadena alquílica de tamaño C_{10} a C_{20} mediante transalquilación catalítica de compuestos dialquilbencénicos cuyas cadenas alquílicas son de tamaño C_{10} a C_{20} con benceno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) óptima está comprendida entre 0,5-5 h^{-1}.

DECLARACIÓN SEGÚN EL ART.19(1) (Regla 46.4)

La antigua reivindicación 1 se ha modificado, ahora la nueva reivindicación 1 comprende las características técnicas de las antiguas reivindicaciones 1-5, 10-12 y 14.

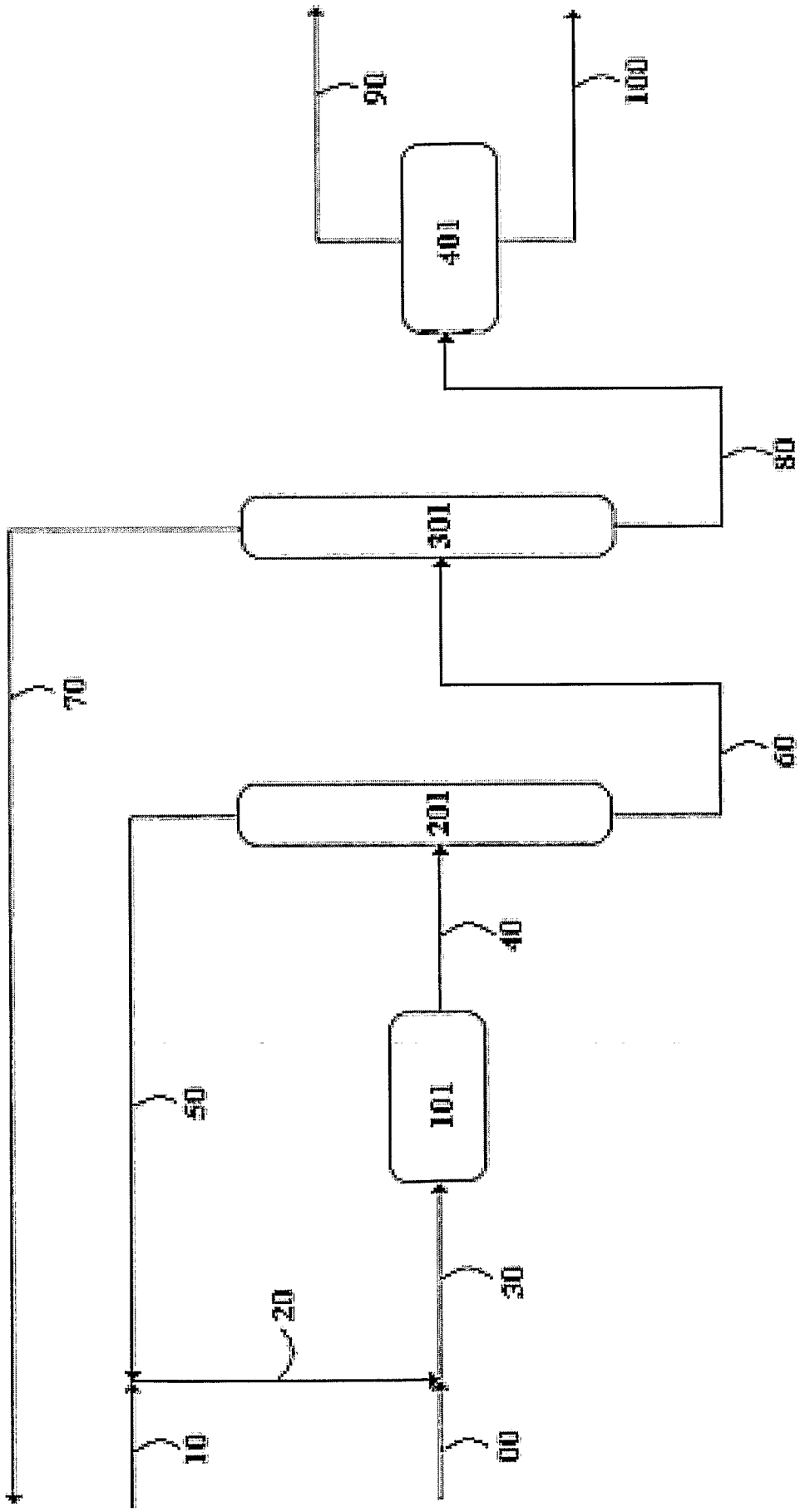


FIG. 1

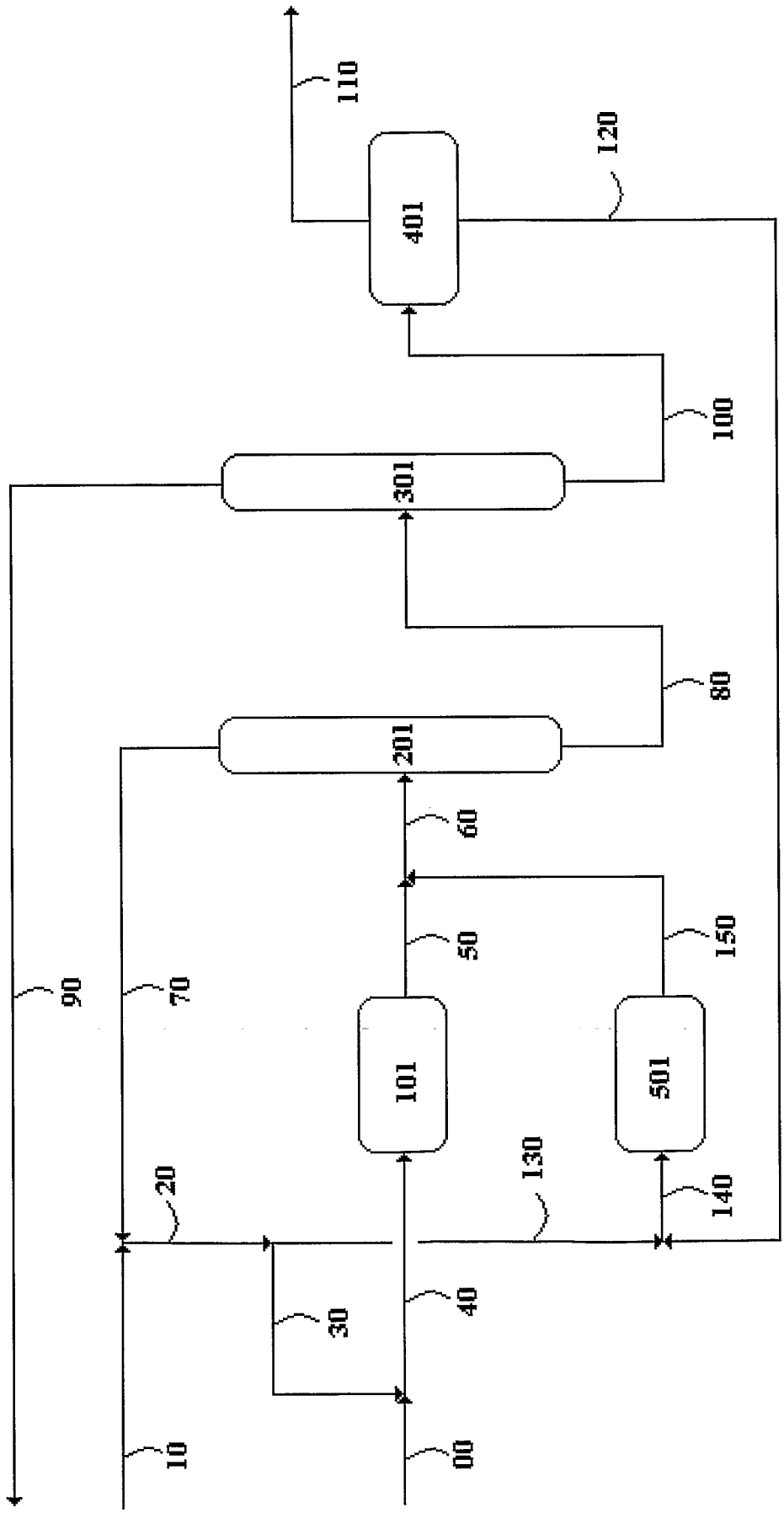

110
120
401
100
301
80
201
60
50
150
90
70
101
501
20
130
140
30
40
10
00

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2006/000218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

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

C07C, B01J

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

CIBEPAT,EPODOC,WPI,CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4599470 A (R. GREGORY et al.) 08.07.1986, column 3, lines 38-51, column 5, lines 35- 68, column 6, lines 14-68, column 7, lines 1- 15, column 8, lines 19-20, ejemplo 22, claims 1-16	1-10,13, 15,16
A	WO 2002/062734 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS) 15.08.2002, page 7, lines 4-27, page 8, lines 1-14, page 12, lines 5-26, page 13, lines 1-20, page 14, lines 13-20, figure 3, claims 1-6	1-16
A	US 6888037 B2 (A. B. DANDEKAR et al.) 03.05.2005, column 3, lines 25-55	1-16
A	US 5959168 A (M. J. M. VAN DER AALST et al.) 28.09.1999, column 3, lines 22-42, column 7, lines 39-47, column 8, lines 3-52	1-16

☐ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 December 2006 (26.12.2006)	09 January 2007 (09.01.2007)
Name and mailing address of the ISA/ S.P.T.O.	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2006/000218

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4599470 A	08.07.1986	FI 834219 A	19.05.1984
		FI 79831 B	30.11.1989
		FI 79831 C	12.03.1990
		AU 2138583 A	24.05.1984
		EP 0110628 A	13.06.1984
		JP 59139328 A	10.08.1984
		JP 4005006 B	30.01.1992
		JP 1721531 C	24.12.1992
		CA 1208242 A	22.07.1986
		NZ 206308 A	10.09.1986
		IN 160682 A	25.07.1987
		DE 3376208 D	11.05.1988
		AU 576480 B	01.09.1988
WO 02062734 A	15.08.2002	EP 1358141 A	05.11.2003
		US 2004220438 A	04.11.2004
US 6888037 B	03.05.2005	US 2002042548 A	11.04.2002
		CA 2451646 A	23.01.2003
		WO 03006405 A	23.01.2003
		US 2003092949 A	15.05.2003
		FI 20040030 A	12.01.2004
		EP 1404634 A	07.04.2004
		ZA 200309896 A	09.06.2004
		CN 1529687 A	15.09.2004
		CN 1261394 C	28.06.2006
		JP 2004534845 T	18.11.2004
		US 2005187416 A	25.08.2005
		TW 245754 B	21.12.2005
		CN 1840514 A	04.10.2006
US 5959168 A	28.09.1999	WO 9814417 A	09.04.1998
		CA 2269554 A	09.04.1998
		EP 0920404 A	09.06.1999
		DE 69703695 D	18.01.2001
		ES 2152705 T	01.02.2001
		DE 69703695 T	09.08.2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2006/000218

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 15/02 (2006.01)
C07C 15/107 (2006.01)
C07C 2/66 (2006.01)
C07C 6/12 (2006.01)
C07C 5/22 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2006/000218

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT,EPODOC,WPI,CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	US 4599470 A (R. GREGORY et al.) 08.07.1986, columna 3, líneas 38-51, columna 5, líneas 35- 68, columna 6, líneas 14-68, columna 7, líneas 1- 15, columna 8, líneas 19-20, ejemplo 22, reivindicaciones 1-16	1-10,13, 15,16
A	WO 2002/062734 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS) 15.08.2002, página 7, líneas 4-27, página 8, líneas 1-14, página 12, líneas 5-26, página 13, líneas 1-20, página 14, líneas 13-20, figura 3, reivindicaciones 1-6	1-16
A	US 6888037 B2 (A. B. DANDEKAR et al.) 03.05.2005, columna 3, líneas 25-55	1-16
A	US 5959168 A (M. J. M. VAN DER AALST et al.) 28.09.1999, columna 3, líneas 22-42, columna 7, líneas 39-47, columna 8, líneas 3-52	1-16

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
26.12.2006	09 enero 2007 (09-01-2007)
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M. Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España. Nº de fax 34 91 3495304	Funcionario autorizado E. Dávila Muro Nº de teléfono +34 91 349 55 45

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2006/000218

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 4599470 A	08.07.1986	FI 834219 A	19.05.1984
		FI 79831 B	30.11.1989
		FI 79831 C	12.03.1990
		AU 2138583 A	24.05.1984
		EP 0110628 A	13.06.1984
		JP 59139328 A	10.08.1984
		JP 4005006 B	30.01.1992
		JP 1721531 C	24.12.1992
		CA 1208242 A	22.07.1986
		NZ 206308 A	10.09.1986
		IN 160682 A	25.07.1987
		DE 3376208 D	11.05.1988
		AU 576480 B	01.09.1988
WO 02062734 A	15.08.2002	EP 1358141 A	05.11.2003
		US 2004220438 A	04.11.2004
US 6888037 B	03.05.2005	US 2002042548 A	11.04.2002
		CA 2451646 A	23.01.2003
		WO 03006405 A	23.01.2003
		US 2003092949 A	15.05.2003
		FI 20040030 A	12.01.2004
		EP 1404634 A	07.04.2004
		ZA 200309896 A	09.06.2004
		CN 1529687 A	15.09.2004
		CN 1261394 C	28.06.2006
		JP 2004534845 T	18.11.2004
		US 2005187416 A	25.08.2005
		TW 245754 B	21.12.2005
		CN 1840514 A	04.10.2006
US 5959168 A	28.09.1999	WO 9814417 A	09.04.1998
		CA 2269554 A	09.04.1998
		EP 0920404 A	09.06.1999
		DE 69703695 D	18.01.2001
		ES 2152705 T	01.02.2001
		DE 69703695 T	09.08.2001

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2006/000218

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C 15/02 (2006.01)
C07C 15/107 (2006.01)
C07C 2/66 (2006.01)
C07C 6/12 (2006.01)
C07C 5/22 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)