



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 732**

51 Int. Cl.:
C07C 2/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03808441 .4**

96 Fecha de presentación : **05.12.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1569882**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Procedimiento de alquilación aromática.**

30 Prioridad: **06.12.2002 US 313278**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.11.2009

73 Titular/es: **ExxonMobil Chemical Patents Inc.**
5200 Bayway Drive
Baytown, Texas 77520, US

72 Inventor/es: **Dandekar, Ajit, B.;**
McWilliams, John, P.;
Degnan, Thomas, F., Jr. y
Hryniskak, Michael

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 327 732 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de alquilación aromática.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de alquilación aromático y, en particular, un procedimiento de alquilación aromático para la producción de etilbenceno y cumeno.

10 **Antecedentes**

El etilbenceno y el cumeno son productos químicos de valor que se usan a escala industrial para la producción de monómeros de estireno y la producción conjunta de fenol y acetona, respectivamente. El etilbenceno se puede producir por una serie de procedimientos químicos diferentes pero un procedimiento que ha conseguido un grado significativo de éxito comercial es la alquilación en fase vapor de benceno con etileno en presencia de un catalizador de zeolita ácida sólido, tal como ZSM-5. Ejemplos de tales procedimientos de producción de etilbenceno se describen en las patentes de Estados Unidos 3.751.504, 4.547.605 y 4.016.218. La patente de Estados Unidos 4.992.606 describe el uso de MCM-22 en la alquilación de compuestos aromáticos, tales como benceno, con agentes de alquilación de cadena corta tales como etileno y propileno.

Más recientemente, se ha dirigido la atención a procedimientos en fase líquida para producir etilbenceno a partir de benceno y etileno puesto que los procedimientos en fase líquida operan a una menor temperatura que sus homólogos en fase vapor y, por ello, tienden a dar lugar a menores rendimientos de subproductos. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 4.891.458 describe la síntesis en fase líquida de etilbenceno con zeolita beta, mientras que la patente de Estados Unidos 5.334.795 describe el uso de MCM-22 en la síntesis en fase líquida de etilbenceno.

Sin embargo, los procedimientos existentes para producir etilbenceno, producen de forma intrínseca especies polialquiladas además del producto monoalquilado deseado. Por tanto, resulta normal transalquilar las especies polialquiladas con benceno para producir más etilbenceno, bien reciclando las especies polialquiladas al reactor de alquilación o bien alimentando las especies polialquiladas a un reactor de transalquilación separado. La conversión de producto polialquilado de nuevo a producto monoalquilado es por tanto una etapa adicional que añade complejidad y coste al procedimiento. Además, las cantidades de impurezas y subproductos pesados por unidad de monoalquilado formado son de forma típica mayores en esta etapa de reciclado que en la etapa principal de alquilación.

Existe una necesidad de un procedimiento que reduzca la cantidad de polialquilados formados en la conversión inicial de aromáticos a monoalquilados con un agente de alquilación, reduciendo de este modo la cantidad de polialquilados que hay que convertir a monoalquilados y los consiguientes subproductos intrínsecos a dicho procedimiento.

40 **Sumario**

En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir compuestos aromáticos monoalquilados que comprende poner en contacto una corriente de alimentación aromática con un agente de alquilación en presencia de un catalizador que comprende un tamiz molecular que tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstrom y al menos un catión metálico seleccionado de los Grupos 1-4 y 7-16 de la Tabla Periódica de Elementos, estando el catión metálico presente en una cantidad de al menos 0,5% en peso del catalizador, por lo que se mejora la selectividad del catalizador para producir monoalquilados con respecto a polialquilados al compararla con el mismo catalizador pero sin la presencia del catión metálico.

De forma típica, el catión metálico está presente en una cantidad que varía de aproximadamente 0,5% a 5,0% en peso del catalizador.

En una realización, el tamiz molecular se selecciona de MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49 y MCM-56.

En una realización, el catión metálico se selecciona de los Grupos 1-4 y 12-16 de la Tabla Periódica de Elementos. En otra realización, el catión metálico se selecciona de los Grupos 7-11 de la Tabla Periódica de Elementos.

La corriente de alimentación aromática puede comprender benceno y el agente de alquilación puede comprender etileno o propileno.

Descripción

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un compuesto aromático monoalquilado en una alta concentración, tal como etilbenceno o cumeno, haciendo reaccionar una corriente alimento aromática, tal como benceno, con un agente de alquilación, tal como etileno o propileno, en presencia de un catalizador de la familia de MCM-22 que contiene al menos 0,5% en peso de al menos un catión metálico de los Grupos 1-4 o 7-16 de la Tabla

ES 2 327 732 T3

Periódica de Elementos (Nuevas designaciones IUPAC descritas en CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida (1997)).

El término "aromático", en referencia a los compuestos alquilables que son útiles en la presente memoria, es para ser entendido de acuerdo con su alcance reconocido en la técnica, que incluye compuestos mono- y polinucleares sustituidos con alquilo y sin sustituir. Los compuestos de carácter aromático que posean un heteroátomo son útiles también, a condición de que no actúen como venenos para el catalizador bajo las condiciones de reacción seleccionadas.

Los hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen benceno, naftaleno, antraceno, naftaceno, perileno, coroneno y fenantreno, siendo preferido el benceno. De manera general, los grupos alquilo que pueden estar presentes como sustituyentes en el compuesto aromático contienen de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, y habitualmente de aproximadamente 1 a 8 átomos de carbono, y más habitualmente de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono.

Los agentes alquilantes que son útiles en el procedimiento de esta invención incluyen generalmente cualquier compuesto orgánico alifático o aromático que tiene uno o más grupos alifáticos alquilantes disponibles capaces de reaccionar con el compuesto aromático alquilable, por ejemplo con el grupo alquilante que posee de 1 a 5 átomos de carbono. Los ejemplos de agentes de alquilación adecuados son olefinas tales como etileno, propileno, los butenos y los pentenos; alcoholes (que incluyen los monoalcoholes, dialcoholes, trialcoholes y similares) tales como metanol, etanol, los propanoles, los butanoles y los pentanoles; aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído y n-valeraldehído; y haluros de alquilo tales como cloruro de metilo, cloruro de etilo, los cloruros de propilo, los cloruros de butilo y los cloruros de pentilo y similares.

Las mezclas de olefinas ligeras son útiles como agentes de alquilación en el procedimiento de alquilación de esta invención. Por consiguiente, las mezclas de etileno, propileno, butenos y/o pentenos que son los constituyentes principales de diversas corrientes de refinería, por ejemplo, gas combustible, gas de purga de plantas productoras de gas, que contiene etileno, propileno, etc., gas de purga de craqueo de nafta, que contiene olefinas ligeras, corrientes de propano/propileno provenientes del craqueo catalítico fluidizado (FCC, en inglés) en refinería, etc., son agentes de alquilación útiles en el presente documento. Por ejemplo, una corriente típica de olefinas ligeras provenientes de FCC posee la siguiente composición:

		<u>% en peso</u>	<u>% en moles</u>
	Etano	3,3	5,1
	Etileno	0,7	1,2
	Propano	4,5	15,3
	Propileno	42,5	46,8
	Isobutano	12,9	10,3
	n-Butano	3,3	2,6
	Butenos	22,1	18,32
	Pentanos	0,7	0,4

Los productos de reacción que se pueden obtener a partir del procedimiento de la invención incluyen etilbenceno de la reacción de benceno con etileno, cumeno de la reacción de benceno con propileno, etiltolueno de la reacción de tolueno con etileno, cimenos de la reacción de tolueno con propileno, y sec-butilbenceno de la reacción de benceno y n-butenos.

El procedimiento de alquilación se realiza de tal modo que los reaccionantes orgánicos, es decir, el compuesto aromático alquilable y el agente de alquilación, se ponen en contacto con un catalizador de alquilación en una zona de reacción adecuada tal como, por ejemplo, en un reactor de flujo que contiene un lecho fijo de la composición catalítica, bajo condiciones de alquilación eficaces. Tales condiciones incluyen una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 500°C, y preferiblemente entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 350°C, una presión de aproximadamente 20 kPa a aproximadamente 25250 kPa (0,2 a 250 atmósferas) por ejemplo, de aproximadamente 500 a aproximadamente 10100 kPa (5 a 100 atmósferas), una relación molar de compuesto aromático alquilable a agente de alquilación de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 50:1, por ejemplo, de aproximadamente 0,5:1 a

ES 2 327 732 T3

aproximadamente 10:1, y una velocidad espacial horaria ponderal de la alimentación de entre aproximadamente 0,1 y 500 h⁻¹, por ejemplo entre 0,5 y 100 h⁻¹.

Los reaccionantes pueden estar bien en la fase de vapor o bien parcial o completamente en la fase líquida, y pueden ser puros, es decir, exentos de una mezcla o dilución intencionada con otro material, o pueden ponerse en contacto con la composición catalítica de zeolita con la ayuda de gases portadores o diluyentes tales como, por ejemplo, hidrógeno o nitrógeno.

Cuando se alquila benceno con etileno para producir etilbenceno, la reacción de alquilación se puede llevar a cabo en fase líquida en condiciones que incluyen una temperatura de entre 150° y 316°C (aproximadamente 300°C y 600°F), por ejemplo entre 205°C y 260°C (aproximadamente 400°F y 500°F), una presión de hasta aproximadamente 20875 kPa (200 atmósferas), por ejemplo, de entre 2860 y 5600 kPa (400 y 800 psig), una velocidad espacial horaria ponderal de la alimentación de entre aproximadamente 0,1 y 20 hr⁻¹, por ejemplo entre 1 y 6 hr⁻¹, en base a la alimentación de etileno, y una relación molar del benceno al etileno en el reactor de alquilación de 1:1 a 30:1, por ejemplo, de aproximadamente 1:1 a 10:1.

Cuando se alquila benceno con propileno para producir cumeno, la reacción también puede tener lugar en condiciones de fase líquida incluyendo una temperatura de hasta aproximadamente 250°C, por ejemplo, hasta aproximadamente 150°C, por ejemplo, desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 125°C; una presión de aproximadamente 25250 kPa (250 atmósferas) o inferior, por ejemplo, de aproximadamente 100 a aproximadamente 3000 kPa (1 a 30 atmósferas); una relación molar de benceno a propileno de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1, por ejemplo, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1, y una velocidad espacial ponderal de la alimentación de aproximadamente 5 hr⁻¹ a aproximadamente 250 hr⁻¹, por ejemplo, de 5 hr⁻¹ a 50 hr⁻¹, en base a la alimentación de benceno.

El catalizador de alquilación de la presente invención es un tamiz molecular cristalino que tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d a 12,4±0,25, 6,9±0,15, 3,57±0,07 y 3,42±0,07 Angstrom. Los datos de difracción de rayos X usados para caracterizar el material de tamiz molecular usado en el catalizador de la invención se obtienen por técnicas estándar usando el doblete K-alfa del cobre como radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y un ordenador asociado como sistema de recogida de datos.

Materiales que tienen el patrón de difracción de rayos X requerido son denominados algunas veces como tamices moleculares de la familia MCM-22 e incluyen MCM-22 (descrito en la patente de Estados Unidos 4.954.325), PSH-3 (descrito en la patente de Estados Unidos 4.439.409), SSZ-25 (descrito en la patente de Estados Unidos 4.826.667), ERB-1 se describe en la patente europea 0293032, TTQ-1 se describe en la patente de Estados Unidos 6.077.498, ITQ-2 se describe en la publicación de patente internacional WO97/17290, MCM-36 (descrito en la patente de Estados Unidos 5.250.277), MCM-49 (descrito en la patente de Estados Unidos 5.236.575) y MCM-56 (descrito en la patente de Estados Unidos 5.362.697). El tamiz molecular se puede combinar de una forma convencional con un óxido aglutinante, tal como alúmina, de forma tal que el catalizador de alquilación contenga de 2 a 80% en peso de tamiz.

El catalizador de tamiz molecular empleado en el procedimiento de la invención se modifica mediante la adición de uno o más cationes metálicos de los Grupos 1 a 4 y los Grupos 7 a 16 de la Tabla Periódica de Elementos, de modo tal que el catalizador contenga al menos 0,5% en peso de dicho(s) catión(es) metálico(s), por ejemplo, de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 5% en peso de dicho(s) catión(es) metálico(s). En una realización, el catalizador contiene de aproximadamente 1% a aproximadamente 4% en peso del(de los) catión(es) metálico(s).

Se apreciará que el tamiz molecular usado en el procedimiento de la invención contendrá, cuando se sintetiza inicialmente, cationes de metales alcalinos además de cualquier agente director orgánico usado en su síntesis. No obstante, la cantidad de catión de metal alcalino en el material tal como se ha sintetizado es normalmente muy pequeña y es significativamente menor que 0,5% en peso del material de tamiz molecular. De hecho, el catión de metal alcalino, junto con cualquier agente director orgánico, se eliminará normalmente del material tal como se sintetiza por procedimientos bien conocidos en la técnica de modo que el tamiz molecular puede convertirse a la forma ácida activa. De acuerdo con la invención, el catión o cationes requeridos de los Grupos 1 a 4 y los Grupos 7 a 16 se pueden incorporar en la forma ácida del tamiz molecular en una cantidad en exceso del catión de metal alcalino presente en el material tal como se ha sintetizado. Sin embargo, también es posible retener el catión de metal alcalino presente en el tamiz molecular tal como se ha sintetizado e incorporar otros cationes de los Grupos 1 a 4 y los Grupos 7 a 16 en una cantidad suficiente para llevar el contenido total de cationes al valor mínimo de 0,5% en peso del catalizador.

En una realización, el catión metálico se selecciona de los Grupos 1-4 y 12-16, en cuyo caso, cationes típicos incluyen K, Mg, Ca, Ba, B, Al, Ga, Sn, Zn, Ce, Ti, Zr, V, Mo y W. En otra realización, el catión metálico se selecciona de los Grupos 7-11, en cuyo caso cationes típicos incluyen Mn, Re, Fe, Ru, Co, Pd, Pt, Cu y Ag.

Existe una diversidad de formas de incorporar los cationes metálicos en el catalizador. Ejemplos bien conocidos en la técnica incluyen la impregnación por vía húmeda y el intercambio iónico.

De forma sorprendente, se ha encontrado que incorporar al menos 0,5% de cationes metálicos en el catalizador de tamiz molecular de la invención mejora la selectividad del catalizador para producir monoalquilados con respecto a polialquilados al compararlo con el mismo catalizador pero sin la presencia del catión metálico. Si la concentración

de catión metálico es menor que 0,5% en peso, la mayor selectividad a monoalquilados es difícil de detectar. Por otro lado, aunque el límite superior en el contenido de catión metálico no es crítico para la selectividad a monoalquilados, si el contenido de catión metálico se hace demasiado alto la pérdida de actividad del catalizador puede ser perjudicial para el rendimiento de la alquilación.

5

Aunque el procedimiento de alquilación de la invención es altamente selectivo hacia la producción de productos aromáticos monoalquilados, el efluente de la reacción de alquilación contendrá normalmente algunos productos polialquilados, así como productos aromáticos de alimentación sin reaccionar y las especies monoalquiladas deseadas. La alimentación aromática que no ha reaccionado se recupera normalmente por destilación y se recircula al reactor de alquilación. Las colas de la destilación de benceno se destilan adicionalmente para separar el producto monoalquilado de cualquier producto polialquilado y otros compuestos pesados. Dependiendo de la cantidad de productos polialquilados presente en el efluente de reacción de alquilación, puede ser deseable transalquilar los productos polialquilados con corriente de alimentación aromática adicional para maximizar la producción de la especie monoalquilada deseada. Sin embargo, si la relación molar de alimentación aromática a agente alquilante en la etapa de alquilación es suficientemente elevada (tal como superior a 5:1), puede ser posible obviar la necesidad de una etapa de transalquilación separada. En cualquier caso, la cantidad de producto polialquilado que requiere transalquilación se reduce de forma significativa usando el catalizador de la invención al compararlo con un catalizador convencional sin la adición del catión metálico.

20 Cuando los productos polialquilados separados del efluente del reactor de alquilación se transalquilan con más corriente aromática, esto se efectúa de forma típica en un reactor de transalquilación, separado del reactor de alquilación, sobre un catalizador de transalquilación adecuado, tal como un catalizador de la familia MCM-22, zeolita beta, zeolita Y o mordenita. La reacción de transalquilación se lleva a cabo de forma típica al menos bajo condiciones de fase líquida tales que los aromáticos polialquilados reaccionan con la alimentación aromática adicional para producir producto monoalquilado adicional. Condiciones adecuadas de transalquilación incluyen una temperatura de 100° a 260°C, una presión de 1100-5100 kPa (10 a 50 barg), una velocidad espacial horaria ponderal de 1 a 15 sobre la alimentación total, y una relación en peso de benceno/benceno polialquilado de 0,5:1 a 6:1.

30 Cuando los compuestos aromáticos polialquilados son polietilbencenos y se hacen reaccionar con benceno para producir etilbenceno, las condiciones de transalquilación incluyen preferiblemente una temperatura de 220 a 260°C, una presión de 2100 a 3100 kPa (20 a 30 barg), una velocidad espacial horaria ponderal de 2 a 10 en base a la alimentación total y una relación en peso de benceno/PEB de 1:1 a 6:1.

35 Cuando los compuestos aromáticos polialquilados son poliisopropilbencenos y se hacen reaccionar con benceno produciendo cumeno, las condiciones de transalquilación incluyen preferiblemente una temperatura de 100° a 200°C, una presión de 2100 a 3100 kPa (20 a 30 barg), una velocidad espacial horaria ponderal de 1 a 15 en base a la alimentación total y una relación en peso de benceno/PIPB de 1:1 a 6:1.

40 El efluente del reactor de transalquilación se mezcla con el efluente del reactor de alquilación y la corriente combinada se destila con vapor para separar el producto monoalquilado deseado.

Los siguientes ejemplos se dan con fines ilustrativos y no limitan el alcance de la invención:

Ejemplo 1

45

El primer ejemplo compara los resultados de impregnación de un catalizador MCM-22 con un ion metálico elegido de los Grupos 1-4 y 12-16.

50 Se preparó un catalizador MCM-22 para usar como una comparación de base por extrusión de cristal de MCM-22 al 65% en peso con alúmina al 35% en peso en un extrudido de 1,6 mm (1/16 pulgadas). Se cargó un gramo del catalizador a un reactor de autoclave Parr isotérmico, bien mezclado, junto con una mezcla de benceno (195 g) y etileno (20 g). La reacción se llevó a cabo a 220°C (428°F) y 3890 kPa (550 psig) durante 4 horas. Se extrajo una pequeña muestra del producto a intervalos regulares y se analizó por cromatografía de gases. El rendimiento del catalizador se valoró por una constante de velocidad de reacción de segundo orden de actividad cinética en base a la conversión de etileno y selectividad a etilbenceno a una conversión de etileno de 100% (mostrado en la Tabla 2).

60 Se preparó una muestra impregnada tomando una cantidad medida de una sal que contiene metal (las cantidades que dependen del ejemplo se dan en la Tabla 1) que se disolvió en aproximadamente 50 gramos de agua destilada para proporcionar una solución de pH variable. La solución resultante se usó para impregnar 50 gramos de muestra nueva de MCM-22 usando un procedimiento de impregnación húmedo. El catalizador impregnado se secó a 120°C (250°F) durante 12 horas en aire seguido por calcinación a 360°-540°C (680°-1000°F) en aire fluyendo durante 4 horas.

65

TABLA 1

Muestra	Sal que contiene el metal	Cantidad usada en gramos	Catión metálico (% en peso de catalizador)
1	KNO ₃	0,64	1,6
2	Mg(NO ₃) ₂	5,28	1,0
3	Ga(NO ₃) ₃	10,6	1,0
4	Al(NO ₃) ₃	13,92	2,0
5	Zn(NO ₃) ₂	1,82	0,8
6	Ce(NO ₃) ₃	1,24	0,8
7	La(NO ₃) ₃	1,24	0,8
8	ZrO(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O	1,02	1,6
9	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	5,2	0,8

Se evaluó un gramo del catalizador final en cuanto a la alquilación de benceno con etileno según el procedimiento descrito en la preparación base de MCM-22. El rendimiento del catalizador se compara con el de MCM-22 sin modificar en la Tabla 2. Se apreciará que la modificación con metal disminuyó la cantidad de especies polialquiladas en el producto de reacción.

TABLA 2

Muestra	Parámetro de actividad	DiEB/EB (% en peso)	TriEB/EB (% en peso)	Reducción en DiEB (% en peso)	Reducción en TriEB (% en peso)
Base	41	8,5	0,35	-	-
1 (K)	20	4,6	0,1	45,8	71,4
2 (Mg)	17	4,6	0,1	45,8	71,4
3 (Ga)	40	6,8	0,22	20,0	37,1
4 (Al)	36	7,0	0,25	17,6	28,5
5 (Zn)	30	5	0,1	41,1	71,4
6 (Ce)	30	5,6	0,15	34,1	57,1
7 (La)	34	5,1	0,1	40,0	71,4
8 (Zr)	30	6	0,16	29,4	54,2
9 (Mo)	5	5	0,1	41,1	71,4

ES 2 327 732 T3

Ejemplo 2

El segundo ejemplo compara los resultados de impregnación de un catalizador MCM-22 con un ion metálico elegido de los Grupos 7-11.

Se preparó un catalizador MCM-22 para usar como comparación de base del mismo modo que la muestra de base en el Ejemplo 1.

Se preparó una muestra impregnada tomando cantidades medidas de una sal que contiene metal (las cantidades que dependen del ejemplo se dan en la Tabla 3) que se disolvió en aproximadamente 50 gramos de agua destilada para proporcionar una solución de pH variable. La solución resultante se usó para impregnar 50 gramos de muestra nueva de MCM-22 usando un procedimiento de impregnación húmedo. El catalizador impregnado se secó a 120°C (250°F) durante 12 horas en aire seguido por calcinación a 360°C (680°F) en aire fluyendo durante 4 horas.

TABLA 3

Muestra	Sal que contiene el metal	Cantidad usada en gramos	Catión metálico (% en peso de catalizador)
1	CuNO ₃	1,9	1,0
2	AgNO ₃	0,63	0,8
3	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,65	0,8
4	NH ₄ ReO ₇	0,58	0,8
5	Fc(NO ₃) ₃	3,62	1,0
6	Co(NO ₃) ₂	1,98	0,8
7	(NH ₃) ₆ Pt(NO ₃) ₂	12,6	1,0

Se evaluó un gramo del catalizador final en cuanto a la alquilación de benceno con etileno según el procedimiento descrito en la preparación base de MCM-22. El rendimiento del catalizador se compara con el de MCM-22 sin modificar en la Tabla 4. Como en el caso del Ejemplo 1, se apreciará que la modificación con el metal disminuye la cantidad de especies polialquiladas en el producto de reacción.

TABLA 4

Muestra	Parámetro de actividad	DiEB/EB (% en peso)	TriEB/EB (% en peso)	Reducción en DiEB (% en peso)	Reducción en TriEB (% en peso)
Base	41	8,5	0,35	-	-
1 (Cu)	28	4,8	0,1	43,5	71,4
2 (Ag)	38	6,7	0,1	21,1	42,8
3 (Mn)	32	5,1	0,1	40,0	71,4
4 (Re)	37	5,7	0,12	32,9	65,7
5 (Fe)	32	5,9	0,15	30,5	57,1
6 (Co)	10	5,7	0,12	32,9	65,7
7 (Pt)	20	6,0	0,12	29,4	65,7

ES 2 327 732 T3

Ejemplo 3

El tercer ejemplo compara los resultados de impregnar un catalizador MCM-22 con cobre en cantidades variables.

Se preparó el catalizador MCM-22 usado como comparación de base del mismo modo que la muestra de base en el Ejemplo 1.

Se preparó una muestra impregnada tomando cantidades medidas de nitrato de cobre (las cantidades que dependen del ejemplo se dan en la Tabla 5) que se disolvió en aproximadamente 50 gramos de agua destilada para proporcionar una solución de pH variable. La solución resultante se usó para impregnar 50 gramos de muestra nueva de MCM-22 usando un procedimiento de impregnación húmedo. El catalizador impregnado se secó a 120°C (250°F) durante 12 horas en aire seguido por calcinación a 360°C (680°F) en aire fluyendo durante 4 horas.

TABLA 5

Muestra	Sal que contiene el metal	Cantidad usada en gramos	Catión metálico (% en peso de catalizador)
1	CuNO ₃	0,38	0,2
2	CuNO ₃	0,95	0,5
3	CuNO ₃	1,52	0,8
4	CuNO ₃	1,9	1,0
5	CuNO ₃	3,8	2,0
6	CuNO ₃	9,5	5,0
7	CuNO ₃	19,0	10,0

Se evaluó un gramo del catalizador final en cuanto a la alquilación de benceno con etileno según el procedimiento descrito en la preparación base de MCM-22. El rendimiento del catalizador se compara con el de MCM-22 sin modificar en la Tabla 6.

TABLA 6

Muestra	Parámetro de actividad	DiEB/EB (% en peso)	TriEB/EB (% en peso)	Reducción en DiEB (% en peso)	Reducción en TriEB (% en peso)
Base	41	8,5	0,35	-	-
1 (0,1% Cu)	40	8,5	0,34	-	2,9
2 (0,5% Cu)	35	5,0	0,12	41,5	65,7
3 (0,8% Cu)	32	5,2	0,1	38,8	71,4
4 (1,0% Cu)	28	4,8	0,1	43,5	71,4
5 (2,0% Cu)	24	4,8	0,1	43,5	71,4
6 (5,0% Cu)	12	4,9	0,1	42,4	71,4
7 (10% Cu)	2	4,8	0,1	43,5	71,4

ES 2 327 732 T3

Se apreciará de la Figura 6 que el catalizador que contiene solo 0,1% en peso de cobre presentó básicamente la misma selectividad a monoalquilados que el catalizador sin modificar, mientras que el catalizador que contiene 0,5% en peso de cobre produjo 41% menos dietilbenceno y 66% menos trietilbenceno que el catalizador sin modificar. También se apreciará que aumentar el nivel de cobre por encima de 5% en peso produjo una mejora adicional muy pequeña en la selectividad a monoalquilados y estuvo acompañado de una disminución en la actividad del catalizador.

Ejemplo 4

Se evaluaron seis muestras de catalizador MCM-22 impregnado de metal representativas de un gramo cada una, seleccionadas de las descritas en los Ejemplos 1 y 2, para determinar la alquilación de benceno con propileno a cumeno de acuerdo con un procedimiento descrito a continuación.

Se cargó un gramo del catalizador a un reactor de autoclave Parr isotérmico, bien mezclado, junto con una mezcla de benceno (156 g) y propileno (28 g). La reacción se llevó a cabo a 130°C (266°F) y 2070 kPa (300 psig) durante 4 horas. Se extrajo una pequeña muestra del producto a intervalos regulares y se analizó por cromatografía de gases. El rendimiento del catalizador se valoró por una constante de velocidad de reacción de segundo orden de actividad cinética en base a la conversión de propileno y selectividad por cumeno a una conversión de cumeno de 100% (mostrado en al Tabla 7).

TABLA 7

Muestra	Parámetro de actividad	DiEB/EB (% en peso)	TriEB/EB (% en peso)	Reducción en DiEB (% en peso)	Reducción en TriEB (% en peso)
Base	80	17,1	1,6	-	-
1 (Cu)	65	13,1	0,9	23,4	43,8
2 (Pd)	55	11,5	0,7	32,7	56,3
3 (Fe)	40	13,7	1,1	19,9	31,3
4 (Al)	62	13,4	1,1	21,6	31,3
5 (Mn)	60	12,1	0,8	29,2	50,0
6 (La)	61	12,2	0,8	40,2	50,0

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir de forma selectiva compuestos aromáticos monoalquilados y una cantidad
 5 reducida de compuestos polialquilados, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto una alimentación aromática con un agente alquilante en presencia de un catalizador que comprende un tamiz molecular y al menos un catión metálico presente en una cantidad de al menos 0,5% en peso del catalizador; dicho tamiz molecular se selecciona del grupo consistente en MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49 y MCM-56, para
 10 producir una cantidad reducida de polialquilados al compararlo con el mismo catalizador pero sin la presencia del catión metálico, seleccionándose dicho catión metálico de los Grupos 1-4 y 7-16 de la Tabla Periódica de Elementos y V, Mo y W; y

en el que el catión metálico se selecciona de K, Mg, Ca, Ba, B, Al, Ga, Sn, Zn, Ce, Ti, Zr, V, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Pd, Pt, Cu y Ag.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catión metálico se selecciona de los Grupos 1-4 de la Tabla Periódica de Elementos.

20 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catión metálico se selecciona de los Grupos 12-16 de la Tabla Periódica de Elementos.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catión metálico se selecciona de los Grupos 7-11 de la Tabla Periódica de Elementos.

25 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catión metálico está presente en una cantidad entre 0,5% y 5,0% en peso del catalizador.

6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el catión metálico está presente en una cantidad entre 1,0% y 4,0% en peso del catalizador.

30 7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha puesta en contacto se lleva a cabo a una temperatura de 0°C a 500°C, una presión de 20 a 25250 kPa (0,2 a 250 atmósferas), una relación molar de alimentación aromática a agente alquilante de 0,1:1 a 50:1, y una velocidad espacial horaria ponderal de la alimentación de 0,1 a 500 hr⁻¹.

35 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha puesta en contacto se lleva a cabo a una temperatura de 50°C a 350°C, una presión de 500 a 10100 kPa (5 a 100 atmósferas), una relación molar de alimentación aromática a agente alquilante de 0,5:1 a 10:1, y una velocidad espacial horaria ponderal de la alimentación de 0,5 a 100 hr⁻¹.

40 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha alimentación aromática comprende benceno.

45 10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho agente alquilante es etileno o propileno.

11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha alimentación aromática comprende benceno, dicho agente alquilante es etileno y dicha puesta en contacto se lleva a cabo a una temperatura entre 150° y 316°C (300° y 600°F), una presión de hasta 20875 kPa (200 atmósferas), una velocidad espacial horaria ponderal de la alimentación entre 0,1 y 20 hr⁻¹, en base a la alimentación de etileno, y una relación molar de benceno a etileno de 1:1 a 30:1.

55 12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha alimentación aromática comprende benceno, dicho agente alquilante es propileno y dicha puesta en contacto se lleva a cabo a una temperatura de 10°C a 125°C, una presión de 100 a 3000 kPa (1 a 30 atmósferas), una velocidad espacial horaria ponderal de la alimentación de 5 a 50 hr⁻¹, en base a la alimentación de benceno, y una relación molar de benceno a propileno de 1:1 a 10:1.

60

65