



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 312 817**

51 Int. Cl.:

B01J 29/70 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

C07C 2/66 (2006.01)

C07C 15/085 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03763910 .1**

96 Fecha de presentación : **10.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1552883**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

54 Título: **Alquilación de benceno con propileno usando un catalizador zeolítico.**

30 Prioridad: **11.07.2002 ES 200201677**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Politécnica de Valencia**

72 Inventor/es: **Corma Canos, A.;
Rey García, F. y
Díaz Cabañas, M.J.**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

Alquilación de benceno con propileno usando un catalizador zeolítico.

5 Campo técnico

La presente invención se enmarca en el campo de la catálisis heterogénea.

10 Antecedentes

El cumeno es un producto de interés comercial que se utiliza como materia prima para la producción de fenol y acetona. Numerosos procesos se han desarrollado utilizando catalizadores ácidos. Una referencia general sobre los catalizadores y procesos utilizados se puede encontrar en: "Encyclopedia of Chemical Processing and Design" J.J. McKezta y W. A. Cunningham Editors, V.14, pág. 33-55 (1982). La alquilación de benceno con propileno, además de buscar una alta conversión de propileno y una alta selectividad al producto monoalquilado, isopropilbenceno (cumeno) requiere minimizar la cantidad de n-propil benceno (NPB) formada. Esto es debido a que el NPB interfiere en el proceso de oxidación de cumeno para producir fenol y acetona, y consiguientemente se requiere una corriente de cumeno con las mínimas impurezas de NPB posibles. Dado que resulta difícil separar cumeno y NPB por métodos convencionales, como por ejemplo destilación, se comprende que el rendimiento a NPB deba ser lo menor posible y en cualquier caso muy bajo, durante la alquilación del benceno con propileno.

Desde el punto de vista de los catalizadores utilizados en este proceso, convencionalmente se han utilizado ácidos tales como H_3PO_4 , $AlCl_3$ y HCl , aunque presentan problemas derivados de corrosión y pérdida de selectividad por formación de productos polialquilados. También se han empleado zeolitas como catalizadores de alquilación de aromáticos y, así se describe por ejemplo, la zeolita ZSM-5 en la patente US-4292457 como catalizador de alquilación de benceno con propileno.

Sin embargo, probablemente por el reducido diámetro de sus canales, esta zeolita se muestra poco selectiva para el proceso deseado. Existen también numerosas patentes que describen el uso de Faujasita y Faujasitas modificadas como catalizadores para la producción de cumeno por alquilación de benceno con propileno. Más específicamente, la zeolita Y muestra una buena actividad a temperaturas entre 130 y 180°C con una buena selectividad a los productos deseados. Sin embargo esta selectividad sufre un fuerte descenso cuando se aumenta la conversión de benceno y es, por tanto, obligatorio trabajar con elevadas relaciones benceno/propileno en la alimentación. Esto conlleva altos costes en el reciclado de benceno. La zeolita Beta ha sido también reivindicada como catalizador de alquilación de benceno con propileno en diversas patentes como por ejemplo: US-4891458, US-5030786, EP-432814, EP-439632, EP-629599. Esta zeolita produce buenos resultados en actividad y selectividad, pero su comportamiento es mejorable tanto en lo referente a selectividad a NPB, como en lo concerniente a la estabilidad del catalizador.

La solicitud de patente española P200101134 describe un material zeolítico denominado ITQ21; pero no divulga un procedimiento de alquilación de productos aromáticos con olefinas y alcoholes o aromáticos polialquilados en el que se utilice esta zeolita como catalizador. También la solicitud española P20012287 se refiere a dicho material sólido cristalino, concretamente a su uso en craqueo; pero no describe un procedimiento de alquilación según la presente invención.

La presente invención tiene como objeto un procedimiento de alquilación de benceno con propileno en presencia de un catalizador con un patrón de rayos X y una composición química que corresponde con ITQ-21, que no sólo es activo sino que, en el caso del cumeno, produce un rendimiento muy bajo de n-propilbenceno, producto no deseado.

50 Descripción de la invención

La presente invención tiene como objeto un procedimiento para preparar cumeno, comprendiendo dicho proceso una reacción de alquilación de benceno con propileno en presencia de un catalizador que es un material cristalino poroso con una composición química expresada en su forma calcinada como:



60 en la que

(n + m) es al menos 5,

X es un elemento trivalente,

65 Z es Ge,

Y es al menos un elemento tetravalente distinto a Ge, y la relación n/m es de al menos 1,

ES 2 312 817 T3

teniendo dicho material, en su forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X cuyos picos de difracción más característicos son:

TABLA 1

d(± 0.3 Å)	Intensidad Relativa
13,64	mf
7,87	mf
4,82	d
4,55	m
4,11	m
3,41	m

donde d representa espaciados interplanares en Ångstrom y la intensidad relativa de las líneas está calculada como un porcentaje respecto del pico más intenso, siendo

mf una intensidad relativa muy fuerte de 80-100,

m una intensidad relativa media de 40-60, y

d una intensidad débil de 20-40.

Los elementos trivalentes que se incorporan son, preferiblemente, Al, B, G, Fe, o mezclas de ellos, y los elementos tetravalentes son por ejemplo, Si, Ge Ti o mezclas de ellos, y preferiblemente Si y/o Ge.

El catalizador que se usa en el procedimiento de alquilación de la presente invención se puede preparar por síntesis hidrotermal de una mezcla que contenga una fuente de elemento o elementos tetravalentes, por ejemplo en el caso del Si serían ejemplos no limitantes tetraetilortosilicato, sílice amorfa, sílice con estructura mesoporosa con o sin orden a larga distancia, en el caso del Ge la mente puede ser óxido de germanio, etc., opcionalmente una fuente de elemento o elementos trivalentes, de la que serían ejemplos no limitantes en el caso de que dicho elemento trivalente sea Al, alcóxidos de aluminio, alúmina o aluminio metálico, un agente orgánico director de estructura (AODE), agua y, en algunos casos, una fuente de iones fluoruro, como HF o NH_4F entre otros. Como agente director de estructura se puede utilizar una sal de N(16)-metilespartemio o el correspondiente hidróxido.

La mezcla de reacción tiene la siguiente composición en términos de relaciones molares de óxidos:

Reactivos	Relación molar	
	Útil	Preferida
$(\text{YO}_2 + \text{ZO}_2) / \text{X}_2\text{O}_3$	mayor de 5	mayor de 7
$\text{H}_2\text{O} / (\text{YO}_2 + \text{ZO}_2)$	1-50	2-20
$\text{R} / (\text{YO}_2 + \text{ZO}_2)$	0,1-3,0	0,1-1,0
$\text{YO}_2 / \text{ZO}_2$	mayor de 1	mayor de 5

En el caso de usar aniones fluoruro la relación en la mezcla de síntesis respecto a este componente es:

	Preferida	Útil
$\text{F} / (\text{YO}_2 + \text{ZO}_2)$	0,1-3,0	0,1-1,0

La mezcla resultante se introduce en una autoclave de acero con funda de teflón y se calienta a la temperatura deseada (entre 80 y 200°C) durante un tiempo comprendido entre 12 horas y 30 días. El contenido del autoclave se filtra, lava y seca. En el sólido obtenido se elimina la materia orgánica por métodos conocidos en la literatura, tal y como por ejemplo: calcinación en presencia de N₂ seguida por calcinación en aire, calcinación directa en aire, extracción del orgánico con ácidos minerales u orgánicos, o por un tratamiento con ozono. El material resultante presenta un patrón de difracción de rayos X en el que, al menos, están presentes las líneas listadas en la Tabla 1.

El catalizador resultante se peletiza siguiendo métodos bien conocidos en la literatura, utilizando un diluyente como por ejemplo SiO₂, Al₂O₃, una arcilla, zirconia, óxido de magnesio, o mezcla de ellos, en proporciones zeolita/diluyente entre 20 y 95% y preferentemente entre 40 y 90% en peso.

El catalizador se puede tratar con una disolución acuosa de un ácido mineral como por ejemplo HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄ a un pH entre 0 y 1,5, a temperaturas entre 20 y 100°C en un tiempo entre 10 y 400 minutos, según las concentraciones de ácido y la temperatura de tratamiento. La relación catalizador a disolución acuosa de ácido está comprendida entre 0,05 y 1, y preferentemente entre 0,1 y 0,5 en peso.

El catalizador resultante, tratado o no con ácido, pero conteniendo centros ácidos, una vez calcinado a temperatura entre 450 y 700°C, se utiliza como catalizador en la alquilación de benceno con propileno.

En una realización alternativa el material zeolítico en su forma sin calcinar, o después de un tratamiento térmico, puede ser sometido a un intercambio de cationes de compensación, en el caso de estar presentes, mediante el cual se intercambian dichos cationes de compensación por otros cationes tales como iones metálicos, H⁺ y precursores de H⁺ como por ejemplo NH₄⁺. Entre los cationes que pueden introducirse por intercambio iónico se prefieren aquellos que pueden tener un papel positivo en la actividad del material como catalizador, y más específicamente se prefieren cationes tales como H⁺, cationes de tierras raras, y metales del grupo VIII, así como del grupo IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB de la tabla periódica de los elementos. Como ejemplos de estos cationes se pueden citar cationes de carga +n seleccionados entre Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺.

Según el procedimiento de alquilación de aromáticos de la presente invención la reacción de alquilación se lleva a cabo a una temperatura de reacción entre 60 y 350°C, preferentemente entre 80 y 300°C. La presión está comprendida entre 1,4 y 7,0 MPa, preferentemente entre 1,4 y 4,1 MPa. La velocidad espacial (WHSV) de reactivos está comprendida entre 0,2 y 10 horas⁻¹, preferentemente entre 0,5 y 10 horas⁻¹. La relación molar compuesto aromático/agente alquilante está comprendida entre 2 y 20, preferiblemente entre 2 y 15.

En el procedimiento de la presente invención, el compuesto aromático alquilado es cumeno, el compuesto aromático es benceno y el agente alquilante es propileno.

La reacción de alquilación para esta realización preferida se lleva a cabo a una temperatura de reacción entre 60 y 350°C, preferentemente entre 80 y 300°C. La presión está comprendida entre 1,4 y 7,0 MPa, preferentemente entre 1,4 y 4,1 MPa, la velocidad espacial (WHSV) de reactivos está comprendida entre 0,2 y 10 horas⁻¹, preferentemente entre 0,5 y 10 horas⁻¹, y la relación molar benceno/propileno está comprendida entre 2 y 20, preferiblemente entre 2 y 15.

Según una realización alternativa del presente procedimiento se hace reaccionar propileno con benceno bajo condiciones de alquilación, en las que existe al menos parcialmente fase líquida, en una relación molar entre 2 y 20, en presencia del catalizador.

Según el procedimiento de la presente invención, el compuesto aromático es benceno.

Según esta invención, los catalizadores ácidos preparados con la estructura cristalina descrita, se ha encontrado que, cuando se aplican en su forma ácida en la alquilación de benceno con propileno resultan ser muy activos; y con una sorprendente baja selectividad para la producción de NPB. Más aún, la selectividad a cumeno puede ser aumentada introduciendo por intercambio iónico en el material cantidades adecuadas de metales alcalinos, alcalinotérreos o cationes metálicos como se ha indicado anteriormente. Puede ser también aumentada su selectividad eliminando la acidez superficial mediante la extracción de cationes trivalentes de la red, como por ejemplo Al y/o B mediante un tratamiento con ácidos minerales u otros agentes químicos capaces de extraer dichos elementos. Los catalizadores basados en los tratamientos de intercambio catiónico o "leaching" nombrados anteriormente permiten disminuir la selectividad a productos polialquilados.

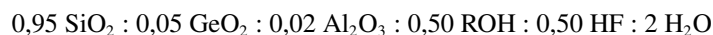
Los catalizadores así obtenidos y formulados con los diluyentes y proporciones antes descritos, se utilizan en las condiciones y sistemas de reacción antes descritos para la alquilación de benceno con propileno.

A continuación se describen una serie de ejemplos ilustrativos sobre la preparación del catalizador y su utilización en la alquilación de benceno con propileno.

Ejemplos**Ejemplo 1**

5 Este ejemplo ilustra la preparación de un catalizador sólido cristalino ácido.

Se disuelven 0,86 g de isopropóxido de aluminio y 0,53 g de GeO_2 en 34,42 g de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio con una concentración de 1,53 moles/kg. En la disolución obtenida se hidrolizan 4,74 g de tetraetilortosilicato, y se mantiene en agitación dejando evaporar todo el alcohol formado en la hidrólisis. Posteriormente, se añaden 0,52 g de una disolución de ácido fluorhídrico (48,1% de HF en peso). La composición final del gel de síntesis es:



15 donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

El gel se calienta a 175°C durante 5 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido se filtra, se lava con agua destilada, se seca a 100°C y se calcina en aire a 580°C durante 3 horas. El diagrama de difracción de rayos X de este material presenta los picos presentes en la Tabla 2.

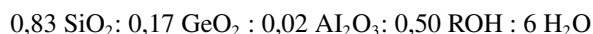
TABLA 2

d ($\pm 0,2$) (Å)	Intensidad Relativa
13,64	mf
9,64	md
7,87	mf
6,82	md
4,82	d
4,55	m
4,11	m
3,78	md
3,41	m
3,31	md
3,13	md
3,05	md
2,91	md
2,67	md
2,62	md
2,53	md
2,41	md

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación en medio básico del catalizador.

60 Se disuelven 0,25 g de isopropóxido de aluminio y 0,53 g de GeO_2 en 26,58 g de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio con una concentración de 0,56 moles/kg. En la disolución obtenida se hidrolizan 5,21 g de tetraetilortosilicato, y se mantiene en agitación dejando evaporar todo el alcohol formado en la hidrólisis y el agua necesaria hasta que la composición final del gel es:



donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

ES 2 312 817 T3

El gel se calienta a 175°C durante 20 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido se filtra, se lava con agua destilada, se seca a 100°C y se calcina en aire a 580°C durante 3 horas. El diagrama de difracción de rayos X de este material presenta los picos presentes en la Tabla 2.

5 Ejemplo 3

El presente ejemplo ilustra la utilización de un material preparado según el ejemplo 1 como catalizador en alquilación de benceno con propileno.

10 Una muestra de relación Si/Al = 25, preparada según el ejemplo 1, se pastilló, seleccionando el tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm, para llevar a cabo la reacción. La zeolita (0,55 g) se diluyó con carburo de silicio (0,59-0,84 mm) en una relación SiC/zeolita de 5 en peso. El catalizador diluido se introdujo en un reactor tubular de acero de 1 cm de diámetro, y se pasaron 100 ml/min en condiciones estándar de N₂ a 150°C durante 1,5 horas. A continuación, se bajó la temperatura hasta 20°C y se interrumpió el flujo de N₂. En este punto se alimenta benceno (1200 µl/min) y se sube la presión hasta 3,5 MPa. Cuando se alcanza la presión 3,5 MPa, se sube la temperatura hasta 125°C y se comienza a alimentar el propileno (270 µl/min), siendo la relación molar benceno/propileno de 3,4.

Los resultados de propileno convertido se presentan en la Tabla 3.

20 TABLA 3

Conversión y selectividad en la alquilación de benceno con propileno a 125°C, B/P = 3,4 mol/mol, WHSV prop = 18 h⁻¹, P = 3,5 MPa, relación Si/Al = 25

Tiempo de reacción (min)	Conversión (%)	Selectividad referida a propileno (%)			
		Cumeno	DIPB	NPB	Otros
15	99,39	87,61	11,86	0,04	0,49
120	99,88	88,29	11,12	0,03	0,56
195	99,14	87,81	11,29	0,03	0,87
270	99,30	87,76	11,40	0,04	0,80

En este ejemplo se puede observar valores muy bajos de NPB y diisopropilbenceno (DIPB), menores que los obtenidos con una zeolita Beta de la misma relación Si/Al trabajando en las mismas condiciones de reacción.

Ejemplo 4

El presente ejemplo muestra la influencia de la velocidad espacial (WHSV) (12 h⁻¹) sobre la conversión y selectividad para la alquilación de benceno con propileno utilizando el mismo catalizador que en el ejemplo 3, siendo el resto de las condiciones de reacción las mismas que en el ejemplo 3.

Los resultados de conversión con el tiempo de reacción se presentan en la Tabla 4.

50 TABLA 4

Conversión y selectividad en la alquilación de benceno con propileno a 125°C, B/P = 3,4 mol/mol, WHSV prop = 12 h⁻¹, P = 3,5 MPa, relación Si/Al = 25

Tiempo de reacción (min)	Conversión (%)	Selectividad referida a propileno (%)			
		Cumeno	DIPB	NPB	Otros
90	99,16	81,65	16,47	0,02	0,32
225	98,70	86,96	12,16	0,02	0,86
345	98,20	85,42	13,70	0,03	0,84

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar cumeno, que comprende llevar a cabo una reacción de alquilación de benceno con propileno en presencia de un catalizador que es un material cristalino poroso con una composición química expresada en su forma calcinada como:



en la que

(n + m) es al menos 5,

X es un elemento trivalente,

Z es Ge,

Y es al menos un elemento tetravalente distinto a Ge, y la relación n/m es de al menos 1,

teniendo dicho material, en su forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X cuyos picos de difracción más característicos son:

d(±0,3 Å)	Intensidad Relativa
13,64	mf
7,87	mf
4,82	d
4,55	m
4,11	m
3,41	m

donde d representa espaciados interplanares en Ångstrom y la intensidad relativa de las líneas está calculada como un porcentaje respecto del pico más intenso, siendo

mf una intensidad relativa muy fuerte de 80-100,

m una intensidad relativa media de 40-60, y

d una intensidad débil de 20-40.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción de alquilación se lleva a cabo a una temperatura de reacción entre 60 y 350°C, la presión está comprendida entre 1,4 y 7,0 MPa, la velocidad espacial (WHSV) de reactivos está comprendida entre 0,2 y 10 horas⁻¹, y la relación molar compuesto aromático/agente alquilante está comprendida entre 2 y 20.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el material cristalino poroso es sometido a un intercambio de cationes seleccionados entre H⁺, cationes de tierras raras, cationes de metales de los grupos VIII, IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, y VIIB de la tabla periódica de los elementos.