



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 106**

51 Int. Cl.:
C07C 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07863626 .3**

96 Fecha de presentación : **29.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2077984**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.07.2009**

54 Título: **Procesos para producción de alquilbencenos sobre catalizador sólido ácido a relaciones bajas de benceno a olefina y que producen una baja proporción de colas pesadas.**

30 Prioridad: **30.10.2006 US 863435 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.07.2011

73 Titular/es: **UOP L.L.C.**
25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017
Des Plaines, Illinois 60017-5017, US

72 Inventor/es: **Riley, Mark G.;**
Jan, Deng-Yang y
Sohn, Stephen W.

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Procesos para producción de alquilbencenos sobre catalizador sólido ácido a relaciones bajas de benceno a olefina y que producen una baja proporción de colas pesadas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 5 Esta invención concierne a procesos para alquilación de benceno con monoolefinas acíclicas a relaciones bajas de benceno a olefina que proporcionan alquilbencenos con baja producción de colas pesadas por utilización de catalizadores sólidos de actividad alta que contienen tamiz molecular FAU de cristallitos pequeños. Esta invención se refiere también a catalizadores que contienen FAU ácido de cristales pequeños, y al menos otro componente ácido catalítico.
- 10 La alquilación de benceno con olefinas es un proceso utilizado en gran escala, especialmente para la producción de alquilbencenos. Los alquilbencenos que tienen grupos alquilo de 8 a 14 átomos de carbono por grupo alquilo, por ejemplo, se sulfonan comúnmente para fabricar tensioactivos. Las condiciones de alquilación comprenden la presencia de catalizador de alquilación homogéneo o heterogéneo tal como cloruro de aluminio, fluoruro de hidrógeno, o catalizadores zeolíticos y temperatura elevada.
- 15 Los catalizadores no son selectivos y pueden tener lugar otras reacciones de las olefinas para producir colas pesadas, es decir dímeros, compuestos de dialquilarilo y compuestos diarílicos. Asimismo, puede tener lugar isomerización del esqueleto de la olefina, dando como resultado una pérdida de selectividad para el alquilbenceno buscado. La formación de compuestos dialquilarílicos es particularmente problemática dado que la reacción se aproxima a la conversión completa de la olefina y la concentración del alquilbenceno ha aumentado así con ello haciendo mayor la probabilidad de que una molécula de olefina pueda reaccionar con una molécula de alquilbenceno en lugar de con benceno. De acuerdo con ello, los procesos típicos utilizan un gran exceso de benceno para reducir la relación molar del alquilbenceno buscado a la olefina en el reactor. Para procesos homogéneos catalizados con fluoruro de hidrógeno, la relación de benceno a olefina está comprendida por regla general en el intervalo de 6:1 a 8:1. Los catalizadores sólidos son propensos a generar más colas pesadas. Por tanto, para estos catalizadores sólidos la relación molar de benceno a olefina es típicamente mayor que 15:1, a menudo en exceso de 20:1 y a veces tanto como 30:1.
- 25 El sistema de refino para la producción de alquilbenceno se resume en Peter R. Pujado, Linear Alkylbenzene (LAB) Manufacture, Handbook of Petroleum Refining Processes, editado por Robert A. Meyers, segunda edición, McGraw-Hill, Nueva York, NY, EE.UU. (1996), pp 1.53 a 1.66, especialmente las páginas 1.56 a 1.60. Especialmente para procesos comerciales de alquilación en gran escala tales como los utilizados para la producción de alquilbencenos lineales, los costes de capital y operación pueden ser muy importantes, y el calor del rehervidor requerido para recuperar benceno del alquilbenceno es una porción significativa de la energía requerida en el sistema de refino. Así, a medida que aumenta la relación de benceno a olefina, se incurre también en costes de proceso adicionales importantes en la recuperación y el reciclo del benceno sin reaccionar en el producto de alquilación.
- 30 Aunque el uso de fluoruro de hidrógeno como el catalizador de alquilación está siendo utilizado en procesos comerciales para relaciones menores de benceno a olefina, el uso y la manipulación de fluoruro de hidrógeno implica problemas operativos debido a su toxicidad, corrosividad y densidades de evacuación de residuos. Se han desarrollado procesos catalíticos sólidos que obvian la necesidad de utilización de fluoruro de hidrógeno. Sin embargo, las altas relaciones de benceno a olefina requeridas para minimizar las colas pesadas hacen que estos catalizadores sólidos hayan perdido atractivo para readaptar una unidad de producción utilizando catalizador de fluoruro de hidrógeno. Además, la reducción de la relación de benceno a olefina sin aumentar la cantidad de colas pesadas producida haría más atractivos los procesos de catalizador sólido ácido para instalaciones nuevas en comparación con los procesos de fluoruro de hidrógeno. De acuerdo con ello, se buscan procesos con catalizador sólido para mejorar adicionalmente su atractivo por reducción de los costes de energía y mejora de la selectividad de conversión proporcionando todavía al mismo tiempo un alquilbenceno de calidad aceptable para uso aguas abajo tal como la sulfonación para fabricar tensioactivos.
- 35 US 3.641.177 describe el uso de zeolitas Y en forma hidrógeno estabilizadas con vapor y zeolitas Y de tierras raras en forma hidrógeno que contienen menos de 1% de Na para catalizar la reacción de benceno con olefinas.
- 40 US 4.876.408 describe el uso de zeolita Y intercambiada con amonio y estabilizada con vapor para monoalquilación selectiva de aromáticos con olefinas, especialmente etileno y propileno.
- 45 US 4.570.027 describe el uso de zeolita de baja cristalinidad y parcialmente colapsada para producción de hidrocarburos alquil-aromáticos. La zeolita preferida es zeolita Y. Los propietarios de la patente afirman que el proceso tiene un alto grado de Selectividad para el producto monoalquilado.
- 50 US 6.977.319 B2 describe procesos para fabricación de aromáticos alquilados utilizando composiciones catalíticas que comprenden zeolita Y y zeolita mordenita que tienen una estructura de macroporos controlada.

La Publicación de la Solicitud US 2003/0147805A1 describe procesos para fabricación de zeolita nanocristalina de base inorgánica tal como zeolita Y. Se afirma que la zeolita Y es útil en numerosos procesos de conversión de hidrocarburos que incluyen la preparación de alquilbencenos lineales.

La Publicación de la Solicitud US 2004/0162454A1 describe procesos de conversión de hidrocarburos que utilizan zeolita Y nanocristalina.

La Publicación de la Solicitud US 2005/0010072A1 describe un proceso de alquilación que utiliza al menos dos catalizadores en al menos dos zonas de reacción distintas. Un proceso preferido utiliza zeolita Y en una zona de reacción y mordenita en la otra zona.

La Publicación de la Solicitud US 2006/0142624A1 describe catalizadores de zeolita Y que tienen estructuras controladas en macroporos para alquilación.

Gong, et al., en Catalytic Performance of Nanometer MCM-49 Zeolite for Alkylation Reaction of Benzene with 1-Dodecene, Chinese Journal of Catalysis, Vol. 25, No. 10, 809-813, octubre 2004, se refieren a la actividad incrementada con selectividad alta para 2- y 3-fenilalcanos utilizando MCM-49 que tiene un diámetro de 300 a 500 nanómetros y un espesor de 20 a 25 nanómetros.

SUMARIO DE LA INVENCION

Por esta invención se proporcionan procesos para la alquilación de compuestos aromáticos con mono-olefinas acíclicas, especialmente benceno con olefinas de 8 a 16 carbonos por molécula, para producir fenilalcanos, procesos que proporcionan un producto que tiene un contenido deseable de 2-fenilo. En los aspectos preferidos de esta invención, puede utilizarse una baja relación molar de aromático a monoolefina sin producción excesiva de colas pesadas, mejorando con ello el atractivo económico de un proceso de alquilación con catalizador sólido. Los procesos de esta invención utilizan catalizadores de alquilación que comprenden una cantidad catalíticamente eficaz de tamiz molecular FAU ácido de cristales pequeños.

En su aspecto general, los procesos para producción de compuestos alquilaromáticos comprenden poner en contacto al menos un compuesto aromático y al menos una mono-olefina acíclica en una relación molar de compuesto aromático a mono-olefina inferior a 15:1, preferiblemente entre 4:1 y 12:1, y muy preferiblemente entre 5:1 y 10:1, con catalizador sólido en condiciones de alquilación que comprenden la presencia de un catalizador que contiene tamiz molecular FAU ácido de cristales pequeños para proporcionar un producto de alquilación que comprende compuesto alquilaromático en el que la selectividad para alquilaromático monoalquilado es al menos 92, preferiblemente al menos 93, porcentaje en peso. El tamiz molecular FAU de cristales pequeños tiene una dimensión mayor de cristal inferior a 500, preferiblemente inferior a 300, por ejemplo de 50 a 300 nanómetros. Preferiblemente, las condiciones de alquilación no dan como resultado una isomerización apreciable del esqueleto.

El término "Selectividad para el alquilaromático mono-alquilado" es el porcentaje en peso de compuesto alquilaromático monoalquilado a compuesto alquilaromático total di- y polialquilado, compuesto diarilalquílico y dímero olefínico en el producto de alquilación (con exclusión de los compuestos de peso molecular inferior que el compuesto aromático monoalquilado de la olefina) y se refiere por tanto a la producción de colas pesadas.

En otro aspecto general, esta invención se refiere a catalizadores que comprenden una cantidad catalíticamente eficaz de tamiz molecular FAU ácido de cristales pequeños, que tiene una dimensión mayor del cristal menor que 500 nanómetros y una cantidad catalíticamente eficaz de componente catalítico sólido ácido distinto del tamiz molecular FAU. Preferiblemente, el componente catalítico sólido ácido comprende al menos un tamiz molecular. Los catalizadores de esta invención son particularmente útiles para la alquilación de compuestos aromáticos con monoolefinas acíclicas de 6 a 40, muy frecuentemente, 8 a 16, átomos de carbono por molécula. Para tales usos, a menudo la relación de tamiz molecular FAU a componente catalítico sólido ácido se selecciona de modo que proporcione un contenido buscado de 2-fenilo en el producto alquilado.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La Alimentación y los Productos

El compuesto alifático que contiene olefina y el compuesto aromático se utilizan para el proceso de alquilación. La selección de la olefina y los compuestos aromáticos depende del producto de alquilación buscado.

El compuesto alifático que contiene olefina es preferiblemente de 6 a 40, a menudo 8 a 28, y para aplicaciones detergentes, 9 a 16, átomos de carbono por molécula. El compuesto alifático que contiene olefina es un compuesto mono-olefínico acíclico. El posicionamiento del enlace olefínico en la molécula no es crítico, dado que se ha encontrado que la mayoría de los catalizadores de alquilación promueven migración del enlace olefínico. Sin embargo, la ramificación de la cadena hidrocarbonada principal es a menudo más importante, dado que la configuración estructural del grupo alquilo en el producto arilalcano puede afectar a la eficiencia, especialmente en aplicaciones tensioactivas y en lo que respecta a propiedades de biodegradación. Por ejemplo, en los casos en que se sulfonan arilalcanos para producir tensioactivos, una ramificación excesiva puede afectar desfavorablemente a la biodegradabilidad del tensioactivo. Por

otra parte, puede ser deseable cierta ramificación tal como los alquilbencenos modificados ligeramente ramificados como se describen en US 6.187.981B1. La olefina puede carecer de ramificaciones o estar ligeramente ramificada lo que, como se utiliza en esta memoria, se refiere a una olefina que tiene tres o cuatro átomos de carbono primarios y para la cual ninguno de los átomos de carbono restantes son átomos de carbono cuaternarios. Un átomo de carbono primario es un átomo de carbono que, aunque quizás vaya unido también a otros átomos aparte de carbono, está unido a solo un átomo de carbono. Un átomo de carbono cuaternario es un átomo de carbono que está unido a otros cuatro átomos de carbono. Aunque ramificados, estos alquilbencenos se han caracterizado por su contenido de 2-fenilo, véase por ejemplo, US 6.589.927B1.

El compuesto alifático que contiene olefina es usualmente una mixtura de dos o más olefinas. Para procesos comerciales, las alimentaciones pueden incluir asimismo otros componentes. Estos otros componentes pueden comprender parafinas de 6 a 40, a menudo 8 a 28, y para aplicaciones detergentes, 9 a 16, átomos de carbono por molécula. Por ejemplo, la olefina puede obtenerse por la deshidrogenación de una alimentación parafínica. Véase, por ejemplo, US 6.670.516B1. Generalmente, para la alimentación que contiene olefina, la alimentación comprende al menos 10% molar de olefina.

La fuente de la alimentación parafínica no es crítica, aunque ciertas fuentes de alimentaciones parafínicas darán probablemente como resultado que estén presentes impurezas. Convencionalmente, las fracciones de queroseno producidas en las refinerías de petróleo sea por fraccionamiento del petróleo crudo o por procesos de conversión para ellos forman precursores de mixturas de alimentación adecuados. Las fracciones recuperadas del petróleo crudo por fraccionamiento requieren típicamente hidrotratamiento para eliminación de azufre y/o nitrógeno antes de ser alimentadas al proceso de la presente invención. El intervalo de punto de ebullición de la fracción queroseno puede ajustarse por prefraccionamiento a fin de ajustar el intervalo de número de carbonos de las parafinas. En un caso extremo, el intervalo de punto de ebullición puede estar limitado de tal modo que únicamente predominen parafinas de un solo número de carbonos. Las fracciones de queroseno contienen un número muy grande de hidrocarburos diferentes y la mixtura de alimentación al presente proceso puede contener por tanto 200 o más compuestos diferentes.

La alimentación parafínica puede derivarse al menos en parte de reacciones de oligomerización o alquilación. Dichos métodos de preparación de las mixturas de alimentación son inherentemente imprecisos y producen una mixtura de compuestos. Las mixturas de alimentación al proceso pueden contener cantidades de parafinas que tienen ramificaciones múltiples y parafinas que tienen átomos de carbono múltiples en las ramificaciones, cicloparafinas, cicloparafinas ramificadas, u otros compuestos que tienen puntos de ebullición relativamente próximos al compuesto isómero deseado. Las mixturas de alimentación al proceso de esta invención pueden contener también hidrocarburos aromáticos.

Otra fuente de parafinas procede del condensado de los pozos de gas. Usualmente están disponibles cantidades insuficientes de dicho condensado para ser la fuente exclusiva de la alimentación parafínica. Sin embargo, su uso para complementar otras alimentaciones parafínicas puede ser deseable. Típicamente, estos condensados contienen compuestos de azufre, lo que ha restringido su uso en el pasado. Dado que esta invención permite el uso de alimentaciones que contienen azufre, estos condensados pueden utilizarse para suministrar parafinas para alquilación.

Pueden producirse también parafinas a partir de gas de síntesis (Syngas), hidrógeno y monóxido de carbono. A este proceso se hace referencia generalmente como el proceso Fischer-Tropsch. El Syngas puede producirse a partir de diversas materias primas que incluyen gas natural y carbón, haciendo así del mismo una fuente atractiva de alimentación parafínica donde no están disponibles destilados de petróleo. El proceso Fischer-Tropsch es un proceso catalítico conducido a temperatura y presión elevadas. La reacción es sensible a la temperatura, y el control de la temperatura es esencial para conseguir un producto hidrocarbonado deseado. Los productos del proceso Fischer-Tropsch incluyen no sólo parafinas, sino también monoolefinas, diolefinas, aromáticos y compuestos oxigenados tales como alcoholes, éteres, aldehídos y cetonas, y por tanto se tratan normalmente para eliminar los compuestos oxigenados.

La alimentación que contiene olefina debe estar suficientemente exenta de impurezas que puedan afectar de modo excesivamente desfavorable a la vida del catalizador de alquilación.

La alimentación que contiene aromáticos al presente proceso comprende un aromático o un compuesto fenílico, que es benceno cuando el proceso es alquilación para detergentes. En un caso más general, el compuesto aromático o fenílico de la alimentación aromática puede ser un derivado alquilado o derivados sustituidos de otro modo o de un peso molecular mayor que el del benceno, con inclusión de tolueno, etilbenceno, xileno, fenol, naftaleno, etc, pero el producto de dicha alquilación puede no ser tan adecuado como precursor de detergentes como los bencenos alquilados.

Los catalizadores:

De acuerdo con los aspectos generales de los procesos de esta invención, el compuesto aromático y la monoolefina se ponen en contacto con un catalizador que comprende tamiz molecular FAU ácido de cristales pequeños. El tamiz molecular FAU tiene una dimensión máxima de cristal inferior a 500, preferiblemente inferior a 300, por ejemplo, de 50 a 300 nanómetros. El tamaño del cristal se mide visualmente por medio del microscopio electrónico de barrido (SEM). Debe entenderse que los tamaños de los cristales pueden variar dentro de una muestra y por consiguiente un catalizador comprendido dentro del alcance de esta invención puede contener algunos cristales de tamaño mayor o más pequeño. En general, menos de 5% en peso de los cristales de FAU en un catalizador serán mayores que 500 nanómetros

en su dimensión mayor. El FAU y otros tipos de entramado zeolítico se describen en Ch. Baerlocher, W.M. Meier y D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", 5ª edición, Elsevier: Amsterdam, 2001.

Preferiblemente, el tamiz molecular FAU ácido tiene una acidez de al menos 0,10, preferiblemente al menos 0,12, y a veces al menos 0,2 milimoles de amoníaco por gramo de tamiz molecular FAU seco como se determina por desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de amoníaco). El proceso TPD de amoníaco se realiza a la presión ambiente e implica inicialmente el calentamiento de una muestra (aproximadamente 250 miligramos) de tamiz molecular FAU a una tasa de 5°C por minuto hasta una temperatura de 550°C en presencia de una atmósfera de helio con 20% en volumen de oxígeno (caudal de 100 mililitros por minuto). Después de una retención de una hora, se utiliza helio para purgar el sistema (15 minutos) y la muestra se enfría a 150°C. La muestra se satura luego con pulsos de amoníaco en helio a 40 mililitros por minuto. La cantidad total de amoníaco utilizada se encuentra en un gran exceso respecto a la cantidad requerida para saturar todos los sitios ácidos en la muestra. La muestra se purga con helio (40 mililitros por minuto) durante 8 horas a fin de eliminar el amoníaco fisisorbido. Continuando la purga con helio, se aumenta la temperatura a una tasa de 10°C por minuto hasta una temperatura final de 600°C. La cantidad de amoníaco desorbida se monitoriza utilizando un detector de conductividad térmica calibrado. La cantidad de amoníaco total se halla por integración. Dividiendo la cantidad total de amoníaco por el peso seco de la muestra se obtiene la acidez expresada como milimoles de amoníaco por gramo de muestra seca. El peso seco del tamiz molecular puede determinarse por calentamiento del tamiz molecular en corriente de nitrógeno a 500°C durante 2 horas.

Los tamices moleculares FAU preferidos incluyen zeolita Y, zeolita Y desaluminada y zeolita X, con inclusión de zeolitas Y y X intercambiadas con tierras raras, que tienen una relación molar de sílice a alúmina en el entramado comprendida entre 2:1 y 70:1, preferiblemente 5:1 a 30:1. El tamiz molecular FAU se encuentra a menudo en forma hidrógeno.

El tamiz molecular FAU puede sintetizarse de cualquier manera conveniente. Véase, por ejemplo, la Publicación de la Solicitud US 2003/0147805A1 y la Publicación de la Solicitud US 2004/0162454A1. El tamiz molecular FAU puede tratarse de cualquier manera adecuada por ejemplo por tratamiento con vapor o tratamiento ácido, aunque en los aspectos generales de esta invención, no es esencial dicho tratamiento.

El catalizador puede contener otros tamices moleculares o catalizadores de alquilación a fin de proporcionar un producto que tenga un contenido buscado de 2-fenilo. En los casos en que el compuesto alquil aromático es un alquilbenceno, uno de sus usos primarios es para fabricación de tensioactivos. Los alquilbencenos, a fin de ser deseables para fabricación de tensioactivos sulfonados tienen que ser capaces de proporcionar un producto sulfonado de claridad, biodegradabilidad y eficacia adecuadas. Con respecto a la eficacia, se desean alquilbencenos que tengan contenidos más altos de 2-fenilo, dado que éstos tienden, cuando se sulfonan, a proporcionar tensioactivos que tienen solubilidad y detergencia mejores. Así, son particularmente deseados alquilbencenos que tengan un contenido de isómero 2-fenilo comprendido en el intervalo de 18 a 40% en peso. El tamiz molecular FAU tiende a proporcionar un alquilbenceno que tiene un contenido de 2-fenilo 18 a 26% en peso. La solicitud de patente también en tramitación (Expediente de Agente 110222), presentada en la misma fecha de esta memoria, describe el uso de tamiz molecular UZM-8 como cocatalizador con tamiz molecular FAU para proporcionar un producto alquilbenceno que tiene un contenido de 2-fenilo comprendido entre 25 y 40% en peso (basado en fenilalcano total), preferiblemente, entre 26 y 36% en peso. El tamiz molecular UZM-8 se describe en US 6.756.030B1. Ventajosamente, con UZM-8, el contenido de 2-fenilo se mantiene relativamente constante entre las regeneraciones del catalizador y durante toda la vida del catalizador. Además, UZM-8 proporciona típicamente una producción baja de colas pesadas. Otros componentes catalíticos que pueden encontrar aplicación en proporcionar un catalizador con zeolita Y de cristal pequeño incluyen uno o más de los tamices moleculares siguientes:

ZSM-4, ZSM-12, ZSM-20, ZSM-38, MCM-22, MCM-36, MCM-49, beta, tamices moleculares del tipo de entramado de la zeolita MOR, tamices moleculares del tipo de entramado de la zeolita OFF, y tamices moleculares del tipo del entramado de la zeolita LTL. Estos tamices moleculares tienen preferiblemente una dimensión de cristal que tiene un tamaño máximo inferior a 500, preferiblemente inferior a 300, por ejemplo, de 50 a 300 nanómetros. Otra clase de componentes catalíticos ácidos sólidos son óxidos refractarios acidificados tales como alúmina, óxido de galio, óxido de boro, óxido de molibdeno, itierbia, titania, óxido de cromo, sílice, óxido de circonio, y análogos clorurados, fluorurados o sulfatados, y combinaciones de los mismos. Pueden encontrar utilidad también arcillas y catalizadores amorfos. Una exposición adicional de catalizadores de alquilación puede encontrarse en US 5,196,574; 6,315,964B1 and 6,617,481B1. La cantidad de tamiz molecular adicional se selecciona generalmente para proporcionar el contenido de 2-fenilo buscado.

El catalizador contiene una cantidad catalíticamente eficaz de tamiz molecular. El catalizador puede contener material aglomerante o matriz adecuado tal como óxidos inorgánicos y otros materiales adecuados. La proporción relativa de tamiz molecular en el catalizador puede comprender desde 10 a 99% en peso, siendo preferido 20 a 90% en peso.

Un aglomerante refractario o matriz se utiliza típicamente para facilitar la fabricación del catalizador, proporcionar resistencia y reducir los costes de fabricación. El aglomerante debe tener una composición uniforme y ser relativamente refractario a las condiciones utilizadas en el proceso. Aglomerantes adecuados incluyen óxidos inorgánicos tales como uno o más de alúmina, magnesia, óxido de circonio, óxido de cromo, óxido de titanio, óxido de boro y sílice. El catalizador puede contener también, sin limitar con ello la composición, uno o más de (1) otros óxidos inorgánicos con inclusión,

pero sin carácter limitante, de óxido de berilio, óxido de germanio, óxido de vanadio, óxido de estaño, óxido de cinc, óxido de hierro y óxido de cobalto; (2) tamices moleculares no zeolíticos, tales como los aluminofosfatos de US 4.310.440, los silicoaluminofosfatos de US 4.440.871 y ELAPSOs de US 4.793.984; y (3) espinelas tales como MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , y otros compuestos similares que tienen la fórmula $\text{MO-Al}_2\text{O}_3$ donde M es un metal que tiene una valencia de 2; componentes que pueden añadirse a la composición en cualquier momento adecuado.

El catalizador puede prepararse de cualquier manera adecuada. Un método para preparación implica combinar el aglomerante y el tamiz molecular en un hidrosol y gelificar luego la mixtura. Un método de gelificación implica combinar un agente gelificante con la mixtura y dispersar luego la mixtura combinada resultante en un baño de aceite o torre que se ha calentado a temperaturas elevadas de tal modo que tiene lugar la gelificación con la formación de partículas esféricas. Los agentes gelificantes que pueden utilizarse en este proceso son hexametileno-tetraamina, urea o mixturas de las mismas. Los agentes gelificantes liberan amoníaco a las temperaturas elevadas, lo cual ajusta o convierte las esferas de hidrosol en esferas de hidrogel. Las esferas se retiran luego continuamente del baño de aceite y se someten típicamente a tratamientos específicos de envejecimiento y secado en aceite y en solución amoniacal para mejorar ulteriormente sus características físicas. Las partículas envejecidas y gelificadas resultantes se lavan y secan luego a una temperatura relativamente baja de 100° a 150°C, y se someten a un procedimiento de calcinación a una temperatura de 450° a 700°C durante un periodo de 1 a 20 horas.

La mixtura combinada se dispersa preferiblemente en el baño de aceite en forma de gotitas desde una tobera, orificio o disco rotativo. Alternativamente, las partículas pueden formarse mediante pulverización-secado de la mixtura a una temperatura de 425° a 760°C. En cualquier caso, las condiciones el equipo deben seleccionarse para obtener partículas esféricas pequeñas; las partículas deben tener preferiblemente un diámetro medio inferior a 5,0 milímetros, más preferiblemente de 0,2 a 3 milímetros, y óptimamente de 0,3 a 2 milímetros.

Alternativamente, el catalizador puede ser un extrudato. Son posibles una multitud de formas de extrudato diferentes, con inclusión, pero sin carácter limitante, de cilindros, hoja de trébol, mancuerna y polilobulados simétricos y asimétricos. Diámetros típicos de los extrudatos son 1,6 mm (1/16 pulgadas) y 3,2 mm (1/8 pulgadas). Los extrudatos pueden conformarse ulteriormente en cualquier forma deseada, tal como esferas, por cualquier medio conocido en la técnica.

El catalizador de la presente invención puede contener un componente halógeno, v.g., 0,1 a 4% en peso de halógeno. Un halógeno adecuado es, por ejemplo, flúor. Frecuentemente, el catalizador no necesita contener ningún halógeno añadido distinto del asociado con otros componentes del catalizador a fin de proporcionar la actividad de alquilación buscada.

La composición catalítica se somete óptimamente a tratamiento con vapor para modificar su actividad ácida. El tratamiento con vapor puede efectuarse en cualquier etapa del tratamiento de la zeolita. Alternativa o adicionalmente al tratamiento con vapor, la composición puede lavarse con uno o más de una solución de nitrato de amonio, un ácido mineral tal como cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico o ácido nítrico; y/o agua.

Si se desea, la composición catalítica se seca usualmente y se calcina luego, v.g., a una temperatura de 400°C a 600°C en una atmósfera de aire durante un periodo de 0,1 a 10 horas.

Los procesos:

La mono-olefina acíclica se hace reaccionar con el compuesto aromático para producir arilalcano, o fenilalcano. Preferiblemente, el compuesto aromático se alquila con una sola mono-olefina.

Con respecto al proceso de alquilación global, usualmente el compuesto aromático está presente en un exceso estequiométrico referido a la mono-olefina, v.g., de 2,5:1 hasta 15:1 y normalmente de 4:1 a 12:1, sobre una base molar. Los procesos de esta invención son particularmente atractivos en el sentido de que puede conseguirse una baja producción de colas pesadas incluso para relaciones molares más bajas de compuesto aromático a olefina. En los aspectos preferidos de los procesos de esta invención, la relación molar de compuesto aromático a olefina está comprendida entre 5:1 y 10:1 o 5:1 a 8:1. Las colas pesadas, incluso a estas bajas relaciones, pueden ser a menudo menos de 6% en peso del producto fenilalcano.

El compuesto aromático o fenílico y la olefina se hacen reaccionar en condiciones de alquilación en presencia del catalizador. Estas condiciones de alquilación para ambos catalizadores incluyen generalmente una temperatura dentro del intervalo comprendido entre 80°C y 200°C, en la mayoría de los casos a una temperatura que no excede de 175°C. En los casos en que se utilizan zonas de reacción diferentes, cada zona de reacción puede encontrarse en condiciones de alquilación diferentes dentro de estos intervalos o, preferiblemente, las zonas de reacción se encuentran en condiciones comunes de temperatura y presión para facilidad de operación. Los beneficios de esta invención pueden conseguirse todavía utilizando condiciones comunes de temperatura y presión. Análogamente, las zonas de reacción pueden proporcionar la misma o diferentes velocidades espaciales.

Dado que la alquilación se conduce típicamente en fase al menos parcialmente líquida, y preferiblemente en fase totalmente líquida o en condiciones supercríticas, las presiones tienen que ser suficientes para mantener las sustancias reaccionantes en la fase líquida. La presión requerida depende necesariamente de la olefina, el compuesto arílico, y la temperatura, pero normalmente está comprendida en el intervalo de 1300 a 7000 kPa (manométricos), y muy usualmente entre 2000 y 3500 kPa (manométricos). Preferiblemente, las condiciones de alquilación no dan sustancialmente como resultado una isomerización del esqueleto de la olefina. Por ejemplo, menos de 15% molar, y preferiblemente menos de 10% molar, de la olefina, la cadena alquílica alifática, y cualquier compuesto intermedio de la reacción sufre isomerización del esqueleto.

La alquilación del compuesto aromático por las olefinas se conduce de manera continua. Para los propósitos de esta invención, un lecho catalítico se conoce como una zona de reacción, tanto si se encuentra en la misma vasija o en una vasija separada de otro lecho. El número de zonas de reacciones es preferiblemente al menos dos, y a menudo es tres o más. En los procesos de esta invención pueden utilizarse tres o cuatro zonas de reacción para una combinación ventajosa de eficiencia y evitación de costes de capital. La solicitud de patente también en tramitación (Expediente de Agente No. 110072), presentada en la misma fecha de la presente invención, describe un sistema de reactores de alquilación de lechos múltiples con refrigeración entre lechos para proporcionar un producto alquilbenceno que tiene una linealidad mejorada.

El catalizador puede utilizarse como lecho compactado o lecho fluidizado. La alimentación a la zona de reacción puede hacerse pasar en flujo ascendente o ascendente, o incluso horizontalmente como en un reactor de lecho radial. En una variante deseable, la alimentación que contiene olefina puede alimentarse en varios puntos discretos dentro de la zona de reacción, y en cada zona la relación molar de compuesto aromático a olefina puede ser mayor que 50:1. La mixtura de alimentación total, es decir, compuesto aromático más la corriente que contiene olefina, se hace pasar a menudo a través del lecho compactado a una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) entre 0,3 y 6 h⁻¹ dependiendo, v.g., de la temperatura de alquilación y la actividad del catalizador. En los casos en que se utiliza más de un lecho catalítico en serie, la LHSV global se determina a partir de las LHSV's de cada uno de los lechos. El recíproco de la LHSV global es la suma de los recíprocos de la LHSV de cada uno de los lechos en la serie.

Después del paso del compuesto aromático y la olefina a través de la zona de reacción, el efluente se recoge y se separa en fracción de compuesto aromático sin reaccionar, que se recicla al extremo de la alimentación de la zona de reacción, y arilalcanos. En los casos en que la olefina se obtiene por la deshidrogenación de una alimentación parafínica, cualesquiera parafinas contenidas en el efluente de la zona de reacción se separan usualmente en una fracción parafínica, que pueden reciclarse a la unidad de deshidrogenación. Dado que la reacción llega usualmente hasta al menos 98% de conversión basada en la olefina, se recicla poca olefina sin reaccionar con la parafina.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1 (comparativo):

El catalizador A se compone de 80% de zeolita Y que se ha intercambiado con amonio, desaluminado con vapor, intercambiado con amonio, desaluminado con vapor y finalmente extraída con ácido para eliminar la alúmina exterior al entramado. Estas técnicas son bien conocidas y zeolitas Y producidas utilizando dichas técnicas están disponibles comercialmente de varias compañías. La zeolita Y tiene una relación molar de silicio a aluminio de aproximadamente 7, un tamaño de celdilla unitaria (UCS) de 24,29 angstroms, y un tamaño de cristal de aproximadamente 1,5 micrómetros. La zeolita se combina con alúmina y se extrude en cilindros de 1,6 mm (1/16 pulgadas) de diámetros utilizando técnicas ordinarias, y se calcina finalmente a 600°C.

El catalizador A se evalúa en un reactor de flujo en tapones a una relación molar de benceno a olefina de 30:1 en las condiciones siguientes: temperatura de entrada de 130°C y LHSV de 3,75 h⁻¹.

Las olefinas proceden de una planta comercial. La corriente que contiene olefina contiene aproximadamente 12% en peso de olefinas estando constituido el resto en su mayor parte por n-parafinas.

Los productos de la alquilación se analizan por cromatografía de gases (GC) para determinar la distribución de los productos y por índice de bromo para determinar la cantidad de olefina sin reaccionar. La conversión de la olefina es mayor que 99,5% y la distribución de productos se da en la Tabla 1. Los productos de alquilación de mayor peso molecular son sustancialmente dialquilbenceno y por tanto las colas pesadas se consignan en la Tabla 1 como dialquilbenceno.

TABLA 1

Monoalquilbenceno lineal	89% en peso
Monoalquilbenceno no lineal	8% en peso
Monoalquilato total	97% en peso
Dialquilbenceno	3% en peso
2-fenil LAB/monoalquilbenceno total	22% en peso

El catalizador A se evalúa en un reactor de flujo en tapones a una relación molar de benceno a olefina de 10:1 con una temperatura de entrada de 130°C, y a una LHSV de 2,2 h⁻¹, utilizando una alimentación similar.

La conversión de la olefina es mayor que 99,5% y la distribución de productos se da en la Tabla 2:

TABLA 2

Monoalquilbenceno lineal	84% en peso
Monoalquilbenceno no lineal	8% en peso
Monoalquilato total	92% en peso
Dialquilbenceno	8% en peso
2-fenil LAB/monoalquilbenceno total	21% en peso

5

Como puede verse por lo anterior, una reducción en la relación de benceno a olefina da como resultado un valor de la producción de dialquilbencenos superior al doble.

EJEMPLO 2

10

El catalizador B se compone de 80% de zeolita Y que tiene una relación molar de silicio a aluminio comprendida entre 7:1 y un tamaño de cristal de aproximadamente 300 nanómetros en la dimensión mayor. La zeolita Y se combina con alúmina y se extrude en cilindros de 1,6 mm (1/16 pulgadas) de diámetro utilizando técnicas ordinarias y se calcina luego a 600°C.

15

El catalizador B se evalúa respecto a eficiencia de alquilación utilizando una alimentación similar a la utilizada en el Ejemplo 1. La conversión de la olefina es mayor que 99,5% y las distribuciones de los productos se dan en las Tablas 3-5.

La distribución de los productos para una relación molar de benceno a olefina de 30:1 (comparativa), temperatura de entrada de 90°C, y 3,79 h⁻¹ LHSV se da en la Tabla 3:

TABLA 3

Monoalquilbenceno lineal	90,4% en peso
Monoalquilbenceno no lineal	6,6% en peso
Monoalquilato total	97,0% en peso
Dialquilbenceno	2,2% en peso
Ligeros	0,9% en peso
Selectividad para alquilaromático monoalquilado	97,9% en peso
2-fenil LAB/monoalquilbenceno total	21,4% en peso

20

La distribución de los productos para una relación molar de benceno a olefina de 10:1, temperatura de entrada de 110°C, y LHSV de 2,22 h⁻¹ se da en la Tabla 4:

TABLA 4

Monoalquilbenceno lineal	84,6% en peso
Monoalquilbenceno no lineal	9,3% en peso
Monoalquilato total	93,9% en peso
Dialquilbenceno	4,8% en peso
Ligeros	1,3% en peso
Selectividad para alquilaromático monoalquilado	95,1% en peso
2-fenil LAB/monoalquilbenceno total	21,2% en peso

La distribución de los productos para una relación molar de benceno a olefina de 6:1, temperatura de entrada de 115°C, y LHSV de 1,97 h⁻¹ se da en la Tabla 5:

TABLA 5

Monoalquilbenceno lineal	81,7% en peso
Monoalquilbenceno no lineal	10,3% en peso
Monoalquilato total	92,0% en peso
Dialquilbenceno	6,7% en peso
Ligeros	1,3% en peso
Selectividad para alquilaromático monoalquilado	93,2% en peso
2-fenil LAB/monoalquilbenceno total	21,1% en peso

5

Sorprendentemente, para una relación molar de benceno a olefina 30:1, el beneficio proporcionado por la utilización de tamiz molecular Y de cristales pequeños es menor que para relaciones de benceno a olefina inferiores, como se muestra en la Tabla 6:

TABLA 6

Benceno:olefina, mol/mol	Ej. 1 Y Dialquilbenceno, % en peso	Ej. 2 Y Dialquilbenceno, % en peso	Reducción, % en peso
30:1	3	2,2	27
10:1	8	4,8	40

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un compuesto alquilaromático que comprende poner en contacto al menos un compuesto aromático y al menos una mono-olefina acíclica de 6 a 40 átomos de carbono por molécula en una relación molar de compuesto aromático a mono-olefina inferior a 15:1 con catalizador sólido en condiciones de alquilación que comprenden la presencia de catalizador que contiene tamiz molecular FAU ácido de cristales pequeños, para proporcionar un producto de alquilación que comprende compuesto alquilaromático en el cual la Selectividad para Alquilaromático Monoalquilado es al menos 92% en peso, en donde el tamiz molecular FAU tiene una dimensión mayor del cristal inferior a 500 nanómetros.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación molar de compuesto aromático a mono-olefina es de 4:1 a 12:1.
3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en donde la selectividad para el alquilaromático monoalquilado es al menos 93% en peso.
4. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en donde el tamiz molecular FAU tiene un tamaño de cristal de 50 a 300 nanómetros.
5. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en donde la relación molar de compuesto aromático a mono-olefina está comprendida entre 5:1 y 10:1.
6. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en donde el tamiz molecular FAU es zeolita Y.