



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 378 798**

(21) Número de solicitud: 201031382

(51) Int. Cl.:

B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C07C 5/05 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: **16.09.2010**

(30) Prioridad:
21.09.2009 US 12/563580

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2012**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
18.04.2012

(71) Solicitante/s:
UOP LLC

**25 East Algonquin Road - P.O. Box 5017
Des Plaines IL Illinois 60017-5017, US**

(72) Inventor/es:

**RILEY, Mark Garner y
GLOVER, Bryan Kent**

(74) Agente/Representante:

de Elzaburu Márquez, Alberto

(54) Título: **HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE DIENOS EN LA FABRICACIÓN DE MLAB.**

(57) Resumen:

Se presenta un procedimiento y un catalizador para la hidrogenación selectiva de acetilenos y diolefinas ramificadas para dar olefinas. El procedimiento usa un catalizador que tiene grandes poros, y una cantidad mínima de microporos. El catalizador se diseña para que tenga una mínima resistencia a la difusión a través de grandes poros, y para minimizar la deshidrogenación de las olefinas para dar parafinas.

DESCRIPCIÓN

Hidrogenación selectiva de dienos en la fabricación de MLAB.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 Esta invención se refiere a procedimientos económicamente atractivos, y a un catalizador para la alquilación de un compuesto aromático con compuestos alifáticos mono-olefínicos. En particular, el procedimiento y el catalizador se refieren a la hidrogenación selectiva de dienos y acetilenos en la producción de olefinas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10 La alquilación del benceno produce alquilbencenos que encuentran diversos usos comerciales, por ejemplo los alquilbencenos se pueden sulfonatar para producir detergentes. En el procedimiento de alquilación, se hace reaccionar el benceno con una olefina de la longitud deseada para producir el alquilbenceno buscado. Las condiciones de alquilación comprenden la presencia de catalizadores de alquilación homogéneos y heterogéneos, tales como cloruro de aluminio, fluoruro de hidrógeno, o catalizadores zeolíticos, y una temperatura elevada.

15 Hace más de treinta años, muchos detergentes para lavar la ropa del hogar estaban hechos de alquilbenceno-sulfonatos ramificados (BABS) (del inglés: branched alkylbenzene sulfonates). Los BABS se fabrican a partir de un tipo de alquilbencenos denominados alquilbencenos ramificados (BAB) (del inglés: branched alkylbenzene). Los alquilbencenos (fenil-alcanos) se refieren a la categoría general de compuestos que tienen un grupo alquilo alifático unido a un grupo fenilo.

20 El procedimiento estándar usado por la industria petroquímica para producir BAB consiste en oligomerizar olefinas ligeras, en particular propileno, para dar olefinas ramificadas que tienen 10 a 14 átomos de carbono, y alquilar luego el benceno con las olefinas ramificadas en presencia de un catalizador tal como el HF. La característica común más prominente de los BAB es que, para una gran proporción de los BAB, hay unida a la cadena de alquilo alifático del BAB, por lo general, al menos una ramificación que es un grupo alquilo, y más comúnmente tres o más ramificaciones que son grupos alquilo. Por eso, los BAB tienen un número relativamente grande de átomos de carbono primarios por grupo alquílico alifático.

25 Otra característica típica de los BAB es que el grupo fenilo en el BAB se puede unir a cualquier átomo de carbono no primario de la cadena de alquilo alifático. Excepto para los 1-fenil-alcanos, cuya formación se sabe que esta desfavorecida debido a la relativa inestabilidad del ión carbonio primario, y a no dar relevancia al efecto relativamente menor de las ramificaciones de las parafinas ramificadas, la etapa de oligomerización produce un doble enlace carbono-carbono que está aleatoriamente distribuido a lo largo de la longitud de la cadena de alquenilo alifático, y la etapa de alquilación une casi aleatoriamente el grupo fenilo a un carbono a lo largo de la cadena de alquilo alifático. Por eso, por ejemplo, un BAB que tiene una cadena de alquilo alifático que tenga 10 átomos de carbono se esperará que tenga una distribución aleatoria de 2-, 3-, 4- y 5-fenil-alcanos, y la selectividad hacia el 2-fenil-alcano sería de 25 si la distribución fuera perfectamente aleatoria, pero normalmente está entre el 10 y el 40.

30 Una tercera característica común de los BAB es que uno de los carbonos del grupo alquilo alifático es un carbono cuaternario. El carbono cuaternario puede, o no puede, ser el carbono del grupo alquilo alifático que está unido por un enlace carbono-carbono a un carbono del grupo fenilo. Cuando un átomo de carbono de la cadena lateral alquílica no solo está unido a otros dos carbonos de la cadena lateral alquílica y a un átomo de carbono de una ramificación que es un grupo alquilo, sino que también está unido a un átomo de carbono del grupo fenilo, al alquil-fenil-alcano resultante se le denomina "alquil-fenil-alcano cuaternario" o simplemente un "cuat".

35 40 Se hizo evidente que los detergentes para lavar la ropa del hogar, hechos de BABS, estaban contaminando gradualmente ríos y lagos. La investigación del problema llevó al reconocimiento de que los BABS eran lentos en su biodegradación. La solución del problema condujo a la fabricación de detergentes hechos de alquilbenceno-sulfonatos lineales (LABS) (del inglés: linear alkylbenzene sulfonates), que se descubrió que se biodegradaban más rápidamente que los BABS. Hoy en día, los detergentes hechos de LABS se fabrican por todo el mundo. Los LABS se fabrican a partir de otro tipo de alquilbencenos denominados alquilbencenos lineales (LAB) (del inglés: linear alkylbenzene). Los LAB son fenil-alcanos que comprenden un grupo alquilo alifático y un grupo fenilo y que tienen la fórmula general de un n-fenil-alcano. El LAB no tiene ramificaciones que sean grupos alquilo, y en consecuencia el grupo alquilo alifático lineal tiene dos átomos de carbono primarios. Otra característica de los LAB es que se producen mediante el procedimiento LAB estándar que es aquel en el que el grupo fenilo del LAB está normalmente unido a algún átomo de carbono secundario del grupo alquilo alifático lineal. En los LAB producidos usando un catalizador de HF, es ligeramente más probable que el grupo fenilo se una a un carbono secundario cerca del centro, a diferencia del que está cerca del extremo del grupo alquilo alifático lineal, mientras que en los LAB producidos por el procedimiento Detal™, el 25-35% en moles de los n-fenil-alcanos son 2-fenil-alcanos. Los documentos US 4.301.316 y US 4.301.317 muestran la preparación de LAB. Se ha descubierto también que los LAB ligeramente ramificados, o LAB modificados (MLAB), tienen características biodegradables similares, o mejoradas, a las de los LAB.

El control sobre la producción de los MLAB es importante, y la producción de olefinas no ramificadas, o monometil-, o monoetil-olefinas, pueden mejorar la producción de los MLAB.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un nuevo catalizador para usarlo en la hidrogenación selectiva de diolefinas y acetilenos para dar olefinas. El catalizador es un material de baja densidad que tiene grandes poros. El catalizador comprende un soporte de baja densidad de alúmina gamma o de alúmina theta, y el soporte tiene un volumen de microporos inferior al 10% del volumen total de poro del catalizador. El catalizador tiene además una superficie específica inferior a 150 m²/g. El catalizador incluye un metal activo depositado sobre el soporte en una cantidad entre 50 y 5000 ppm, en peso. El catalizador está diseñado para tener grandes poros, en el que el diámetro mediano de poro sea superior a 1050 Angstroms (105 nm).

En una realización, el soporte es alúmina theta y tiene una densidad inferior a 0,5 g/cm³, y tiene un volumen de poro superior a 1,8 cm³/g. El catalizador es ácido, y la acidez se controla con la adición de un metal alcalino.

Otros objetos, ventajas y aplicaciones de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La producción de alquilbencenos es importante para una cantidad de usos industriales, pero en su mayor parte para la producción de detergentes. La producción de alquilbencenos comprende compuestos aromáticos alquilantes que usan agentes alquilantes olefínicos. Las olefinas se pueden producir a partir de parafinas usando parafinas que están sólo ligeramente ramificadas. La fuente de las parafinas incluye parafinas generadas a partir de procedimientos GTL (gas a líquidos) (del inglés: gas-to-liquids), monometil-parafinas procedentes de los procedimientos Sorbex de separación, y otras fuentes de parafinas ligeramente ramificadas. El uso de estas parafinas ligeramente ramificadas es aceptable cuando los alquilbencenos comprenden una porción de monometil- y/o monoetil-alquilbencenos en el intervalo del 1% en peso al 70%, en peso, comprendiendo el resto alquilbencenos lineales.

La fabricación de MLAB a partir de parafinas incluye la etapa de deshidrogenar las parafinas para formar olefinas lineales y ramificadas. Las olefinas ramificadas son olefinas ligeramente ramificadas y tienen propiedades favorables respecto a la biodegradación de los detergentes fabricados a partir de los MLAB. Una porción de las olefinas sufre una posterior deshidrogenación y forma diolefinas y acetilenos. La producción de MLAB de alta calidad requiere la separación de las diolefinas y los acetilenos. Las diolefinas y los acetilenos se separan mediante un procedimiento de hidrogenación selectiva, que usa un catalizador adecuado para este fin. La elección del catalizador incluiría un catalizador que hidrogenase selectivamente las diolefinas y los acetilenos en presencia de olefinas en exceso, tuviera la capacidad de isomerizar diolefinas no conjugadas en diolefinas conjugadas, y tuviera una resistencia mínima a la difusión que pudiera favorecer la separación preferente de diolefinas lineales.

Los catalizadores para la hidrogenación selectiva usados en la fase líquida, con frecuencia, tienden a verse afectados por las limitaciones de la difusión. Estas limitaciones se pueden manifestar como una pobre selectividad, o una pobre hidrogenación de las olefinas, o una discriminación entre los componentes lineales y los ramificados. La producción de soportes de catalizadores produce, con frecuencia, catalizadores con distribuciones bimodales de tamaños de poro, donde los poros con diámetro inferior a 100 Angstroms (10 nm) son denominados habitualmente microporos, y los poros con diámetro superior a 100 Angstroms (10 nm) son denominados mesoporos y macroporos. A efectos de esta invención, el término macroporos se aplicará tanto a los mesoporos como a los macroporos, o a los poros que tengan un diámetro superior a 100 Angstroms (10 nm). Cuando la fracción vacía del catalizador supera una cierta fracción del volumen vacío total, dentro del catalizador, el procedimiento está controlado por la difusión en el microporo.

Es un fin de esta invención diseñar un catalizador que no esté controlado por la difusión, y que la hidrogenación selectiva de una mezcla de olefinas en presencia de monoolefinas minimice la formación de parafinas, o minimice la discriminación entre diolefinas lineales y ramificadas. Las diolefinas pueden ser una mezcla de diolefinas lineales y ramificadas, y conjugadas y no conjugadas. La mezcla también puede tener un exceso de monoolefinas, de forma que las monoolefinas están presentes en una cantidad que es diez veces la cantidad de diolefinas.

El catalizador de la presente invención comprende un soporte de baja densidad hecho de alúmina gamma, alúmina theta, y con un volumen de microporos inferior al 20% del volumen total de poro y, preferiblemente, inferior al 10% del volumen total de poro del catalizador. Además, el catalizador tiene una superficie específica inferior a 150 m²/g, y un metal activo distribuido sobre el soporte. El metal activo comprende entre 50 y 5000 ppm del catalizador, en peso.

Una realización preferida para el catalizador es que el soporte tenga un volumen de poro superior a 1,8 cm³/g. El soporte se diseña para que tenga poros grandes, y se prefiere que el diámetro mediano de poro sea superior a 1050 Angstroms (105 nm). Con el fin de limitar las limitaciones debidas a la difusión, los poros grandes

5 permiten el acceso de la diolefinas a los poros, y el soporte se diseña para que tenga más de la mitad del volumen de los poros procedente de poros que tengan diámetros grandes, o diámetros superiores a 1000 Angstroms (100 nm). Se prefiere que la fracción del volumen de poro procedente de los poros que tienen diámetros superiores a 1000 Angstroms (100 nm) sea superior al 60% del volumen total de poro. El soporte se diseña para que tenga una baja fracción de volumen de microporo. Y se prefiere que sea inferior al 2% del volumen total de poro.

10 En una realización, el soporte preferido es alúmina theta, teniendo la alúmina theta una densidad inferior a 0,5 g/cm³. En la preparación del soporte, un método es coger el soporte a la temperatura de transición theta, y convertir el soporte en alúmina theta antes de añadir los metales activos. En esta realización, el metal activo es paladio y se distribuye sobre el soporte en una cantidad entre 50 y 1000 ppm, en peso, del catalizador. El metal activo se distribuye, preferiblemente, sobre el soporte usando una sal metálica que no sea un cloruro. Un ejemplo de una sal alternativa es una sal de nitrato del paladio.

15 El uso de un catalizador en la hidrogenación selectiva incluye controlar la acidez del catalizador. La acidez del catalizador se puede modificar con la carga de un metal alcalino sobre el soporte. El metal alcalino se puede seleccionar del grupo procedente de metales del grupo IA de la tabla periódica. Preferiblemente, los metales alcalinos se seleccionan de al menos uno de litio (Li), sodio (Na), y potasio (K).

20 El uso del metal alcalino se hace presente en la acidez del soporte, en una concentración molar medida mediante la adsorción de amoníaco (NH₃). En el caso del potasio (K), la cantidad de potasio es inferior a 3000 ppm en peso. Para otros metales, hay una corrección del peso molecular para mantener la concentración molar apropiada. Para el sodio, el metal está en una cantidad inferior a 1800 ppm en peso y, para el litio, el metal está en una cantidad inferior a 600 ppm en peso.

25 El desarrollo de este catalizador es para usarlo con una alimentación de olefinas ligeramente ramificadas que contienen diolefinas y acetilenos. En particular, este catalizador se desarrolla para diolefinas ramificadas con monometilo y monoetilo. Las diolefinas ligeramente ramificadas necesitan poros más grandes para permitir a las moléculas más estrictamente impedidas el acceso a los poros, así como para superar las limitaciones de la difusión desde los poros más pequeños. El uso de este catalizador tiene presente el procedimiento por tener una minimización de la fracción volumétrica de microporos, o de poros que tengan diámetros medios inferiores a 100 Angstroms (10 nm).

30 El procedimiento de la presente invención es la hidrogenación selectiva de diolefinas y acetilenos que comprende poner en contacto una corriente olefínica que tiene olefinas, diolefinas y acetilenos con un catalizador que tenga un volumen de microporos inferior al 20% del volumen de poro del catalizador, y preferiblemente inferior al 10% del volumen total de poro del catalizador. La corriente olefínica tiene diolefinas ramificadas y diolefinas lineales, teniendo las diolefinas ramificaciones de monometilo y monoetilo. El catalizador es un catalizador de baja densidad que tiene un soporte de baja densidad y una superficie específica inferior a 150 m²/g. El soporte de baja densidad preferido es alúmina gamma o alúmina theta, y la densidad del soporte es inferior a 0,5 g/cm³.

35 El catalizador incluye un metal activo seleccionado del grupo del platino, y el metal preferido es el paladio. El metal activo se deposita sobre el soporte del catalizador en una cantidad entre 50 y 5000 ppm, en peso, del peso total del catalizador, con una cantidad preferida de metal entre 50 y 1000 ppm, en peso.

40 El catalizador que se usa en el procedimiento de hidrogenación selectiva tiene, preferiblemente, un volumen de poro superior a 1,8 g/cm³, y con un diámetro mediano de poro superior a 1050 Angstroms (105 nm). Para el acceso de las diolefinas a los poros, se diseña el catalizador de forma que tenga más de la mitad del volumen de los poros procedente de poros que tengan diámetros superiores a 1000 Angstroms (100 nm) y, preferiblemente, más del 60% del volumen de poro es de poros que tienen diámetros superiores a 1000 Angstroms (100 nm).

45 Aunque se ha descrito la invención con lo que actualmente se consideran las realizaciones preferidas, se entenderá que la invención no se limita a las realizaciones descritas, sino que pretende cubrir diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para la hidrogenación selectiva de diolefinas, que comprende:
 - un soporte de baja densidad que comprende alúmina gamma o alúmina theta, con un volumen de microporos inferior al 10% del volumen de poro, y una superficie específica inferior a 150 m²/g; y
- 5 paladio sobre el soporte entre 50 y 5000 ppm, en peso, en el que el catalizador es para usarlo en la hidrogenación selectiva de diolefinas y acetilenos.
2. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el soporte de baja densidad es alúmina theta.
3. El catalizador de la reivindicación 1, en el que la densidad de la alúmina theta es inferior a 0,5 g/cm³.
- 10 4. El catalizador de la reivindicación 1, que comprende además un metal alcalino, en el que el metal alcalino se selecciona del grupo consistente en litio (Li), sodio (Na), potasio (K), y sus mezclas.
5. El catalizador de la reivindicación 4, en el que el metal alcalino es potasio en una cantidad inferior a 3000 ppm, en peso.
- 15 6. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el metal activo sobre el soporte está entre 50 y 1000 ppm, en peso.
7. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el volumen de poro en el soporte es superior a 1,8 g/cm³.
8. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el diámetro mediano de poro es superior a 1050 Angstroms (105 nm).
- 20 9. El catalizador de la reivindicación 1, en el que más de la mitad del volumen de poro procede de poros que tienen diámetros superiores a 1000 Angstroms (100 nm).
10. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el soporte tiene un volumen de microporos inferior al 2% del volumen de poro total.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

②1 N.º solicitud: 201031382

②2 Fecha de presentación de la solicitud: 16.09.2010

③2 Fecha de prioridad: **21-09-2009**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2003055302 A1 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO) 20.03.2003, párrafos [0004],[0017],[0020],[0029].	1-10
A	US 2002147107 A1 (UOP LLC) 10.10.2002, párrafos [0022],[0024],[0029].	1-10
A	WO 2007015742 A2 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO et al.) 08.02.2007, página 1, líneas 17-19; página 3, líneas 6-10,17-22; página 6, líneas 2-3; página 7, líneas 2-3.	1-10
A	WO 2006023142 A1 (SUED CHEMIE INC) 02.03.2006, páginas 1,8,10,16-18.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 28.03.2012	Examinador I. González Balseyro	Página 1/4
------------------------------------------------	------------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J21/04 (2006.01)

B01J23/44 (2006.01)

B01J23/58 (2006.01)

B01J35/10 (2006.01)

C07C5/05 (2006.01)

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

B01J, C07C

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

INVENES, EPODOC, TXTUS, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.03.2012

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1-10
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-10
Reivindicaciones

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2003055302 A1 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO)	20.03.2003
D02	US 2002147107 A1 (UOP LLC)	10.10.2002
D03	WO 2007015742 A2 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO et al.)	08.02.2007
D04	WO 2006023142 A1 (SUED CHEMIE INC)	02.03.2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un catalizador para la hidrogenación selectiva de diolefinas donde el metal activo es paladio en una cantidad entre 50-5.000ppm y el soporte es una alúmina gamma o theta de baja densidad, bajo volumen en microporos y superficie específica menor de 150 m²/g.

El documento D01 divulga un catalizador para la hidrogenación selectiva de diolefinas a monoolefinas cuyo metal activo es paladio (1-10.000 ppm) soportado en alfa alúmina. (Ver párrafos [0004], [0017], [0020], [0029]).

El documento D02 divulga un catalizador cuyo metal activo es rutenio soportado en theta o gamma alúmina, cuya superficie específica es 25-500 m²/g, su densidad aparente 0,2-0,4 g/m³, diámetro de poro 20-3.000 Å y volumen de poro 0,3-1,8 ml/g. (Ver párrafos [0022], [0024], [0029]).

El documento D03 divulga un catalizador para la hidrogenación selectiva de poliolefinas a monoolefinas donde dicho catalizador está formado por un soporte inorgánico de alfa alúmina con una superficie específica entre 2 y 100 m²/g y paladio como metal activo. (Ver pág. 1, líneas 17-19; pág. 3, líneas 6-10, 17-22; pág. 6, líneas 2-3; pág. 7, líneas 2-3).

El documento D04 divulga un catalizador para hidrogenación selectiva de hidrocarburos insaturados que comprende del 100-1000 ppm peso de paladio sobre un soporte de alúmina con área superficial de 2-20 m²/g, con un volumen de poros superior al 0,4 ml/g donde al menos el 90% del volumen de poros está contenido en los poros con un diámetro de poro mayor de 500 Å, y en el que el volumen de poros de los poros con diámetro entre 500 y 1.000 Å comprende del 1 al 2% de volumen total de poros. (Ver pág. 1, 8, 10, 16-18).

Ninguno de los documentos D01-D04 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un catalizador para la hidrogenación selectiva de diolefinas donde el soporte es una alúmina gamma o theta de baja densidad, bajo volumen en microporos y superficie específica menor de 150 m²/g, de manera que la acción de dicho catalizador no está controlada por la difusión y permite la hidrogenación de diolefinas ramificadas.

Por lo tanto, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 1-10 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.