

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 493 720**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/86** (2006.01)

**C07C 15/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2010 E 10728287 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2440508**

54 Título: **Procedimiento para la alquilación de benceno con etanol o una mezcla de etanol y etileno**

30 Prioridad:

**10.06.2009 IT MI20091022**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.09.2014**

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)  
Piazza Boldrini, 1  
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**LORENZONI, LORENO LOREDANO;  
BENCINI, ELENA y  
CASALINI, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 493 720 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 para la alquilación de benceno con etanol o una mezcla de etanol y etileno.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la alquilación de benceno con etanol, como agente alquilante, o mezclas de etanol y etileno, que comprende realizar dicha reacción en fase gaseosa o fase mixta gas-líquido, y en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita perteneciente a la familia de MTW.

10 Según un aspecto preferido, se utiliza etanol obtenido a partir de biomásas, en particular a partir de la fermentación de azúcares que se derivan de biomásas.

15 El procedimiento de la presente invención está caracterizado por la ausencia de efectos negativos sobre los rendimientos y la duración del catalizador debido a la presencia de grandes cantidades de agua en la mezcla de reacción así como subproductos que se derivan de reacciones no deseadas, y también proporciona productividades mucho mayores.

20 La ausencia de efectos negativos se debe al sistema catalítico particular utilizado que demuestra ser particularmente adecuado para la alquilación de benceno con etanol, o mezclas de etanol y etileno, como agente alquilante, en las condiciones de reacción seleccionadas.

La invención también se refiere a un procedimiento para preparar estireno en el que la primera etapa de preparación de etilbenceno se realiza mediante la alquilación de benceno según lo que se especificó anteriormente.

25 El etilbenceno es un producto intermedio importante de las industrias de productos químicos básicos, utilizado principalmente como precursor para la producción de estireno, útil a su vez como producto intermedio en la preparación de polímeros y copolímeros de estireno. La síntesis industrial de estireno comprende las etapas de alquilación de benceno para dar etilbenceno y la transformación de etilbenceno en estireno mediante una reacción de deshidrogenación.

30 Para la alquilación de benceno con etileno para dar etilbenceno además de catalizadores zeolíticos, todavía se utiliza parcialmente  $\text{AlCl}_3$  en la industria petroquímica, como catalizador, en un reactor con combustible en suspensión. Problemas de impacto ambiental y seguridad están vinculados con los procedimientos basados en la utilización de  $\text{AlCl}_3$ : de hecho, la utilización de este catalizador es particularmente problemática debido a la corrosión y eliminación del catalizador agotado.

35 La utilización de zeolitas con una estructura de tipo faujasita para la alquilación de benceno con olefinas ligeras tales como etileno y propileno se describe por Venuto *et al.* (J. Catal. 5, (1966) 81).

40 Se han obtenido resultados óptimos, en cuanto a la aplicación industrial, en la síntesis de etilbenceno partiendo de benceno y etileno utilizando zeolitas con una estructura de tipo beta, tal como se describe en el documento EP 432 814, y en particular utilizando catalizadores que comprenden zeolita beta según lo que se describe en el documento EP 687 500.

45 Por otra parte, la utilización directa de etanol en la alquilación de benceno para dar etilbenceno con catalizadores ácidos del tipo convencional no ha demostrado ser factible de manera industrial debido al agua liberada del etanol durante la reacción que produce efectos negativos sobre los rendimientos del catalizador en cuanto a la selectividad, pero sobre todo sobre la duración del propio catalizador.

50 Los catalizadores ácidos tanto del tipo zeolita como distinto de zeolita se ven de hecho influidos negativamente por la presencia de agua que se desarrolla cuando se utiliza alcohol etílico como agente alquilante de benceno para dar etilbenceno.

55 En el caso de un catalizador del tipo convencional tal como tricloruro de aluminio, utilizado en la síntesis industrial de etilbenceno, cantidades de agua que superan unas cuantas centenas de ppm en la mezcla de reacción producen una reducción considerable en los rendimientos catalíticos en cuanto al rendimiento con respecto a etilbenceno.

60 En el caso de los catalizadores basados en zeolita, se conoce el efecto negativo, debido a la presencia de agua, que se revela con una disminución del rendimiento global con respecto a etilbenceno en combinación con una desactivación más o menos rápida del propio catalizador.

Se conocen todos estos efectos negativos y también se verifican con contenidos extremadamente bajos de agua, presente en la reacción, con respecto a los obtenidos utilizando alcohol etílico como agente alquilante de benceno para dar etilbenceno en un procedimiento de aplicabilidad industrial concreta.

65 De hecho, la aplicabilidad industrial de un procedimiento de alquilación de benceno con alcohol etílico no puede ignorar determinados parámetros tales como, por ejemplo, la razón molar benceno/etanol en la alimentación a la

sección de reacción, que generalmente está comprendida entre 3 y 10 con una concentración de agua correspondiente en la reacción igual a aproximadamente 64000 y 21000 ppm, suponiendo la conversión total del alcohol etílico.

5 Incluso realizando la alquilación de benceno con un agente alquilante que consiste en una mezcla de etanol y etileno, sería necesario en cualquier caso reducir significativamente la cantidad de alcohol etílico utilizado para garantizar un contenido de agua que pueda tolerarse por el sistema catalítico, limitando por tanto la potencialidad real del propio procedimiento.

10 C. J. Johney, A. J. Chandwadkar, G. V. Potnis, M. U. Pai, S. B. Kulcarni, en "Indian Journal of Technology", vol. 15, noviembre de 1977, páginas 486-489, describen la alquilación de benceno con etanol, a presión atmosférica, en presencia de zeolitas 13-X sustituidas de manera variable. La actividad de estos catalizadores no es muy alta y disminuye rápidamente.

15 K. H. Chandawar, S. B. Kulkarni, P. Ratnasamy, en "Applied Catalysis", 4(1982), 287-295, describen la alquilación de benceno con etanol en presencia de zeolita ZSM-5, sin embargo sólo se obtienen conversiones aceptables operando a temperaturas muy altas. Por consiguiente, los catalizadores utilizados para la alquilación de benceno con etileno no pueden transferirse fácilmente a la reacción de alquilación de benceno con alcohol etílico, o mezclas de alcohol etílico y etileno, como agente alquilante, ya que generalmente estos catalizadores son extremadamente  
20 sensibles al agua y por consiguiente su duración de vida en presencia del agua formada en la reacción se reduce de forma extrema. El documento EP 0012514 da a conocer un procedimiento para la alquilación de benceno con metanol utilizando una zeolita MTW. El procedimiento conduce a una gran proporción de productos polialquilados.

25 Por otra parte, el etanol puede obtenerse a partir de biomásas, en particular a partir de la fermentación de azúcares que se derivan de biomásas, y por tanto representa una posible materia prima para la industria petroquímica, alternativa a las fuentes fósiles. Por consiguiente, es importante desde un punto de vista estratégico y también relevante de manera económica definir nuevas mejoras de este producto en la producción de productos intermedios de interés industrial.

30 Biomasa es cualquier sustancia que presenta una matriz orgánica, vegetal o animal, que puede destinarse para fines energéticos, por ejemplo, como materia prima para la producción de biocombustibles, o componentes que pueden añadirse a combustibles.

35 En particular, la biomasa lignocelulósica es una estructura compleja que comprende tres componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina. Sus cantidades relativas varían según el tipo de biomasa lignocelulósica utilizada. La celulosa es el mayor constituyente de la biomasa lignocelulósica y consiste en moléculas de glucosa (desde aproximadamente 500 hasta 10000 unidades) unidas entre sí a través de un enlace glucosídico  $\beta$ -1,4. La hemicelulosa, que está presente generalmente en una cantidad comprendida entre el 10% en peso y el 40% en peso con respecto al peso total de la biomasa lignocelulósica, aparece como polímero mixto, relativamente corto y  
40 ramificado, compuesto tanto por azúcares con seis átomos de carbono como también por azúcares con cinco átomos de carbono. La lignina está presente generalmente en una cantidad comprendida entre el 10% en peso y el 30% en peso con respecto al peso total de la biomasa lignocelulósica.

45 La síntesis de etanol a partir de biomasa se divide en diversas etapas y comprende la conversión de la biomasa en una alimentación que puede utilizarse para la fermentación (normalmente en forma de azúcares) aplicando uno de los muchos procedimientos tecnológicos disponibles: dicha conversión forma la etapa que diferencia las diferentes soluciones tecnológicas en la síntesis de bioetanol. Esta etapa está seguida por la fermentación de los productos intermedios de la biomasa utilizando biocatalizadores (microorganismos tales como levaduras y bacterias) para  
50 obtener etanol en una disolución de baja concentración. El producto de la fermentación se procesa entonces para obtener etanol y subproductos que pueden utilizarse en la producción de otros combustibles, compuestos químicos, calor y energía eléctrica.

55 En la primera etapa, con el fin de optimizar la transformación de la biomasa lignocelulósica en productos para utilización energética, se conoce someter dicha biomasa a un tratamiento que separa la lignina e hidroliza la celulosa y hemicelulosa para dar azúcares simples tales como, por ejemplo, glucosa y xilosa, que pueden someterse entonces a procedimientos de fermentación para producir alcoholes.

60 Pueden utilizarse diversos procedimientos para este fin, en particular hidrólisis, preferentemente ácida, que se lleva a cabo en presencia de ácidos minerales fuertes, generalmente  $H_2SO_4$ , HCl o  $HNO_3$ , diluidos o concentrados, o hidrólisis enzimática.

El producto obtenido se somete entonces a fermentación para la producción de alcoholes, en particular etanol.

65 Se describen procedimientos para la producción de etanol a partir de biomásas, por ejemplo, en la patente US nº 5.562.777; el documento US 2008/0044877; "Ethanol from lignocellulosic biomass: technology, economics and process for the production of ethanol" F. Magalhaes, R.M. Vila Cha-Baptista, 4th International Conference on

Hands-on Science Development, Diversity and Inclusion in Science Education 2007; "Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects" Y. Lin, S. Tanaka, Appl. Microbiol. Biotechnol. (2006) 69:627-642; "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review" Y. Sun, J. Cheng, Bioresource Technology, volumen 83, número 1, mayo de 2002, páginas 1-11.

5 Se ha encontrado ahora que es posible obtener etilbenceno mediante la alquilación de benceno con etanol, como agente alquilante, o mezclas de etanol y etileno, por medio de un procedimiento que proporciona mejores resultados en cuanto a los rendimientos, la duración del catalizador y por tanto la productividad, incluso en presencia de cantidades considerable de agua, operando en condiciones de reacción adecuadas y utilizando un catalizador que comprende una zeolita del tipo MTW.

10 Según un aspecto preferido, se utiliza etanol obtenido a partir de biomásas, en particular a partir de la fermentación de azúcares que se derivan de biomásas.

15 Por tanto, un objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para la alquilación de benceno con etanol, o una mezcla de etanol y etileno, que comprende realizar dicha reacción de alquilación en condiciones de fase gaseosa o fase mixta de gas-líquido, y en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita perteneciente a la familia de MTW.

20 Según un aspecto de la presente invención, puede seleccionarse operar en condiciones de presión y temperatura que corresponden a la fase gaseosa completa de toda la mezcla presente en la sección de reacción: por tanto, en este caso tanto los reactivos como los productos están en fase gaseosa. Según otro aspecto de la presente invención, puede seleccionarse operar en condiciones de temperatura y presión que corresponden a la fase líquida al menos parcial de los productos de reacción: por tanto, en este caso los reactivos están en fase gaseosa, mientras que los productos son, al menos parcialmente, líquidos.

25 Según un aspecto adicional de la presente invención, es posible operar en condiciones de temperatura y presión que son tales como disponer de reactivos y productos que están tanto en fase gaseosa como fase líquida.

30 El procedimiento según la presente invención permite operar a razones molares relativamente bajas entre benceno y alcohol etílico que van a utilizarse en la alimentación a la sección de reacción, dentro de un intervalo de aplicabilidad industrial concreta, y por tanto independientemente de la cantidad total de agua desarrollada durante la reacción.

35 Según un aspecto preferido de la presente invención, se utiliza etanol obtenido a partir de la fermentación de azúcares que se derivan de biomásas.

40 Por tanto, un aspecto preferido de la presente invención se refiere a un procedimiento para la alquilación de benceno con etanol, o una mezcla de etanol y etileno, que comprende realizar dicha reacción de alquilación en condiciones de fase gaseosa o fase mixta de gas-líquido, y en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita perteneciente a la familia de MTW, en el que se obtiene etanol a partir de biomásas, preferentemente biomásas lignocelulósicas.

45 Cualquiera de los procedimientos conocidos para obtener etanol a partir de biomásas es adecuado para proporcionar etanol que puede utilizarse en la presente invención.

50 En particular, se utiliza etanol obtenido a partir de la fermentación de azúcares que se derivan de biomásas, preferentemente biomásas lignocelulósicas, según cualquiera de los procedimientos conocidos por los expertos en el campo. Incluso más específicamente, el etanol utilizado se obtiene con un procedimiento en el que la biomasa, preferentemente lignocelulósica, se transforma en una alimentación que puede adoptarse para fermentación, preferentemente en forma de azúcares, y luego se somete a fermentación.

Por tanto, un objetivo particular de la presente invención se refiere a un procedimiento para la alquilación de benceno con etanol, o una mezcla de etanol y etileno, que comprende:

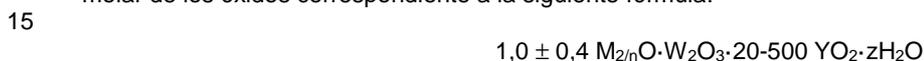
- 55 1) someter la biomasa, preferentemente una biomasa lignocelulósica, a transformación para obtener una alimentación que puede utilizarse para fermentación, estando dicha alimentación preferentemente en forma de azúcares,
- 60 2) someter la alimentación así obtenida a fermentación para obtener etanol,
- 3) alquilar benceno con el etanol así obtenido, posiblemente mezclado con etileno, en condiciones de fase gaseosa o fase mixta de gas-líquido, y en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita perteneciente a la familia de MTW.

65 La primera etapa puede realizarse mediante tratamiento con un ácido o mediante hidrólisis enzimática (procedimiento SHF). Según un aspecto particular, la primera y la segunda etapa pueden efectuarse

simultáneamente, por ejemplo en presencia del hongo *T. reesei* y la levadura *S. cerevisiae* (procedimiento SSF).

El etanol obtenido a partir de la etapa (2) se separa, por ejemplo por medio de destilación.

5 En el procedimiento de la presente invención, zeolitas del tipo estructural MTW que pueden utilizarse son, por ejemplo, ZSM-12, CZH-5, Nu-13, Theta-3 y TPZ-12. La zeolita CZH-5 se describe en el documento GB 2 079 735 A; Nu-1 se describe en el documento EP 59 059; Theta-3 se describe en el documento EP 162 719 y TPZ-12 en la  
10 patente US nº 4.557.919. La zeolita del tipo estructural MTW utilizada es preferentemente un silico-aluminato con una razón molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mayor que o igual a 20. Esta zeolita se describe en A Katovic y G. Giordano, Chem. Ind. (Dekker) (Synthesis of Porous Materials) 1997 69, 127-137. El aluminio puede sustituirse total o parcialmente por B, Ga, Fe o mezclas de los mismos, tal como se describe por Toktarev & lone, en Chon *et al.*, Progress in Zeolites and Microporous Material, SSSC, vol. 105, 1997. Según un aspecto preferido de la presente solicitud de patente, se utiliza zeolita ZSM-12, un material cristalino poroso que presenta en su forma calcinada y anhidra una composición molar de los óxidos correspondiente a la siguiente fórmula:



15 en la que M es H<sup>+</sup> y/o un catión de un metal alcalino o alcalinotérreo que presenta una valencia n; W se selecciona de entre aluminio, galio o mezclas de los mismos, Y se selecciona de entre silicio y germanio, z oscila entre 0 y 60. M se selecciona preferentemente de entre sodio, potasio, hidrógeno o mezclas de los mismos. W es preferentemente aluminio e Y es preferentemente silicio. W puede sustituirse al menos parcialmente por boro, hierro o mezclas de los mismos. Se describe la zeolita ZSM-12 en la patente US nº 3.832.449, en Ernst *et al.*, Zeolites, 1987, vol. 7, septiembre, y en Toktarev & lone, Chon *et al.*, Progress in Zeolites and Microporous Material, SSSC, vol. 105, 1997.  
20

25 La zeolita MTW, y en particular la zeolita ZSM-12, se utiliza preferentemente en la forma en la que los sitios catiónicos presentes en su estructura están ocupados en al menos el 50% por iones de hidrógeno. Se prefiere especialmente que al menos el 90% de los sitios catiónicos estén ocupados por iones de hidrógeno.

30 Según un aspecto de la invención, puede añadirse fósforo a la zeolita MTW. La adición puede realizarse mediante tratamiento de la zeolita, preferentemente en forma amoniacal, con un compuesto de fósforo utilizando cualquiera de las técnicas conocidas, tales como mezclado mecánico, impregnación o deposición en fase de vapor. El compuesto de fósforo puede seleccionarse de entre las sales, los ácidos y los compuestos orgánicos correspondientes, tales como por ejemplo alcóxidos. Preferentemente se utiliza la técnica de impregnación, es decir la zeolita se trata  
35 preferentemente en forma amoniacal, con una disolución acuosa de un compuesto de P. La suspensión resultante, tras mantenerse con agitación, se seca a vacío a una temperatura que sea suficiente para eliminar el disolvente. Los modos y las condiciones para realizar la impregnación los conocen los expertos en el campo. El sólido que resulta del secado se calcina entonces a una temperatura comprendida entre 400 y 600°C durante 1-10 horas. El P está presente preferentemente en una cantidad de menos del 3% con respecto al peso total de la composición catalítica, y preferentemente en una cantidad mayor que o igual al 0,05% y menor que o igual al 2% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica.  
40

45 En el procedimiento de la presente invención, la zeolita puede utilizarse tal cual o en forma unida con un ligando inorgánico. Puede utilizarse en forma de gránulos obtenidos mediante extrusión, por ejemplo, o en forma de microesferas obtenidas por medio de secado por pulverización, aplicándose también estas técnicas a la zeolita tal cual o mezclada con un ligando inorgánico adecuado. El ligando puede ser alúmina, sílice, un silico-aluminato, titanía, zircona o arcilla. El ligando es preferentemente alúmina. En el catalizador unido, la zeolita y el ligando pueden estar en una razón en peso comprendida entre 5/95 y 95/5, preferentemente entre 20/80 y 80/20. En una realización preferida, el catalizador final también está caracterizado por características particulares de porosidad extrazeolítica, es decir la fracción de porosidad del catalizador que no puede atribuirse a la calidad y cantidad de zeolita presente en el catalizador final. En particular, dicha porosidad extrazeolítica presenta valores no menores que 0,4 ml/g de catalizador final asociado con una fracción igual a al menos el 50% de dicha porosidad extrazeolítica caracterizada por poros que presentan un diámetro mayor que 100 angstrom. Dicha porosidad extrazeolítica puede obtenerse con procedimientos de preparación convencionales y se determina correctamente según procedimientos conocidos descritos, por ejemplo, en Loweel, Seymour "Introduction to powder surface area", Wiley Interscience.  
50  
55

60 Según un aspecto preferido del procedimiento de la presente invención, la temperatura de reacción operativa está comprendida entre 200°C y 400°C, con una presión de reacción comprendida entre 1 y 20 bar y utilizando indistintamente etanol o mezclas de etanol y etileno como agente alquilante. Es preferible operar a una presión menor que 10 bar, preferentemente de entre 1 y 6 bar.

En el procedimiento reivindicado en la presente memoria, la razón molar entre benceno y etanol varía preferentemente entre 2 y 20, incluso más preferentemente entre 4 y 10.

65 Cuando también se utiliza etileno adicionalmente como agente alquilante junto con etanol, la razón molar entre benceno y agente alquilante (etanol más etileno) está comprendida preferentemente entre 2 y 20, más

preferentemente entre 4 y 10. La razón molar entre etanol y etileno preferentemente varía entre 10 y 0,01 e incluso más preferentemente entre 5 y 0,1.

La alquilación de benceno con etanol puede realizarse de manera continua, semicontinua o discontinua.

Cuando se lleva a cabo el procedimiento en continuo, también es posible operar utilizando una configuración del sistema de reacción que incluye la recirculación parcial a la sección de reacción de la fase orgánica del efluente que sale de la misma sección de reacción, tras enfriamiento, segregación y eliminación de la fase acuosa de la fase orgánica.

La reacción de alquilación de benceno con etanol o mezclas de etanol y etileno como agente alquilante, en cualquier caso sigue siendo exotérmica a pesar de la presencia de etanol y con el fin de mantener la temperatura dentro de un intervalo preferido y reducir la subproducción de compuestos aromáticos polialquilados, el catalizador puede disponerse en el reactor en diversas capas en el interior de un reactor de lecho fijo.

Se realiza un enfriamiento brusco entre una capa y otra con disolventes inertes y parte del benceno y/o parte del agente alquilante, alcohol etílico o mezcla de alcohol etílico/etileno.

Operando así, es posible obtener altas razones benceno/agente alquilante en la capa única, sin aumentar la misma razón global, con una ventaja evidente con respecto a la selectividad con respecto a etilbenceno y, por consiguiente, las operaciones de separación aguas abajo de la sección de reacción.

El control de temperatura puede realizarse no sólo llevando a cabo un enfriamiento brusco de los reactivos y/o productos inertes, sino también mediante enfriamiento intermedio entre las capas.

La reacción de alquilación puede llevarse a cabo convenientemente en dos o más reactores en serie, enfriados de manera intermedia para controlar temperatura. La alimentación del alcohol etílico, posiblemente mezclado con etileno, y/o benceno puede dividirse adecuadamente entre los diversos reactores y las diferentes capas de los reactores, es decir, el agente alquilante y el benceno se añaden en más de una etapa.

Según un aspecto preferido, con el fin de maximizar la producción de etilbenceno, el producto resultante puede separarse en una fracción (1) que contiene benceno, una fracción (2) que contiene etilbenceno y una fracción (3) que contiene polietilbencenos. La fracción (1) puede volver a alimentarse a la etapa de alquilación. La fracción (3) también puede volver a alimentarse a la etapa de alquilación para experimentar transalquilación al menos parcial, pero preferentemente la transalquilación se realiza en un reactor específico en el que esta fracción de polietilbencenos se pone en contacto con benceno en presencia de un catalizador de transalquilación.

Por tanto, un objetivo particular de la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- (a) poner benceno en contacto con etanol, o una mezcla de etanol y etileno, en condiciones de fase gaseosa o mixta de gas-líquido y en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita perteneciente al grupo de MTW;
- (b) someter la mezcla que resulta de la etapa (a) a separación, para separar una fracción (1) que contiene benceno, una fracción (2) que contiene etilbenceno y una fracción (3) que contiene polietilbencenos;
- (c) poner la fracción (3) en contacto con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de transalquilación, para obtener etilbenceno.

La etapa de separación puede llevarse a cabo utilizando cualquiera de los procedimientos conocidos por los expertos en el campo. El producto de alquilación puede fraccionarse, por ejemplo, en una sección de separación utilizando procedimientos de separación convencionales, tales como por ejemplo desgasificación, destilación y segregación de líquidos.

La reacción de transalquilación de la etapa (c) puede llevarse a cabo utilizando cualquiera de los catalizadores conocidos por los expertos en el campo para la transalquilación de polietilbencenos con benceno, en particular puede realizarse convenientemente en presencia de zeolita beta o zeolita Y o un catalizador basado en zeolita beta o zeolita Y, en particular preparado según lo que se describe en los documentos EP 687 500, EP 847 802 y WO 2004056475. En particular en el documento WO 2004056475 se describe un catalizador que comprende zeolita Y y un ligando inorgánico, en el que el ligando inorgánico es  $\gamma$ -alúmina, caracterizado por un volumen de poros, obtenido sumando la fracción de mesoporosidad y macroporosidad presente en el mismo catalizador, mayor que o igual a 0,7 cc/g, en el que al menos el 30% de dicho volumen consiste en poros que presentan un diámetro mayor que 100 nanómetros.

Las condiciones de temperatura para la reacción de transalquilación pueden seleccionarse de desde 100°C hasta

350°C, la presión se selecciona de desde 10 hasta 50 atm y la WHSV oscila entre 0,1 horas<sup>-1</sup> y 200 horas<sup>-1</sup>.

Condiciones de reacción que pueden utilizarse adecuadamente son, por ejemplo, las descritas en los documentos EP 687 500, EP 847 802 y WO 2004056475.

El producto de la reacción de transalquilación de la etapa (c) se fracciona utilizando los procedimientos de separación convencionales, por ejemplo los descritos anteriormente para la etapa de separación (b). En particular, un aspecto preferido es utilizar la misma sección de separación adoptada para la etapa de separación (b), alimentando la mezcla que resulta de la etapa (c) a dicha etapa (b).

Por tanto, un aspecto particular de la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- (a) poner benceno en contacto con etanol, o una mezcla de etanol y etileno, en condiciones de fase gaseosa o mixta de gas-líquido y en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita perteneciente al grupo de MTW;
- (b) someter la mezcla que resulta de la etapa (a) a separación, para separar una fracción (1) que contiene benceno, una fracción (2) que contiene etilbenceno y una fracción (3) que contiene polietilbencenos;
- (c) poner la fracción (3) en contacto con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de transalquilación;
- (d) volver a alimentar el producto que resulta de la etapa (c) a la etapa (b);
- (e) posiblemente volver a alimentar la fracción (1) que resulta de la etapa (b) a la etapa (a) y/o la etapa (c).

Un objetivo de la presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar estireno que comprende las siguientes etapas:

- (a) poner benceno en contacto con etanol, o una mezcla de etanol y etileno, en condiciones de fase gaseosa o mixta de gas-líquido y en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita perteneciente al grupo de MTW;
- (b) someter la mezcla que resulta de la etapa (a) a separación, para separar una fracción (1) que contiene benceno, una fracción (2) que contiene etilbenceno y una fracción (3) que contiene polietilbencenos;
- (c) posiblemente poner la fracción (3) en contacto con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de transalquilación;
- (d) posiblemente volver a alimentar el producto que resulta de la etapa (c) a la etapa (b);
- (e) posiblemente volver a alimentar la fracción (1) que resulta de la etapa (b) a la etapa (a) y/o la etapa (c);
- (f) someter la fracción (2) obtenida en la etapa (b) y que contiene etilbenceno a deshidrogenación para obtener estireno.

La etapa (f) se conoce bien en la bibliografía y puede realizarse, por ejemplo, tal como se describe en la patente US nº 7.393.986.

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la invención reivindicada en la presente memoria, sin limitar sin embargo su alcance en modo alguno.

#### Ejemplo 1

Se realiza una prueba de alquilación de benceno con alcohol etílico utilizando el dispositivo experimental descrito a continuación en la presente memoria.

El dispositivo experimental consiste en tanques para los reactivos benceno y alcohol etílico, bombas de alimentación de los reactivos al reactor, una unidad de precalentamiento de los reactivos, un reactor de acero situado en el interior de un horno de calentamiento eléctrico, un bucle de regulación de la temperatura en el interior del reactor, un bucle de regulación de la presión en el interior del reactor, un agente de enfriamiento del efluente del reactor y un sistema de recogida de los productos líquidos y gaseosos.

En particular, el reactor consiste en un tubo de acero cilíndrico con un sistema de sellado mecánico y un diámetro igual a aproximadamente 2 cm.

A lo largo del eje mayor del reactor, hay una cavidad termométrica que presenta un diámetro igual a 1 mm en cuyo interior hay un termopar con libertad para deslizarse a lo largo del eje mayor del reactor.

5 Se carga en el reactor un catalizador que contiene la zeolita ZSM-12, preparado tal como se describe en el ejemplo 2 del documento US 2003/0069459.

10 Se carga una cantidad de material inerte por encima y por debajo del lecho catalítico para completar el lecho. Se alimentan los reactivos benceno y etanol al reactor, precalentados y premezclados en una mezcladora adecuada, con un flujo ascendente.

Se analizan los productos de reacción mediante cromatografía de gases. Las condiciones de reacción en las que se realiza la prueba son las siguientes:

15 Temperatura de reacción: 220°C  
 Presión de reacción: 6 bar  
 WHSV: 1 horas<sup>-1</sup>  
 Benceno]/[etanol] en la alimentación: 5,53 moles/moles

20 Estas condiciones hacen que los reactivos estén en fase gaseosa y los productos parcialmente en fase líquida. La atribución del estado físico de la mezcla de reactivos se obtiene tanto mediante comparación con los diagramas de fases existentes para los componentes y las mezclas en cuestión, como también mediante cálculo, adoptando la ecuación de estado de RKS (Soave. G. Chem. Eng. Sci 27, 1197, (1972)).

25 Se obtienen los parámetros de interacción para esta ecuación a partir de la regresión de los datos experimentales de la bibliografía relativos a equilibrios líquido-vapor y solubilidades recíprocas de las mezclas de hidrocarburo-agua (C.C. Li, J. J. McKetta Jul. Chem. Eng. Data 8 271-275 (1963) y C. Tsonopoulos, G. M. Wilson ALCHÉ Journe 129, 990-999, (1983)).

30 El sistema de reacción al que se aplica la ecuación anterior se asimila, con respecto a las composiciones, al sistema

[benceno]/[etileno] = 5,53 y  
 [benceno]/[agua] = 5,53

35 La concentración total de agua presente en el sistema de conversión completa del reactivo etanol es igual a aproximadamente el 3,75%.

40 La selectividad durante toda la duración de la prueba permaneció inalterada con valores iguales a aproximadamente el 70% para la selectividad de [EB]/[etanol] y de aproximadamente el 92% para la selectividad de [Ar]/[etanol].

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la alquilación de benceno con etanol, o una mezcla de etanol y etileno, que comprende realizar dicha reacción de alquilación en condiciones de fase gaseosa o fase mixta de gas-líquido y en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita perteneciente a la familia de MTW.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las condiciones operativas de presión y temperatura corresponden a la fase gaseosa completa de toda la mezcla presente en la sección de reacción.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las condiciones operativas de presión y temperatura corresponden a la fase líquida al menos parcial de los productos de reacción.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las condiciones operativas de presión y temperatura son tales como para disponer de reactivos y productos tanto en fase gaseosa, como fase líquida.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utiliza zeolita ZSM-12 como zeolita MTW.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la zeolita se utiliza en la forma en la que los sitios catiónicos presentes en la zeolita están ocupados en al menos el 50% por iones de hidrógeno.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la zeolita se utiliza en forma unida con un ligando.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el ligando se selecciona de entre alúmina, sílice, un silico-aluminato, titanía, zircona o arcilla.
- 25 9. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, realizado a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y una presión comprendida entre 1 y 20 bar.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la presión es menor que 10 bar.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la presión está comprendida entre 1 y 6 bar.
- 35 12. Procedimiento para la alquilación de benceno según la reivindicación 1, en el que la razón molar entre benceno y etanol, o entre benceno y la mezcla de etanol y etileno, varía entre 2 y 20.
13. Procedimiento para la alquilación de benceno según la reivindicación anterior, en el que la reacción se lleva a cabo con una razón molar entre benceno y etanol, o entre benceno y la mezcla de etanol y etileno, que varía entre 4 y 10.
- 40 14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, cuando la mezcla de alquilación consiste en etanol y etileno, la reacción se lleva a cabo con una razón molar entre etanol y etileno comprendida entre 10 y 0,01.
- 45 15. Procedimiento para la alquilación de benceno según la reivindicación anterior, en el que la reacción se lleva a cabo con una razón molar entre etanol y etileno comprendida entre 5 y 0,1.
16. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema catalítico contiene fósforo.
- 50 17. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el sistema catalítico contiene fósforo en una cantidad de menos del 3% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica.
18. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el etanol utilizado se obtiene mediante la transformación de biomásas.
- 55 19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el etanol se obtiene a partir de biomásas por medio de un procedimiento que comprende una etapa, en la que la biomasa se transforma en una alimentación que puede utilizarse para fermentación, y una etapa, en la que la alimentación así obtenida se somete a fermentación.
- 60 20. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el etanol se obtiene por medio de un procedimiento en el que la biomasa se transforma simultáneamente en una alimentación que puede utilizarse para fermentación, y dicha alimentación experimenta fermentación.
- 65 21. Procedimiento para preparar etilbenceno que comprende un procedimiento para la alquilación de benceno según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla que resulta de la alquilación se somete en una etapa (b) para separar una fracción (1) que contiene benceno, una fracción (2) que contiene etilbenceno y una fracción (3) que contiene polietilbencenos, y en el que dicha fracción (3) se pone en contacto, en una etapa (c), con

benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de transalquilación, para obtener etilbenceno.

5 22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que el catalizador utilizado en la etapa (c) contiene zeolita beta o zeolita Y.

10 23. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que la reacción de transalquilación de la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 100°C y 350°C, a una presión comprendida entre 10 y 50 atm y una WHSV comprendida entre 0,1 horas<sup>-1</sup> y 200 horas<sup>-1</sup>.

24. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores 21 a 23, en el que el producto que resulta de la etapa (c) vuelve a alimentarse a la etapa (b), y posiblemente la fracción (1) que resulta de la etapa (b) vuelve a alimentarse a la etapa (a) y/o etapa (c).

15 25. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, para preparar estireno, que comprende las siguientes etapas:

20 (a) poner benceno en contacto con etanol, o una mezcla de etanol y etileno, en condiciones de fase gaseosa o mixta de gas-líquido y en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita perteneciente al grupo de MTW;

(b) someter la mezcla que resulta de la etapa (a) a separación, para separar una fracción (1) que contiene benceno, una fracción (2) que contiene etilbenceno y una fracción (3) que contiene polietilbencenos;

25 (c) poner la fracción (3) en contacto con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de transalquilación;

(d) posiblemente, volver a alimentar el producto que resulta de la etapa (c) a la etapa (b);

30 (e) posiblemente volver a alimentar la fracción (1) que resulta de la etapa (b) a la etapa (a) y/o etapa (c);

(f) someter la fracción (2) obtenida en la etapa (b) y que contiene etilbenceno a deshidrogenación para obtener estireno.