

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 077**

51 Int. Cl.:

**C07C 15/085** (2006.01)

**C07C 2/66** (2006.01)

**C07C 6/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2002 E 02739308 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 1404634**

54 Título: **Procedimiento para producir cumeno**

30 Prioridad:

**11.07.2001 US 902957**

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

**10.02.2016**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.  
(100.0%)  
5200 Bayway Drive  
Baytown, TX 77520, US**

72 Inventor/es:

**DANDEKAR, AJIT B.;  
STERN, DAVID L. y  
HRYNISZAK, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 559 077 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 producir cumeno

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir cumeno.

**5 Antecedentes de la invención**

El cumeno es una valiosa materia prima química que se usa a nivel industrial para la producción de fenol y acetona. El cumeno se ha producido comercialmente durante muchos años mediante la alquilación de benceno con propileno sobre un catalizador de Friedel-Craft, en particular ácido fosfórico sólido o cloruro de aluminio. Sin embargo, más recientemente se ha encontrado que los sistemas de catalizador basados en zeolitas son más activos y selectivos para la propilación de benceno a cumeno. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos número 4.992.606 describe el uso de MCM-22 en la alquilación de benceno con propileno.

De forma típica, los catalizadores de zeolitas empleados en procedimientos de conversión de compuestos hidrocarbonados, tales como la alquilación de compuestos aromáticos, están en forma de extrudidos cilíndricos. Sin embargo, se conoce, por ejemplo, por la patente de Estados Unidos número 3.966.644, que partículas de catalizador conformadas que tienen una elevada relación de superficie a volumen, tales como aquellas que tienen una sección transversal polilobulada, pueden producir resultados mejorados en procedimientos que están limitados en su difusión, tales como la hidrogenación de fuel.

Por otro lado, se conoce por la patente de Estados Unidos 4.441.990 que una partícula de catalizador polilobulada que tiene una abertura centralmente localizada no cilíndrica puede reducir el trayecto de difusión para los reaccionantes y la caída de presión a través de lechos de catalizadores de relleno al mismo tiempo que minimiza la pérdida de catalizador debida a rotura, abrasión y aplastamiento. En particular, el Ejemplo 8 de la patente '990 describe que catalizadores ZSM-5 trilobulados y cuadrilobulados huecos son más activos y selectivos para la etilación de benceno a 410 °C (770°F) y 2170 kPa (300 psig) de presión que los catalizadores cilíndricos sólidos de la misma longitud. En estas condiciones, los reaccionantes están necesariamente en fase vapor.

Recientemente, se ha puesto especial atención en procedimientos de alquilación en fase líquida para producir compuestos aromáticos, puesto que los procedimientos en fase líquida operan a menor temperatura que sus equivalentes en fase vapor y, por ello, tienden a dar como resultado menores cantidades de subproductos. El trabajo de los autores de la presente invención ha mostrado que partículas de catalizador conformadas, tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos números 3.966.644 y 4.441.990 muestran poca o nula ventaja cuando se usan en la etilación en fase líquida de benceno. La patente de Estados Unidos número 4.798.816 se refiere a un procedimiento de alquilación que usa un catalizador de alquilación que contiene un tamiz molecular, catalizador que contiene preferiblemente una zeolita Y de intercambio de amonio y estabilizada con vapor. La patente de Estados Unidos número 4.185.040 proporciona catalizadores para la alquilación de compuestos hidrocarbonados aromáticos. Los catalizadores son materiales compuestos extrudidos de una zeolita de silicato de aluminio cristalino ácida, por ejemplo, zeolita Y. La solicitud de patente EP publicada número 0 719 750 A1 se refiere a un procedimiento para preparar compuestos hidrocarbonados aromáticos monoalquilados en presencia de un catalizador que comprende zeolita beta. Sin embargo, de forma sorprendente se ha encontrado ahora que partículas de catalizador conformadas pueden proporcionar resultados mejorados en la propilación en fase líquida de benceno para producir cumeno.

**Compendio de la invención**

En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir cumeno que comprende la etapa de poner en contacto benceno y propileno bajo condiciones de alquilación en fase al menos parcialmente líquida con un catalizador de alquilación de tamiz molecular en forma de partículas, en el que las partículas de dicho catalizador de alquilación tienen una relación de superficie a volumen de 39 a 59 cm<sup>2</sup> (100 a 150 pulgadas<sup>2</sup>).

El tamiz molecular del catalizador de alquilación está seleccionado de MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49 y MCM-56.

Preferiblemente, dichas condiciones de alquilación incluyen una temperatura de 10 °C a 125 °C, una presión de 100 a 3000 kPa (1 a 30 atmósferas), y una velocidad espacial horaria ponderal (WHSV por sus siglas en inglés) de 5 h<sup>-1</sup> a 50 h<sup>-1</sup>.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento como el citado antes para proporcionar un producto que contiene cumeno y una fracción de poliisopropilbenceno, procedimiento que comprende adicionalmente las etapas de:

i) separar la fracción de poliisopropilbenceno del producto; y

ii) poner en contacto la fracción de poliisopropilbenceno y benceno con un catalizador de transalquilación de tamiz molecular en forma de partículas bajo condiciones de transalquilación en fase al menos parcialmente líquida.

Preferiblemente, el tamiz molecular del catalizador de transalquilación está seleccionado de MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ZSM-5, faujasita, mordenita y zeolita beta.

5 Preferiblemente, dichas condiciones de transalquilación incluyen una temperatura de 100 °C a 200 °C; una presión manométrica de 2000 a 3000 kPa, una velocidad espacial horaria ponderal de 1 a 10 sobre la alimentación total y una relación en peso de benceno/poliisopropilbenceno de 1:1 a 6:1.

### Descripción detallada de la invención

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir cumeno haciendo reaccionar benceno con propileno bajo condiciones en fase al menos parcialmente líquida en presencia de un catalizador de alquilación de tamiz molecular en forma de partículas, en el que las partículas del catalizador de alquilación tienen una relación de superficie a volumen de 39 a 59 cm<sup>-1</sup> (100 a 150 pulgadas<sup>-1</sup>).

15 De acuerdo con la invención, se han encontrado ahora que la propilación en fase líquida de benceno, a diferencia de la etilación en fase líquida de benceno, es sensible a limitaciones de difusión intrapartículas (macroporosa). En particular, seleccionando la forma y tamaño de las partículas del catalizador de alquilación tal que la relación de superficie a volumen esté dentro del intervalo especificado, se encuentra que la distancia de difusión intrapartículas puede reducirse sin aumentar de forma excesiva la caída de presión a través del primer lecho de catalizador. Como resultado, puede aumentarse la actividad del catalizador para la propilación de benceno, mientras que al mismo tiempo puede reducirse la selectividad del catalizador hacia especies polialquiladas no deseadas, tales como diisopropilbenceno (DIPB).

20 Producir el catalizador de alquilación con la relación de superficie a volumen deseada puede conseguirse fácilmente controlando el tamaño de partículas del catalizador o usando una partícula de catalizador conformada, tal como los extrudidos cilíndricos ranurados descritos en la patente de Estados Unidos número 4.328.130 o un extrudido polilobulado hueco o sólido como se describe en la patente de Estados Unidos número 4.441.990. Por ejemplo, una partícula de catalizador cilíndrica que tiene un diámetro de 0,79 mm (1/32 pulgadas) y una longitud de 2,38 mm (3/32 pulgadas) tiene una relación de superficie a volumen de 55 cm<sup>-1</sup> (141 pulgadas<sup>-1</sup>), mientras que un extrudido sólido cuadrilobulado que tiene una forma externa descrita en la Figura 3 de la patente de Estados Unidos número 4.441.990 y que tiene una dimensión de la sección transversal máxima de 1,59 mm (1/16 pulgadas) y una longitud de 4,76 mm (3/16 pulgadas) tiene una relación de superficie a volumen de 50 cm<sup>-1</sup> (128 pulgadas<sup>-1</sup>). Un extrudido tubular hueco que tiene un diámetro externo de 2,54 mm (1/10 pulgadas), un diámetro interno de 0,85 mm (1/30 pulgadas) y una longitud de 7,62 mm (3/10 pulgadas) tiene una relación de superficie a volumen de 54 cm<sup>-1</sup> (136 pulgadas<sup>-1</sup>).

30 El catalizador de alquilación usado en el procedimiento de la invención comprende un tamiz molecular cristalino seleccionado de MCM-22 (descrito con detalle en la patente de Estados Unidos número 4.954.325), PSH-3 (descrito con detalle en la patente de Estados Unidos número 4.439.409), SSZ-25 (descrito con detalle en la patente de Estados Unidos número 4.826.667), MCM-36 (descrito con detalle en la patente de Estados Unidos número 5.250.277), MCM-49 (descrito con detalle en la patente de Estados Unidos número 5.236.575) y MCM-56 (descrito con detalle en la patente de Estados Unidos número 5.362.697). El tamiz molecular puede combinarse de una forma conveniente con un aglomerante de óxido, tal como alúmina, de forma que el catalizador de alquilación final contenga de 2 a 80 % en peso de tamiz.

40 El procedimiento de alquilación de la invención se lleva a cabo en condiciones tales que tanto el benceno como el propileno estén en condiciones de fase al menos parcialmente líquida. Condiciones adecuadas incluyen una temperatura de hasta 250 °C, por ejemplo, hasta 150 °C, por ejemplo, de 10 °C a 125 °C; una presión de 25000 kPa o menos (250 atmósferas o menos), por ejemplo, de 100 a 3000 kPa (1 a 30 atmósferas); una relación de benceno a propileno de 1 a 10 y una velocidad espacial horaria ponderal de benceno (WHSV) de 5 h<sup>-1</sup> a 250 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 5 h<sup>-1</sup> a 50 h<sup>-1</sup>.

45 Aunque el procedimiento de alquilación de la invención es particularmente selectivo para la producción de la especie monoalquilada deseada, cumeno, la etapa de alquilación normalmente producirá algunas especies polialquiladas. Así, el procedimiento incluye preferiblemente las etapas adicionales de separar las especies polialquiladas del efluente de alquilación y hacer reaccionar las mismas con más benceno en un reactor de transalquilación sobre un catalizador de transalquilación adecuado. Preferiblemente, la reacción de transalquilación se lleva a cabo en un reactor separado del reactor de alquilación.

50 El catalizador de transalquilación es preferiblemente un tamiz molecular que es selectivo para la producción de la especie monoalquilada deseada y, por ejemplo, emplea el mismo tamiz molecular que el catalizador de alquilación, tal como MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49 y MCM-56. Además, el catalizador de transalquilación puede ser zeolita beta, ZSM-5, zeolita X, zeolita Y y mordenita, tal como TEA-mordenita. Preferiblemente, el catalizador de transalquilación también está diseñado para que tenga una relación de superficie a volumen de 31 a menos de 79 cm<sup>-1</sup> (80 a menos de 200 pulgadas<sup>-1</sup>), y más preferiblemente 39 a 59 cm<sup>-1</sup> (100 a 150 pulgadas<sup>-1</sup>).

55 La reacción de transalquilación de la invención se lleva a cabo en la fase líquida bajo condiciones adecuadas tal que los compuestos aromáticos polialquilados reaccionan con el benceno adicional para producir más cumeno. Condiciones de transalquilación adecuadas incluyen una temperatura de 100 a 200 °C, una presión manométrica de

2000 a 3000 kPa (20 a 30 atmósferas), una velocidad espacial horaria ponderal de 1 a 10 sobre la alimentación total y una relación en peso benceno/PIPB de 1:1 a 6:1.

Las etapas de alquilación y transalquilación del procedimiento de la invención pueden llevarse a cabo en un reactor adecuado, tal como un lecho fijo o móvil o una unidad de destilación catalítica.

- 5 Los siguientes Ejemplos servirán para ilustrar con más detalle el procedimiento y algunas ventajas de la invención. En los Ejemplos, el rendimiento del catalizador se define por referencia a la constante de velocidad de actividad cinética que se determina suponiendo una cinética de reacción de segundo orden. Para una discusión de la determinación de la constante de velocidad de actividad cinética, se hace referencia a "Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design, Vol. 2: Fluid-Fluid-Solid Reactions" de L. K. Doraiswamy and M. M. Sharma, John Wiley & Sons, Nueva York (1994) y a "Chemical Reaction Engineering" de O. Levenspiel, Wiley Eastern Limited, Nueva Delhi (1972).

#### Ejemplo 1 (comparativo)

15 Se llevó a cabo la alquilación de benceno con propileno usando un catalizador MCM-49 preparado de forma convencional. El catalizador se preparó extrudiendo una mezcla de MCM-49 cristalino al 80 % en peso y alúmina al 20 % en peso en forma de extrudidos cilíndricos sólidos con un diámetro de 1,6 mm (1/16 pulgadas) y una longitud de 6,4 mm (1/4 pulgadas). Las partículas de catalizador resultantes tuvieron una relación de superficie a volumen de  $28 \text{ cm}^{-1}$  (72 pulgadas<sup>-1</sup>).

20 Se cargó un gramo del catalizador en un reactor autoclave de Parr bien mezclado isotérmico junto con una mezcla que comprende benceno (156 g) y propileno (28 g). La reacción se llevó a cabo a 130 °C (266 °F) y 2170 kPa (300 psig) durante 4 horas. Se retiró una pequeña muestra del producto a intervalos regulares y se analizó por cromatografía de gases. Se valoró el rendimiento del catalizador por una constante de velocidad de actividad cinética basándose en la conversión de propileno y en la selectividad de cumeno a un 100 % de conversión de propileno. Los resultados se describen en la Tabla 1.

#### Ejemplo 2

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 produciéndose el catalizador por extrusión de la mezcla de MCM-49 cristalino al 80 % en peso y alúmina al 20 % en peso en extrudidos cuadrilobulados sólidos que tenían una dimensión de la sección transversal máxima de 1,3 mm (1/20 pulgadas) y una longitud de 6,4 mm (1/4 pulgadas). Las partículas de catalizador resultantes tuvieron una relación de superficie a volumen de  $48 \text{ cm}^{-1}$  (120 pulgadas<sup>-1</sup>).

30 Cuando se probó para la propilación de benceno en las condiciones usadas en el Ejemplo 1, el catalizador del Ejemplo 2 proporcionó los resultados mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1

Catalizador	Constante de velocidad de actividad cinética	DIPB/Cumeno (% en peso)
Ejemplo 1	185	14,6
Ejemplo 2	240	12,8

Se apreciará a partir de la Tabla 1 que el catalizador conformado del Ejemplo 2 presenta mayor actividad y menor selectividad por DIPB no deseado que el catalizador cilíndrico del Ejemplo 1.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir cumeno que comprende la etapa de poner en contacto benceno y propileno bajo condiciones de alquilación en fase al menos parcialmente líquida con un catalizador de alquilación de tamiz molecular en forma de partículas, en el que el tamiz molecular del catalizador de alquilación está seleccionado de MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49 y MCM-56, y las partículas de dicho catalizador de alquilación tienen una relación de superficie a volumen de 39 a 59 cm<sup>-1</sup> (100 a 150 pulgadas<sup>-1</sup>).
- 5 2. El procedimiento de la reivindicación 1, que proporciona un producto que contiene cumeno y una fracción de poliisopropilbenceno, procedimiento que comprende adicionalmente las etapas de:
  - separar la fracción de poliisopropilbenceno del producto; y
  - 10 poner en contacto la fracción de poliisopropilbenceno y benceno con un catalizador de transalquilación de tamiz molecular en forma de partículas bajo condiciones de transalquilación en fase al menos parcialmente líquida.
3. El procedimiento de las reivindicaciones 1 o 2 en el que dichas condiciones de alquilación incluyen una temperatura de 10 °C a 125 °C, una presión de 100 a 3000 kPa (1 a 30 atmósferas), y una velocidad espacial horaria ponderal de benceno (WHSV) de 5 h<sup>-1</sup> a 50 h<sup>-1</sup>.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 2 en el que las partículas de dicho catalizador de transalquilación tienen una relación de superficie a volumen de 31 a menos de 79 cm<sup>-1</sup> (80 a menos de 200 pulgadas<sup>-1</sup>).
5. El procedimiento de la reivindicación 2 en el que el tamiz molecular del catalizador de transalquilación está seleccionado de MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ZSM-5, faujasita, mordenita y zeolita beta.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 2 en el que dichas condiciones de transalquilación incluyen una temperatura de 100 °C a 200 °C; una presión manométrica de 2000 a 3000 kPa (20 a 30 atmósferas), una velocidad espacial horaria ponderal de 1 a 10 h<sup>-1</sup> sobre la alimentación total y una relación en peso de benceno/poliisopropilbenceno de 1:1 a 6:1.