(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 650 501**

(51) Int. CI.:

C10G 29/20 (2006.01)
B01J 29/70 (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: **21.06.2005 E 10182637 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2267100**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de hidrocarburos aromáticos alquilados**

(30) Prioridad:

25.06.2004 IT MI20041289

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.01.2018

(73) Titular/es:

VERSALIS S.P.A. (50.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT y
ENI S.P.A. (50.0%)

(72) Inventor/es:

SPANO, GUIDO;
RAMELLO, STEFANO;
GIROTTI, GIANNI;
RIVETTI, FRANCO y
CARATI, ANGELA

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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 preparación de hidrocarburos aromáticos alquilados

La presente invención se refiere a un procedimiento en presencia de una zeolita que presenta una estructura cristalina de tipo beta, caracterizada porque comprende una distribución particular de la tipología de los sitios ácidos. Esta zeolita resulta útil en procedimientos de preparación de hidrocarburos aromáticos alquilados mediante la transalquilación de compuestos aromáticos. En particular, resulta útil en la transalquilación de benceno con poliisopropilbencenos o polietilbencenos para proporcionar cumeno y etilbenceno, respectivamente. También se describe el método de preparación de la zeolita.

La utilización de zeolita beta como catalizador de alquilación y transalquilación de sustratos aromáticos se conoce desde hace cierto tiempo. Se han obtenido resultados óptimos en términos de aplicación industrial, por ejemplo en la síntesis de cumeno y etilbenceno, utilizando zeolitas que presentan estructuras de tipo beta, tal como se describe en la patente EP nº 432.814, y en particular utilizando catalizadores que contienen zeolitas beta según lo descrito en la patente EP nº 687.500 y en la patente EP nº 847.802.

La patente US nº 4.891.458 da a conocer un procedimiento para la alquilación o transalquilación de un hidrocarburo aromático que comprende poner en contacto el hidrocarburo aromático con un agente alquilante olefina C_2 a C_4 o con un agente transalquilante hidrocarburo aromático polialquilo, bajo condiciones de fase por lo menos parcialmente líquida y en presencia de un catalizador que comprende una zeolita beta.

Los procedimientos industriales para la producción de cumeno y etilbenceno basados en catalizadores de zeolitas normalmente están caracterizados por la presencia de una sección de alquilación, en la que el producto monoalquilado se obtiene conjuntamente con una determinada fracción de productos secundarios polialquilados e impurezas, así como por la presencia de una sección de transalquilación en la que los productos secundarios polialquilados se recuperan para producir nuevamente el producto monoalquilado e impurezas.

La selectividad para el producto monoalquilado en la sección de alquilación, que debe ser tan alta como resulte posible con el fin de disponer de una fracción reducida de productos polialquilados a recuperar en la sección de transalquilación posterior, presenta un papel crucial en estos procedimientos, conjuntamente con una baja producción de impurezas, en particular aquellas impurezas cuyo punto de ebullición es muy próximo al del producto monoalquilado, tal como el n-propilbenceno, en el caso de la producción de cumeno, o de xilenos en el caso de la producción de etilbenceno.

La reducción de la formación de otras impurezas, tales como oligómeros, butilbencenos y pentilbencenos en el caso del cumeno o de difeniletanos en el caso del etilbenceno, también presenta un papel importante en la producción industrial del cumeno y del etilbenceno.

Se ha encontrado un nuevo material zeolita que presenta una estructura cristalina de tipo beta y características de acidez particulares, capaz de alcanzar una selectividad más alta para el producto monoalquilado, así como una menor formación de impurezas.

La zeolita beta fue descrita por primera vez en la patente US nº 3.308.069 y presenta la composición química general siguiente:

$$(x/n)\ M \bullet (1,\ 0 - x)\ TEA \bullet AlO_2 \bullet y\ SiO_2 \bullet w\ H_2O \qquad (I)$$

en la que y se encuentra comprendido entre 5 y 100; w es inferior o igual a 4; M es un ion metálico, tal como, por ejemplo, sodio; n es la valencia del ion metálico M; x puede presentar un valor comprendido entre 0 y 1; TEA es un ion de tetraetilamonio.

Es conocido que el ion metálico puede eliminarse de la zeolita mediante intercambio iónico, por ejemplo con nitrato amónico. La zeolita, en su forma denominada ácida, se obtiene tras la posterior calcinación.

La presencia de diferentes tipos de sitios ácidos en las zeolitas beta, clasificados como sitios de Brønsted (sitios próticos) y de sitios ácidos que pueden clasificarse como sitios de Lewis (sitios no próticos) se describe, por ejemplo, en *Zeolites*, 1990, 10, 304 V.L. Zholobenko et al., y en *J. Catal*. 1998, 180, 234, P.J. Kunkeler et al.

La determinación cualitativa y cuantitativa de los sitios de ácido de Brønsted y de Lewis puede llevarse a cabo mediante espectroscopía de infrarrojos, con ayuda de moléculas sonda, entre las que la piridina es la más ampliamente utilizada, tal como se describe, por ejemplo, en C.A. Emeis, *Journal of Catalysis* 1993, 141, 347.

Es conocido que la cantidad y naturaleza (Brønsted o Lewis) de los sitios ácidos en las zeolitas en general y en particular en la zeolita beta puede modificarse mediante operaciones posteriores a la síntesis realizadas sobre el material zeolita, que consisten en tratamiento de intercambio iónico, tratamiento con vapor, tratamiento con ácidos o tratamiento térmico.

Estos tratamiento generalmente están destinados a desmantelar la estructura del aluminio presente en la red cristalina de la zeolita y en reasignarlo a posiciones exteriores a la red o eliminar dicho aluminio de la zeolita con el fin de obtener, por ejemplo, zeolitas con una proporción Si/Al elevada.

El tratamiento de desaluminización de hecho representa uno de los tipos principales y más ampliamente utilizados de tratamiento posterior a la síntesis en las zeolitas con el fin de incrementar los rendimientos catalíticos.

En *Zeolites* 1990, 10, 304, V.L. Zholobenko et al., se describe el tratamiento de desaluminización posterior a la síntesis utilizando vapor, como resultado del cual, se demuestra una mejora considerable de la actividad catalítica de una zeolita HZSM-5 en el craqueo del n-hexano. Esta mejora de los rendimientos de la zeolita HZSM-5 podría derivar de la presencia de sitios de ácido de Lewis, presumiblemente debido al aluminio extra-estructural producido por el efecto del tratamiento de desaluminización con vapor. En otros casos, la presencia de sitios de ácido de Lewis generados mediante tratamientos posteriores a la síntesis, tales como los descritos anteriormente puede, por otra parte, demostrar ser negativos, dependiendo de la reacción química específica en la que se utilice el catalizador.

En el caso de la zeolita beta, por ejemplo, la presencia de sitios de Lewis resulta negativa para los rendimientos catalíticos en la reacción de isomerización de n-butano, tal como se indica en *Appl. Catal. A* 1999, 185, 123 Baburek J. et al.

El tratamiento de desaluminización posterior a la síntesis realizado en la zeolita beta se describe, por ejemplo, en la patente US nº 5.310.534, en donde la zeolita beta utilizada se encuentra en una forma no calcinada y todavía contiene los compuestos orgánicos derivados de la síntesis, y también en la patente EP nº 0690024, en donde la zeolita beta se encuentra, por el contrario, en la forma calcinada, es decir, en la forma libre de los compuestos orgánicos procedentes de la síntesis.

En *J. Catal.* 1998, 180, 234 P.J. Kunkeler et al., por ejemplo, describen un tratamiento posterior a la síntesis mediante calcinación bajo condiciones controladas, realizado sobre la zeolita beta, como resultado del cual se forman sitios de ácido de Lewis, capaces de incrementar las propiedades catalíticas de la zeolita beta en la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley específica para la reducción de las cetonas.

Se describe una zeolita beta en la patente US nº 5.116.794, preparada mediante una serie de tratamientos convencionales de intercambio iónico, calcinación y activación a una temperatura comprendida de 625 a 675ºC, después de lo cual se obtiene un incremento de la actividad en la reacción de craqueo de n-butano.

Los autores de la invención ahora han encontrado que, en ausencia de cualquier tratamiento posterior a la síntesis, resulta posible sintetizar zeolitas beta caracterizadas por distribuciones particulares de la tipología de sitio ácido sobre la superficie, lo que permite obtener rendimientos catalíticos mejorados en los procedimientos de preparación de compuestos aromáticos alquilados mediante la alquilación y/o transalquilación de los compuestos aromáticos.

Por lo tanto, un primer objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para la transalquilación de hidrocarburos aromáticos, que comprende poner en contacto un hidrocarburo aromático con uno o más hidrocarburos aromáticos polialquilados, en presencia de una zeolita beta, caracterizado por una distribución de los sitios ácidos de Lewis (sitios de ácido no prótico) y de los sitios ácidos de Brønsted (sitios de ácido prótico) correspondientes a una proporción molar [sitios de Lewis]/[sitios de Brønsted] igual o superior a 1,5.

La proporción molar SiO_2/Al_2O_3 en la red cristalina de zeolitas de la presente invención varía dentro del intervalo de 10 a 30, preferiblemente de 10 a 25.

El contenido de iones de Na^+ preferiblemente es inferior a 200 ppm en peso con respecto al peso de la zeolita en su forma ácida obtenida tras la calcinación.

La determinación cualitativa y cuantitativa de los sitios ácidos de Brønsted y de Lewis se llevó a cabo en los materiales objeto de la presente invención mediante espectroscopía de infrarrojos con ayuda de piridina como molécula sonda, tal como describen C.A. Emeis, *Journal of Catalysis* 1993, 141, 347.

Las características de distribución particulares de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted del material de la presente invención crean los mejores rendimientos del material en las reacciones de alquilación y transalquilación de los compuestos aromáticos. En particular, este material, utilizado en reacciones de preparación de hidrocarburos aromáticos alquilados, permite obtener una selectividad más alta para el producto monoalquilado, una menor producción de productos secundarios polialquilados no recuperables, una menor producción de productos secundarios críticos, así como una tasa de desactivación reducida del catalizador debido a la formación de coque.

En el caso particular de la síntesis industrial de cumeno partiendo de benceno y propileno, el material de zeolita es capaz de producir una menor formación de oligómeros de propileno a la que generalmente se atribuye el papel de los precursores en la formación de productos orgánicos pesados, denominados coque, que, a su vez, son responsables de la desactivación de los catalizadores ácidos sólidos y, en particular, los catalizadores d zeolitas. Esta peculiaridad del material zeolita es fundamental para obtener otro resultado extremadamente importante en la síntesis industrial de cumeno, es decir, una reducción de la formación de la impureza n-propilbenceno. La formación de n-propilbenceno en la síntesis de cumeno partiendo de benceno y propileno de hecho resulta favorecida

normalmente por un incremento de la temperatura de reacción, mientras que la formación de oligómeros propileno, por el contrario, resulta favorecida por una reducción de la temperatura. Con la utilización del material de zeolita resulta posible llevar a cabo la reacción a temperaturas más bajas sin perjudicar la duración del catalizador, debido a la menor formación de oligómeros de propileno, con la ventaja de una consecuente menor formación de n-propilbenceno.

El material de zeolita se prepara mediante un procedimiento adecuado que determina la producción de la proporción molar particular entre los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted.

Se describe además un procedimiento para la preparación de zeolita beta caracterizada por una proporción molar entre la cantidad de sitios ácidos de tipo Lewis y de tipo Brønsted igual o superior a 1,5.

La patente US nº 3.308.069 describe un procedimiento de preparación de zeolita beta que consiste sustancialmente en una síntesis hidrotérmica en un entorno acuoso, partiendo de una mezcla de reacción que contiene fuentes de silicio y aluminio conjuntamente con el agente de moldeo hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) en las proporciones molares siguientes:

$[SiO_2]$ / $[Al_2O_3]$ comprendido entre 10 y 200

[TEAOH] / $[SiO_2]$ comprendido entre 0,1 y 1,0

$[H_2O]$ / [TEAOH] comprendido entre 20 y 75

$[Na_2O]$ / [TEAOH] comprendido entre 0,0 y 0,1.

Dicha mezcla de reactivos se mantiene a una temperatura de 75ºC a 200ºC, hasta obtener el producto cristalino de fórmula (I) .

Ahora se ha encontrado inesperadamente que resulta posible predeterminar las características de acidez del material y en particular la proporción molar entre los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted, es decir, la proporción [sitios de Lewis] / [sitios de Brønsted], mediante la selección conveniente de la composición de la mezcla de reactivos que debe someterse a cristalización hidrotérmica.

Las zeolitas beta se sintetizan en un entorno acuoso partiendo de mezclas de reactivos que consisten de aluminato sódico y alcóxidos de aluminio o, a modo de alternativa a los alcóxidos de aluminio, sales inorgánicas de aluminio, como fuente de aluminio, y una fuente de silicio seleccionada de entre sílice coloidal, tetra-alquil-silicatos y sílice amorfa, y con hidróxido de tetraetilamonio como agente de moldeo.

Las mezclas de reactivos que contienen los compuestos anteriormente indicados se caracterizan por las proporciones molares siguientes:

$[SiO_2]$ / $[Al_2O_3]$ = 10 a 30, preferiblemente 10 a 25

[TEAOH] / $[SiO_2]$ = 0,10 a 0,35, preferiblemente 0,15 a 0,30

$[H_2O]$ / $[SiO_2]$ = 7 a 20, preferiblemente 8 a 15

$[Na_2O]$ / [TEAOH] superior a 0,1.

Además de los parámetros indicados anteriormente, resulta necesario el control estricto de la proporción molar [Na] / [Al], en la mezcla de síntesis, que debe ser superior a 0,68 e inferior a 1. Este parámetro, tal como se muestra en los ejemplos proporcionados posteriormente, resulta particularmente crítico para el éxito de la síntesis de la zeolita beta. Para proporciones molares de [Na] / [Al] inferiores o iguales a 0,68, de hecho, no se obtiene una zeolita beta, sino un producto final amorfo, y no cristalino, mientras que para proporciones molares de [Na] / [Al] superiores o iguales a 1,00, se obtiene una zeolita beta bien cristalizada, aunque sin embargo caracterizada por valores de proporción molar entre los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en todos los casos inferiores a 1,5.

El tetra-alquil-silicato puede seleccionarse de entre tetrametil-silicato, tetraetil-silicato o tetrapropil-silicato.

El alcóxido de aluminio preferiblemente es isopropilato o terc-butilato de aluminio.

La sal de aluminio puede ser nitrato o sulfato de aluminio.

La cristalización de la zeolita a partir de la mezcla de reactivos se lleva a cabo bajo condiciones hidrotérmicas a temperaturas comprendidas entre 150ºC y 190ºC, preferiblemente entre 165ºC y 180ºC, durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 y 240 horas, preferiblemente comprendido entre 18 y 150 horas.

La suspensión o lechada obtenida de esta manera se filtra. La suspensión obtenida al final de la cristalización puede acidificarse opcionalmente antes de la filtración, por ejemplo con ácido acético, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido propiónico o ácido oxálico, hasta alcanzar un pH comprendido entre 3 y 6, y posteriormente se diluye con agua en una proporción de (volumen de agua añadida) / (volumen de lechada) comprendida entre 1 y 10.

El producto sólido resultante de la filtración se dispersa nuevamente en agua y se somete a un tratamiento de intercambio iónico, según la técnica conocida, con una sal amónica, por ejemplo acetato amónico, con el fin de obtener la zeolita en forma de amonio/alquilamonio. Al final de la operación, el sólido obtenido de esta manera se filtra, se seca a una temperatura comprendida entre 100ºC y 200ºC, durante un periodo de tiempo comprendido entre 8 y 16 horas y después se calcina en aire a una temperatura comprendida entre 450ºC y 650ºC durante un periodo de entre 4 y 8 horas. La zeolita beta obtenida de esta manera presenta una proporción molar L/B [sitios de Lewis] / [sitios de Brønsted] superior o igual a 1,5.

También se demuestra que las zeolitas beta obtenidas según el procedimiento descrito, consisten en aglomerados submicrométricos de cristalitas cuyas dimensiones generalmente son inferiores a 300 Å, preferiblemente presentando al menos 90% de cristalitas con dimensiones inferiores a 300 Å. Esta peculiaridad favorece la actividad catalítica de la zeolita beta en las reacciones químicas objeto de la presente invención.

Los catalizadores que contienen zeolita beta adecuados para la utilización en reactores catalíticos de lecho fijo, se preparan partiendo de la fase activa de zeolita beta y un aglomerante inorgánico.

El aglomerante inorgánico se selecciona de entre aluminio, óxidos de silicio o magnesio, arcillas naturales o combinaciones de los mismos, en proporciones en peso con respecto a la zeolita variables entre 80:20 y 5:95, preferiblemente entre 70:30 y 10:90. Dicha mezcla puede contener además agentes peptizantes y plastificantes. Las condiciones y procedimientos de formación son conocidos por el experto en la materia; el catalizador puede prepararse en pellets, en comprimidos, cilindros o en cualquier otra forma adecuada con este fin. Resultan particularmente preferidos los procedimientos de formación del catalizador basado en la zeolita beta descritos en la patente EP nº 847.802, en donde se une una zeolita de tipo beta en forma de amonio/alquilamonio a un aglomerante inorgánico, según un procedimiento particular: en este caso, el catalizador resultante, adecuado para la utilización en reactores de lecho fijo, contiene la zeolita beta y se caracterizada por una porosidad extra-zeolita, es decir, la porosidad obtenida mediante adición de la mesoporosidad a la macroporosidad de la composición catalítica, por lo tanto excluyendo la contribución de la microporosidad debida a la zeolita, que tiene un volumen total por lo menos igual a 0,80 ml/g y que consiste, para una fracción de por lo menos 25%, en poros con un radio superior a 100 Å.

El aspecto específico del material zeolita consiste en el comportamiento inesperado observado en términos de selectividad en las reacciones de alquilación y transalquilación de compuestos aromáticos, en particular en reacciones de alquilación de benceno con propileno y etileno, así como en reacciones de transalquilación de benceno con poliisopropilbencenos y polietilbencenos, que proporciona cumeno y etilbenceno, respectivamente: la zeolita beta y los catalizadores derivados de la misma demuestran ser más selectivos para la monoalquilación, con independencia del contenido total de aluminio, con una menor formación de productos secundarios polialquilados no recuperables y otros productos secundarios críticos y una tasa de desactivación reducida del catalizador.

Por lo tanto, un objeto adicional se refiere a un procedimiento de alquilación de hidrocarburos aromáticos, preferiblemente benceno, con etileno o propileno, llevado a cabo en presencia de un catalizador que contiene una zeolita beta, caracterizado por una proporción molar entre la cantidad de sitios ácidos de Lewis (L) y la cantidad de sitios ácidos de Brønsted (B) igual o superior a 1,5.

El procedimiento de alquilación de los compuestos aromáticos, en particular la reacción de alquilación del benceno con propileno o etileno que proporciona cumeno o etilbenceno, respectivamente, se lleva a cabo según lo conocido del estado de la técnica, a temperaturas en el reactor normalmente comprendidas entre 100ºC y 300ºC y presiones de reacción normalmente comprendidas entre 1 y 100 bar. En el caso de la alquilación de benceno con propileno a cumeno, la temperatura preferiblemente se encuentra comprendida entre 150ºC y 200ºC, más preferiblemente entre 120ºC y 180ºC.

En el caso de la alquilación del benceno con etileno o etilbenceno, la temperatura del reactor preferiblemente se encuentra comprendida entre 150ºC y 250ºC, más preferiblemente entre 170ºC y 230ºC.

La presión de reacción, tanto en el caso de la alquilación de benceno con propileno como también con etileno, preferiblemente se selecciona de manera que se lleva a cabo la reacción bajo condiciones de una fase por lo menos parcialmente líquida y, por lo tanto, preferiblemente se encuentra comprendida entre 10 y 50 bar.

La proporción molar entre el compuesto aromático y la olefina alimentada a la reacción normalmente se encuentra comprendida entre 1 y 30, preferiblemente entre 2 y 15.

El procedimiento puede llevarse a cabo en modo discontinuo, semicontinuo o continuo, y en varios tipos de reactor, según lo conocido normalmente del estado de la técnica, aunque preferiblemente se lleva a cabo en continuo en uno o más reactores catalíticos de lecho fijo, en serie. En este caso, la velocidad espacial (WHSV, en términos de kg de mezcla de reactivos alimentada por kg de catalizador, cada hora, en referencia al peso de zeolita únicamente, contenido en el catalizador) normalmente se encuentra comprendida entre 0,1 y 20 h^{-1}, preferiblemente entre 0,5 y 10 h^{-1}. En el caso de que el procedimiento se lleve a cabo en continuo, también resulta posible utilizar una configuración del sistema de reacción que incluya el reciclado parcial del efluente al reactor mismo, posiblemente después de enfriarlo.

Con el fin de superar la naturaleza exotérmica de la reacción y garantizar que la temperatura se mantiene dentro del intervalo seleccionado, el catalizador puede distribuirse en diversas capas o en varios reactores en serie, y puede llevarse a cabo un enfriamiento entre las capas de catalizador o entre un reactor y otro. Los reactivos pueden alimentarse al primero de los lechos catalíticos o reactores en serie, o la alimentación de uno o ambos reactivos puede realizarse en partes en los lechos individuales o en los reactores individuales.

Este procedimiento operativo puede proporcionar una limitación más eficiente de la temperatura de reacción máxima, así como obtener una proporción más alta entre el compuesto aromático y el agente alquilante, con alimentación de la misma proporción global, con una ventaja evidente hacia la selectividad para el producto monoalquilado, tal como es conocido por el experto en la materia.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la transalquilación de hidrocarburos aromáticos con uno o más hidrocarburos aromáticos polialquilados, llevado a cabo en presencia de un catalizador que contiene una zeolita beta, caracterizado por una proporción molar entre la cantidad de sitios ácidos de Lewis (L) y la cantidad de sitios ácidos de Brønsted (B) igual o superior a 1,5, y en donde en la zeolita beta la proporción molar SiO_2/Al_2O_3 varía en el intervalo de 10 a 30. El hidrocarburo aromático preferiblemente es benceno. Los hidrocarburos aromáticos polialquilados preferiblemente son mezclas de hidrocarburos aromáticos, predominantemente hidrocarburos dialquilados. Todavía más preferiblemente, el hidrocarburo aromático polialquilado se selecciona de entre dietilbenceno, posiblemente en una mezcla con trietilbenceno y diisopropilbenceno, posiblemente en una mezcla con triisopropilbenceno. La transalquilación de benceno con dietilbenceno, y posiblemente trietilbenceno, y la transalquilación de benceno con diisopropilbenceno, y posiblemente triisopropilbenceno, resultan particularmente preferidas.

Esta reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 100ºC y 350ºC. En el caso de la transalquilación de benceno a cumeno con poliisopropilbencenos, la temperatura preferiblemente se encuentra comprendida entre 150ºC y 250ºC. En el caso de la transalquilación de benceno a etilbenceno con polietilbencenos, la temperatura preferiblemente se encuentra comprendida entre 180ºC y 300ºC. La presión de reacción preferiblemente se selecciona de manera que la reacción se lleva a cabo bajo condiciones de una fase por lo menos parcialmente líquida, más preferiblemente bajo condiciones de fase líquida y, por lo tanto, preferiblemente se encuentra comprendida entre 20 y 50 bar. El procedimiento preferiblemente se lleva a cabo en modo continuo, en un reactor de lecho fijo. En este caso, la velocidad espacial (WHSV, en términos de kg de mezcla de reactivos alimentada por kg de catalizador, por hora, en referencia al peso de zeolita únicamente, contenido en el catalizador) normalmente se encuentra comprendida entre 0,5 y 10 h^{-1}. La proporción molar entre el hidrocarburo aromático y la suma de los hidrocarburos aromáticos polialquilados en la mezcla de alimentación a la reacción de transalquilación, puede variar entre 1 y 40, preferiblemente entre 3 y 30.

Un aspecto adicional de la presente invención, es un procedimiento mejorado para preparar hidrocarburos aromáticos monoalquilados, que comprende:

a) poner en contacto un hidrocarburo aromático con una olefina, en condiciones de alquilación, en presencia de la zeolita beta caracterizada por una distribución de los sitios ácidos de Lewis y sitios ácidos de Brønsted, que corresponde a una relación molar de [sitios de Lewis] / [sitios de Brønsted] igual o superior a 1,5, y en donde en la zeolita beta la proporción molar de SiO_2/Al_2O_3 varía en el intervalo de 10 a 30;b) separar el producto obtenido en una fracción que contiene el hidrocarburo aromático, una fracción que contiene el hidrocarburo aromático monoalquilado, una fracción que contiene hidrocarburos aromáticos polialquilados, la cual contiene preferiblemente hidrocarburos aromáticos dialquilados, y una fracción de hidrocarburos aromáticos pesados,

c) poner en contacto la fracción que contiene hidrocarburos aromáticos polialquilados, que preferiblemente contiene predominantemente hidrocarburos aromáticos dialquilados, con el hidrocarburo aromático en presencia de la zeolita beta caracterizada por una distribución de los sitios ácidos de Lewis y sitios ácidos de Brønsted, y en donde la relación molar de [sitios de Lewis] / [sitios de Brønsted] igual o superior a 1,5, y en donde en la zeolita beta la proporción molar de SiO_2/Al_2O_3 varía en el intervalo de 10 a 30, en condiciones de transalquilación;

d) separar el producto obtenido de la etapa c) en las mismas fracciones ya obtenidas en la etapa b), y después reciclar la fracción que contiene el hidrocarburo aromático parcialmente a la etapa a) y parcialmente a la etapa c), y la fracción que contiene los hidrocarburos aromáticos polialquilados a la etapa c).

La fracción que contiene el hidrocarburo aromático monoalquilado procedente de la etapa b), donde se envían los efluentes de las etapas c) y a), representa el producto deseado.

La olefina utilizada en la etapa de alquilación preferiblemente se selecciona de etileno y propileno. El hidrocarburo aromático utilizado en la etapa de alquilación y transalquilación preferiblemente es benceno. En el caso de que el producto de alquilación se obtenga de la reacción de alquilación de benceno con propileno, la primera fracción en la etapa (b) consiste principalmente en benceno, la segunda fracción principalmente en cumeno y la tercera fracción principalmente en diisopropilbencenos. En el caso de que el producto de alquilación se obtenga de la reacción de alquilación de benceno con etileno, la primera fracción en la etapa (b) principalmente consiste en benceno, la segunda fracción principalmente en etilbenceno y la tercera fracción principalmente en dietilbencenos.

Se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos para una mejor comprensión.

Ejemplo nº 1

Se añaden 157,1 g de hidróxido de tetraetilamonio al 35% en peso, en solución acuosa, a 35,6 g de agua desmineralizada. A continuación se añaden 14,0 g de aluminato sódico al 54% en peso de Al_2O_3 y seguidamente se añaden 12,2 g de isopropilato de aluminio, a aproximadamente 70ºC, bajo agitación constante hasta obtener una solución límpida. Se añadieron 280,4 g de sílice coloidal Ludox HS 40 al 40% de SiO_2 a dicha solución. Se obtiene una suspensión homogénea que se carga en una autoclave de acero AISI 316 dotado de un agitador de ancla. La mezcla se deja cristalizar bajo condiciones hidrotérmicas a 170ºC durante 24 horas.

En este punto, se enfría la autoclave. Se trata la suspensión de cristalización con 130 g de ácido acético en una solución acuosa a una concentración de 3 N bajo agitación, obteniendo una suspensión bastante densa a la que se añaden 3 litros de agua desmineralizada. La suspensión obtenida de esta manera se filtra. La zeolita resultante seguidamente se dispersa nuevamente en 3 litros de agua desmineralizada, en los que se habían disuelto previamente 50 g de acetato amónico. Tras 3 horas, se filtran las materias sólidas. De esta manera se obtiene un panel húmedo de zeolita beta en forma de amonio/alquilamonio. El panel se seca a 150ºC y después se calcina en aire a 550ºC durante 5 horas. El producto final se analiza mediante difractometría de rayos X de polvo y a partir de estos resultados se observa que el producto aparentemente consiste en zeolita beta de alta pureza. El análisis químico del producto final muestra una proporción molar $[SiO_2] / [Al_2O_3] = 17,2$.

La determinación cualitativa y cuantitativa de los sitios ácidos de Brønsted y de Lewis se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojos, con ayuda de piridina como molécula sonda, tal como describen C.A. Emeis, *Journal of Catalysis* 1993, 141, 347. El procedimiento es el siguiente:

1. se comprime una muestra de zeolita beta formando una pastilla adecuada para la determinación del espectro de IR,

2. la muestra se somete a alto vacío (10^{-5} torr) a 400ºC durante 1 hora en una celda adecuada para medir el espectro de IR.

3. La muestra tratada de esta manera se pone en contacto con piridina, introduciendo sus vapores en la celda a partir de un suministro de líquido adecuado, a una presión igual a la presión de vapor a temperatura ambiente durante 15 minutos.

4. El exceso de piridina se desorbe de la muestra a 250ºC durante 1 hora bajo vacío.

5. Se registra el espectro de IR, midiendo la intensidad integrada, denominada I, de la banda a 1.545 cm^{-1}, asociada con el ion piridinio formado mediante interacción con un sitio ácido de Brønsted y de la banda a 1.455 cm^{-1} asociada a la piridina adsorbida en un sitio ácido de Lewis.

La concentración de los sitios ácidos A (mmol/g de zeolita) se obtiene mediante la ecuación:

$A = I / (\varepsilon \times S)$

en la que S se denomina “espesor” de la pastilla y se indica como (mg/cm^2) y E (cm/micromol) es el coeficiente de extinción molar, para el que se utilizan los valores 2,22 y 1,67 (cm/micromol) para las bandas a 1.545 cm^{-1} y 1.455 cm^{-1}, respectivamente (según lo descrito por C.A. Emeis, *Journal of Catalysis* 1993, 141, 347).

La proporción molar, indicada por el análisis de IR llevado a cabo con la zeolita, entre la cantidad de sitios ácidos de Lewis (L) y la cantidad de sitios ácidos de Brønsted (B) es igual a 2,0.

Las condiciones de síntesis y los resultados relevantes se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo nº 2 (comparativo)

Se añaden 157,1 g de hidróxido de tetraetilamonio al 35% en peso, en una solución acuosa, a 299,5 g de agua desmineralizada. A continuación, se añaden 20,8 g de aluminato sódico al 54% en peso de Al_2O_3, manteniendo la mezcla bajo agitación, a aproximadamente 70ºC, hasta obtener una solución límpida. Se añaden 280,4 g de sílice coloidal Ludox HS 40 al 40% de SiO_2 a la solución. Se obtiene una suspensión homogénea, que se carga en una autoclave de acero AISI 316 dotado de un agitador de ancla. Se deja que el gel cristalice bajo condiciones hidrotérmicas a 170ºC durante 168 horas.

A continuación, se enfría el autoclave y la lechada se trata tal como se ha indicado en el ejemplo 1.

El producto final se somete a análisis de difractometría de rayos X de polvo y el resultado obtenido consiste en zeolita beta de alta pureza. El análisis químico del producto final indica una proporción molar $[SiO_2] / [Al_2O_3] = 16,4$.

Tras el análisis de IR llevado a cabo tal como se indica en el ejemplo 1, la zeolita muestra una proporción molar entre la cantidad de sitios ácidos de Lewis (L) y la cantidad de sitios ácidos de Brønsted (B) igual a 1,2.

Las condiciones de síntesis y los resultados relevantes se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo nº 3 (comparativo)

Se añaden 157,1 g de hidróxido de tetraetilamonio al 35% en peso, en una solución acuosa, a 36,3 g de agua desmineralizada. A continuación, se añaden 14,2 g de aluminato sódico al 54% en peso de Al_2O_3, manteniendo la mezcla bajo agitación, a aproximadamente 70ºC, hasta obtener una solución límpida. Se añaden 280,4 g de sílice coloidal Ludox HS 40 al 40% de SiO_2 a la solución. Se obtiene una suspensión homogénea, que se carga en un autoclave de acero AISI 316 dotado de un agitador de ancla. Se deja que el gel cristalice bajo condiciones hidrotérmicas a 170ºC durante 24 horas.

A continuación, el autoclave se enfría y la lechada se trata tal como se ha indicado en el ejemplo 1.

El producto final se somete a análisis de difractometría de rayos X de polvo y el resultado obtenido es que consiste en zeolita beta de alta pureza. El análisis química del producto final muestra una proporción molar $[SiO_2] / [Al_2O_3] =$ 26.

Tras el análisis de IR llevado a cabo tal como se indica en el ejemplo 1, la zeolita muestra una proporción molar (L/B) entre la cantidad de sitios ácidos de Lewis (L) y la cantidad de sitios ácidos de Brønsted (B) igual a 0,97. Las condiciones de síntesis y los resultados relevantes se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo nº 4 (comparativo)

Se añaden 157,1 g de hidróxido de tetraetilamonio al 35% en peso, en una solución acuosa, a 35,9 g de agua desmineralizada. A continuación, se añaden 14,2 g de aluminato sódico al 54% en peso de Al_2O_3 y 14,3 g de isopropóxido de aluminio, manteniendo la mezcla bajo agitación, a aproximadamente 70ºC, hasta obtener una solución límpida. Se añaden 280,4 g de sílice coloidal Ludox HS 40 al 40% de SiO_2 a la solución. Se obtiene una suspensión homogénea, que se carga en una autoclave de acero AISI 316 dotado de un agitador de ancla. Se dejó que el gel cristalice bajo condiciones hidrotérmicas a 170ºC durante 168 horas.

A continuación, se enfría el autoclave y la lechada se trata tal como se indica en el ejemplo 1.

El análisis de difractometría de rayos X demuestra que el producto obtenido de esta manera es amorfo.

Las condiciones de la síntesis y los resultados relevantes se muestran en la Tabla 1.

En dicha tabla, la primera columna indica el número del ejemplo de referencia, la segunda, tercera, cuarta y quinta columnas indican las proporciones molares entre los diferentes reactivos, para cada ejemplo. La sexta columna indica la duración de la síntesis hidrotérmica. La séptima columna indica la naturaleza de la fase, cristalina o amorfa, obtenida según el análisis de XRD. La octava columna indica el resultado del análisis químico en forma de proporción molar de sílice/alúmina SAR (proporción de sílice a alúmina) y la última columna indica el resultado obtenido mediante valoración con piridina de los sitios ácidos (tal como se ha indicado anteriormente), expresado como proporción molar entre los sitios ácidos de Lewis y los sitios ácidos de Brønsted.

Tabla 1

Ej.	SiO_2/Al_2O_3	TEA/SiO_2	Na/Al	H_2O/SiO_2	$t_{crist.}$ (h)	XRD	SAR	L/B
1	18	0,2	0,71	9,1	24	Beta	17,2	2,0
2	17	0,2	1,00	17	168	Beta	16,41	1,2
3	25	0,2	1,00	9,1	24	Beta	26	0,97
4	17	0,2	0,68	9,1	168	Amorfo	---	---

Puede observarse que una proporción [L] / [B] superior a 1,5, tal como en el ejemplo 1, sólo puede obtenerse operando a proporciones molares de [Na] / [Al] superiores a 0,68 e inferiores a 1.

Por el contrario, durante la operación, incluso a tan sólo el límite superior del intervalo reivindicado para el parámetro [Na] / [Al], se obtiene una proporción [L] / [B] que es inferior a 1,5, tal como en los ejemplos 2 y 3. Al operar por debajo del límite inferior del intervalo reivindicado para el parámetro [Na] / [Al], se obtiene un material amorfo, tal como en el ejemplo 4.

Ejemplo nº 5

Se cargan 0,4 g de la zeolita beta preparada según lo descrito en el ejemplo 1, previamente secados a 120ºC durante 16 horas, en un autoclave calentado eléctricamente con un volumen interno igual a 0,5 litros, dotada de un agitador mecánico y con todos los dispositivos necesarios para la alimentación de los reactivos benceno y propileno.

El autoclave se cierra, se somete a vacío mediante succión con una bomba conectada externamente y seguidamente se cargan 352 g de benceno mediante succión. Se presuriza la autoclave con nitrógeno hasta alcanzar una presión de aproximadamente 6 bar y se inicia el calentamiento hasta la temperatura programada de 150ºC. Una vez la temperatura interior de la autoclave ha alcanzado establemente el valor preseleccionado, se

alimentan rápidamente 26 g de propileno, mediante un tanque presurizado, y la mezcla se deja reaccionar durante exactamente 1 hora, calculada desde el final de la alimentación de propileno.

Al final de la reacción, se descarga el producto y se analiza mediante cromatografía de gases. Los productos siguientes se encuentran presentes en la mezcla al final de la reacción: benceno, cumeno, oligómeros C_6 y C_9 de propileno, diisopropilbencenos diferentes de los isómeros de diisopropilbenceno (fenilo-C_6 = productos aromáticos generalmente indicados con la fórmula $C_{12}H_{18}$), triisopropilbencenos, otros isómeros de triisopropilbenceno (fenilo-C_9 = productos aromáticos generalmente indicados con la fórmula $C_{15}H_{24}$), productos polialquilados con un peso molecular superior al de triisopropilbenceno (productos polialquilados pesados) .

La conversión del propileno demuestra ser superior al 97,0%; la selectividad para el producto monoalquilado (cumeno) con respecto al propileno convertido es igual a 91,3% y la selectividad para (cumeno + diisopropilbencenos + triisopropilbencenos) con respecto al propileno convertido es igual a 97,5%.

La proporción en peso, denominada R, entre la suma de (diisopropilbencenos + triisopropilbencenos + fenilo-C_6 + fenilo-C_9 + productos polialquilados pesados) y la suma de (cumeno + diisopropilbencenos + triisopropilbecenos + fenilo-C_6 + fenilo-C_9 + productos polialquilados pesados) demuestra ser igual a 0,052.

Esta proporción R es una medida de la cantidad total de productos secundarios polialquilados solos con respecto a los productos totales y productos secundarios alquilados formados durante la reacción.

Ejemplo nº 6 (comparativo)

El ensayo catalítico descrito en el ejemplo 5 se repite utilizando la zeolita beta preparada según el ejemplo 2.

Basándose en el análisis de cromatografía de gases del producto de reacción, se calcula una conversión de propileno que es superior a 97,0%, conjuntamente con una selectividad para el producto monoalquilado (cumeno) con respecto al propileno convertido, igual a 90,9% y una selectividad para (cumeno + diisopropilbencenos + triisopropilbencenos) con respecto al propileno convertido igual a 96,6%. La proporción R, definida tal como en el ejemplo 1, demuestra ser igual a 0,061.

Resulta evidente que mediante la utilización del catalizador no representativo de la presente invención, se obtiene una fracción superior de productos secundarios polialquilados con respecto a la obtenida, por el contrario, utilizando un catalizador preparado según el ejemplo 1.

Ejemplo nº 7 (comparativo)

Se repite el ensayo catalítico descrito en el ejemplo 5, utilizando la zeolita beta preparada según lo descrito en el ejemplo 3.

Basándose en el análisis de cromatografía de gases del producto de reacción, se calcula una conversión de propileno que es superior a 98,1%, conjuntamente con una selectividad para el producto monoalquilado (cumeno) con respecto al propileno convertido, igual a 89,8% y una selectividad para (cumeno + diisopropilbencenos + triisopropilbencenos) con respecto al propileno convertido igual a 95,0%. La proporción R, definida tal como en el ejemplo 1, demostró ser igual a 0,064.

Resulta evidente que mediante la utilización del catalizador no representativo de la presente invención, se obtiene una fracción más alta de productos secundarios polialquilados con respecto a la obtenida, por el contrario, al utilizar un catalizador preparado según el ejemplo 1.

Ejemplo nº 8

La zeolita beta del ejemplo 1 en forma de amonio/alquilamonio, es decir en la forma que no ha sido sometida a la etapa final de calcinación, se utiliza para la preparación de un catalizador en forma de pellet adoptando el procedimiento descrito en el ejemplo 4 de la patente EP nº 847.802. Se utilizó alúmina en forma de p-bohemita como aglutinante. El catalizador formado de esta manera se calcina durante 5 horas a 550ºC. El porcentaje de zeolita en el catalizador final es igual a 55% en peso y el catalizador presenta las características de porosidad siguientes: EPV (volumen de porosidad extra-zeolita) igual a 0,85 cm^3/g, fracción de poros con un radio >100 Å igual a 51%.

El catalizador obtenido de esta manera, llamado catalizador A, se utiliza para llevar a cabo un ensayo catalítico continuo de la alquilación de benceno con propileno utilizando un aparato experimental tal como el descrito posteriormente.

El aparato experimental consiste en tanques de reactivo, bombas de alimentación independientes, un mezclador estático de los reactivos antes de su alimentación a la reacción, un reactor de acero situado en el interior de un horno de calentamiento eléctrico dotado de regulación de temperatura en el interior del reactor, un sistema de regulación de la presión interior del reactor mediante una válvula neumática, un enfriador del efluente de reacción y un sistema de recolección de los productos líquidos y gaseosos.

El reactor, situado en el interior del horno calefactado, consiste en un tubo cilíndrico de acero con un sistema de sellado mecánico y un diámetro interno igual a aproximadamente 2 cm.

Una envoltura termométrica con un diámetro igual a 1 mm y que contenía un termopar que puede deslizarse libremente a lo largo del eje mayor del reactor, se encuentra situado en el interior y a lo largo del eje mayor del reactor. Se carga en el reactor el catalizador A, previamente molido y tamizado con el fin de obtener un tamaño de partículas comprendido entre 1 y 1,25 mm, en una cantidad igual a 5 g, para una altura total del lecho catalítico igual a 6 cm.

Se carga una cantidad de material inerte de cuarzo en la parte superior y en la parte inferior del lecho catalítico para una altura igual a 3 cm en la parte superior y 3 cm en la parte inferior del lecho catalítico.

Se activa la calefacción eléctrica del reactor, conjuntamente con un flujo de nitrógeno para secar el catalizador, hasta la temperatura de 150ºC programada en el interior del reactor. Tras alcanzar la temperatura seleccionada, se mantiene el flujo de nitrógeno durante 16 horas, después de lo cual se interrumpe y se alimenta benceno en primer lugar durante dos horas, seguido de propileno, con el fin de obtener un WHSV global igual a 20 h^{-1} y una proporción molar de [benceno] / [propileno] de la alimentación igual a 7. La presión a la que se lleva a cabo la reacción es igual a 38 bar.

Se extraen muestras del efluente de reacción tras 21, 93, 118, 260 y 284 horas de reacción llevada a cabo en modo continuo bajo las mismas condiciones de reacción, que posteriormente se someten a análisis de cromatografía de gases.

Basándose en el análisis llevado a cabo en cada muestra de efluente de reacción, la conversión de propileno demostró ser en todos los casos superior a 99,0%. También se obtuvieron los rendimientos medios siguientes del catalizador A:

• selectividad para cumeno con respecto al propileno convertido de 90,2% con una desviación estándar de 0,4%,

• selectividad para (cumeno + diisopropilbencenos + triisopropilbencenos) con respecto al propileno convertido de 99,7% con una desviación estándar de 0,06%,

• concentración de n-propilbenceno con respecto a cumeno de 238 ppm con una desviación estándar de 14 ppm,

• concentración de oligómeros C_6 a C_9 de propileno con respecto a cumeno de 204 ppm.

Durante el ensayo, se registró la posición correspondiente a la temperatura máxima, determinada a partir de la exotermia de la reacción, mediante el termopar deslizante a lo largo del eje mayor del reactor. De esta manera, resulta posible medir la tasa de avance del denominado punto caliente, que representa una medición directa de la tasa de desactivación del catalizador. Mediante extrapolación de la medición al extremo del lecho catalítico, resultó posible estimar el nivel de producción de cumeno al alcanzar dicho punto extremo del lecho catalítico, en relación a una cantidad total de catalizador cargado, de 2.800 kg de cumeno/kg de catalizador A.

Ejemplo nº 9 (comparativo)

La zeolita beta del Ejemplo 2 en forma de amonio/alquilamonio se utiliza para la preparación de un catalizador en forma de pellet adoptando el procedimiento descrito en el ejemplo 4 de la patente EP nº 847.802. Se utiliza alúmina en la forma de p-bohemita. El catalizador formado de esta manera se calcina durante 5 horas a 550ºC. El porcentaje de zeolita en el catalizador final es igual a 55% en peso y el catalizador presentaba las características de porosidad siguientes:

EPV (volumen de poro extra-zeolita) igual a 0,82 cm^3/g, fracción de poros con un radio >100 Å de 52%.

El catalizador obtenido de esta manera, denominado catalizador B, no es representativo de la presente invención.

Se utiliza el catalizador B para llevar a cabo un ensayo catalítico continuo de alquilación de benceno con propileno utilizando un aparato experimental tal como el descrito en el ejemplo 8 y con el mismo procedimiento de activación y operativo del ensayo catalítico mismo.

Las muestras se extraen del efluente de reacción tras 47, 124, 165, 190 y 286 horas de reacción llevada a cabo en continuo bajo las mismas condiciones de reacción, que posteriormente se someten a análisis de cromatografía de gases.

Basándose en el análisis realizado con cada muestra de efluente de reacción, la conversión de propileno demostró en todos los casos ser superior a 99,0%. También se obtuvieron los rendimientos medios siguientes de catalizador B:

• selectividad para cumeno con respecto al propileno convertido de 87,5% con una desviación estándar de 0,4%,

• selectividad para (cumeno + diisopropilbencenos + triisopropilbencenos) con respecto al propileno convertido de 99,7% con una desviación estándar de 0,03%,

• concentración de n-propilbenceno con respecto a cumeno igual a 253 ppm con una desviación estándar de 8 ppm,

• concentración de oligómeros C_6 a C_9 de propileno con respecto a cumeno igual a 264 ppm.

También en este caso, durante el ensayo, se registró la posición correspondiente a la temperatura máxima mediante el termopar deslizante a lo largo del eje mayor del reactor, para medir la tasa de avance del denominado punto caliente, que representa una medición directa de la tasa de desactivación del catalizador. Mediante extrapolación de la medición hasta el punto extremo del lecho catalítico, resultó posible estimar un nivel de producción de cumeno en relación a la cantidad total de catalizador cargado de 2.150 kg de cumeno/kg de catalizador B.

El catalizador B, que no es representativo de la presente invención, presenta una selectividad para cumeno con respecto al propileno convertido, es decir, selectividad para el producto monoalquilado, que es mucho menor que la obtenida con el catalizador A. Ello resulta todavía más evidente a partir del resultado referido a la selectividad para (cumeno + diisopropilbenceno + triisopropilbencenos) con respecto al propileno convertido para el catalizador B que, por otra parte, es sustancialmente análogo al ya obtenido para el catalizador A. En otras palabras, al utilizar el catalizador A, se obtiene una distribución de productos monoalquilados y dialquilados más dirigida hacia el producto monoalquilado que la obtenida con el catalizador B, que no es representativo de la presente invención, con la misma selectividad para la formación global de productos monoalquilados y dialquilados.

Además, el catalizador B, muy probablemente como resultado de la mayor formación de productos oligoméricos C_6-C_9 de propileno con respecto al catalizador A, está caracterizado porque comprende una tasa de desactivación más alta que la registrada para el catalizador A.

Ejemplo nº 10

El mismo catalizador A ya utilizado en el ejemplo 8 se somete a un ensayo catalítico bajo las mismas condiciones indicadas en el ejemplo 8 excepto por la temperatura del reactor, que se fijó en 140ºC.

Se extraen muestras del efluente de reacción tras 46, 119, 137, 142 y 160 horas de reacción llevada a cabo en continuo bajo las mismas condiciones de reacción, que se someten posteriormente a análisis de cromatografía de gases.

Basándose en el análisis de cromatografía de gases, la conversión de propileno demostró ser en todos los casos superior a 99,0%. También se obtuvieron los rendimientos medios siguientes de catalizador A:

• selectividad para cumeno con respecto al propileno convertido de 89,9% con una desviación estándar de 0,8%,

• selectividad para (cumeno + diisopropilbencenos) con respecto al propileno convertido de 99,5% con una desviación estándar de 0,08%,

• concentración de n-propilbenceno con respecto a cumeno igual a 187 ppm con una desviación estándar de 7 ppm,

• concentración de oligómeros C_6 a C_9 de propileno con respecto a cumeno igual a 279 ppm.

También en este caso, durante el ensayo, se registró la posición correspondiente a la temperatura máxima mediante un termopar deslizante a lo largo del eje mayor del reactor, para la medición de la tasa de avance del denominado punto caliente, que representa una medición directa de la tasa de desactivación del catalizador. Mediante extrapolación de la medición hasta el punto extremo del lecho catalítico, resultó posible estimar un nivel de producción de cumeno en relación a la cantidad total de catalizador cargado igual a 1.730 kg de cumeno/kg de catalizador A.

Por lo tanto, la formación de los oligómeros n-propilbenceno y propileno seguía la tendencia esperada: el primero se reducía con una reducción de la temperatura, mientras que el segundo se incrementaba con una reducción de la temperatura con respecto a lo ya obtenido con el catalizador A, en el que la reacción se llevó a cabo a una temperatura más alta que en el Ejemplo 8 anterior.

Las temperaturas de reacción más bajas en consecuencia pueden seleccionarse para la producción de cumeno con un grado particular y elevado de pureza.

Ejemplo nº 11 (comparativo)

El mismo catalizador B ya utilizado en el ejemplo 9 se somete a un ensayo catalítico bajo las mismas condiciones indicadas en el ejemplo 10, con una temperatura de reacción que se fija en 140ºC.

Se extraen muestras del efluente de reacción tras 28, 94, 100, 118 y 122 horas de reacción llevada a cabo en continuo bajo las mismas condiciones de reacción, que posteriormente se someten a análisis de cromatografía de gases.

Basándose en el análisis de cromatografía de gases, la conversión de propileno demostró en todos los casos ser superior a 99,0%. También se obtuvieron los rendimientos medios siguientes de catalizador B:

• selectividad para cumeno con respecto al propileno convertido de 87,3% con una desviación estándar de 0,4%,

• selectividad para (cumeno + diisopropilbencenos) con respecto al propileno convertido de 99,2% con una desviación estándar de 0,2%,

• concentración de n-propilbenceno con respecto a cumeno igual a 188 ppm con una desviación estándar de 2 ppm,

• concentración de oligómeros C_6 a C_9 de propileno con respecto a cumeno igual a 443 ppm.

También en este caso, durante el ensayo, se registró la posición correspondiente a la temperatura máxima mediante el termopar deslizante a lo largo del eje mayor del reactor, para la medición de la tasa de avance del denominado puente caliente, que representa una medición directa de la tasa de desactivación del catalizador. Mediante extrapolación de la medición hasta el punto extremo del lecho catalítico, resultó posible estimar un nivel de producción de cumeno en relación a la cantidad total de catalizador cargado igual a 1.020 kg de cumeno/kg de catalizador B.

Resulta evidente que utilizando también el catalizador B a una temperatura de 140ºC, se produce una reducción efectiva de la formación de n-propilbenceno con respecto a lo obtenido con el mismo catalizador B al llevar a cabo la reacción a una temperatura de 150ºC. Sin embargo, esta reducción se asocia a un incremento considerable de la formación de oligómeros de propileno y una consecuente reducción significativa de la duración del catalizador, que es mucho más clara que la obtenida con el catalizador A a la misma temperatura.

Por lo tanto, el catalizador A permite llevar a cabo la reacción a temperaturas más favorables para obtener una reducción de la formación de impurezas de n-propilbenceno que no pueden obtenerse, por el contrario, con catalizador B, que no es representativo de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la transalquilación de hidrocarburos aromáticos, que comprende poner en contacto un hidrocarburo aromático con uno o más hidrocarburos aromáticos polialquilados, en presencia de una zeolita beta, caracterizado por una distribución de los sitios ácidos de Lewis y los sitios ácidos de Brønsted correspondiente a una proporción molar [sitios de Lewis] / [sitios de Brønsted] igual o superior a 1,5, y en donde en la zeolita beta la proporción molar de SiO_2/Al_2O_3 varía dentro del intervalo de 10 a 30.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde al hidrocarburo aromático es benceno.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde los hidrocarburos aromáticos polialquilados son mezclas que contienen hidrocarburos aromáticos dialquilados.

4. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el hidrocarburo aromático polialquilado se selecciona de dietilbenceno, opcionalmente en una mezcla con trietilbenceno, y diisopropilbenceno, opcionalmente en una mezcla con triisopropilbenceno.

5. E procedimiento según la reivindicación 1, llevado a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 350ºC.

6. El procedimiento según la reivindicación 5, en donde el hidrocarburo aromático es benceno, los hidrocarburos aromáticos polialquilados son poliisopropilbencenos y la temperatura está en el intervalo de 150 a 250ºC.

7. El procedimiento según la reivindicación 5, en donde el hidrocarburo aromático es benceno, los hidrocarburos aromáticos polialquilados son polietilbencenos y la temperatura está en el intervalo de 180 a 300ºC.

8. El procedimiento según la reivindicación 5, llevado a cabo en condiciones de una fase por lo menos parcialmente líquida.

9. El procedimiento según la reivindicación 8, llevado a cabo en condiciones de fase líquida.

10. El procedimiento según la reivindicación 8 o 9, llevado a cabo a una presión en el intervalo de 20 a 50 bar.

11. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la proporción molar entre el hidrocarburo aromático y la suma de los hidrocarburos aromáticos polialquilados varía de 1 a 40.

12. El procedimiento según la reivindicación 11, en donde la proporción molar está en el intervalo de 3 a 30.

13. El procedimiento según la reivindicación 1, llevado a cabo en presencia de una composición catalítica que contiene:

- una zeolita de tipo beta caracterizada por una distribución de los sitios ácidos de Lewis y los sitios ácidos de Brønsted correspondiente a una proporción molar [sitios de Lewis] / [sitios de Brønsted] igual o superior a 1,5;

- un aglutinante inorgánico.

14. El procedimiento según la reivindicación 13, en donde la composición catalítica se caracterizada por una porosidad extra-zeolita que presenta un volumen total superior o igual a 0,80 ml/g y que consiste en una fracción de por lo menos el 25% de poros con un radio superior a 100 Å, y en donde dicha porosidad extra-zeolita es la porosidad obtenida mediante la adición de la mesoporosidad a la macroporosidad de la composición catalítica.

15. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde en la zeolita beta, la proporción molar SiO_2/Al_2O_3 varía dentro del intervalo de 10 a 25.

16. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde en la zeolita beta, en la forma de aglomerados submicrométricos de cristalitas, por lo menos 90% de las cristalitas presenta una dimensión inferior a 300 Å.

17. El procedimiento según la reivindicación 13, en donde en la composición catalítica el aglutinante inorgánico se selecciona de óxidos de aluminio, silicio o magnesio, arcillas naturales o combinaciones de los mismos.

18. El procedimiento según la reivindicación 13, en donde en la composición catalítica, la proporción en peso entre aglutinante y zeolita varía de 80:20 a 5:95.