

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 951**

51 Int. Cl.:

C07C 2/66 (2006.01)

C07C 15/073 (2006.01)

C07C 15/085 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2010 PCT/IB2010/000273**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.08.2010 WO10092466**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2010 E 10706745 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2396292**

54 Título: **Procedimiento integrado para la preparación de etilbenceno y cumeno**

30 Prioridad:

16.02.2009 IT MI20090202

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

04.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BENCINI, ELENA y
DEL SEPPIA, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 661 951 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 integrado para la preparación de etilbenceno y cumeno

El documento WO 99/08984 da a conocer un procedimiento de producción de cumeno y etilbenceno en el cual se suministra una mezcla conjunta de etileno y propeno en la primera etapa de alquilación, separándose a continuación el cumeno y prosiguiendo la alquilación de benceno en una segunda etapa de reacción.

La presente invención versa sobre un proceso integrado para preparar cumeno y etilbenceno mediante la alquilación de benceno que comprende las siguientes etapas:

- (a) poner en contacto benceno y etileno en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
- (b) poner en contacto la mezcla resultante de la etapa anterior con propileno, y posiblemente con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
- (c) someter a separación la mezcla resultante de la etapa (b) para aislar al menos una fracción que contiene etilbenceno y una fracción que contiene cumeno.

En la etapa (c) también puede aislarse una fracción que contiene polialquilbencenos que ha de enviarse a una etapa de trasalquilación para la recuperación de etilbenceno y cumeno adicionales.

El cumeno, o isopropilbenceno, es un importante producto intermedio de industrias químicas básicas, usado principalmente como precursor para la preparación de fenol, útil a su vez como producto intermedio en la preparación de caprolactama, a partir de la cual se produce el nailon.

La síntesis industrial del fenol comprende las siguientes etapas: alquilación de benceno para formar cumeno, la oxidación de cumeno formando hidroperóxido de cumeno y la subsiguiente reorganización para dar fenol y acetona.

El etilbenceno también es un importante producto intermedio de industrias químicas básicas, usado 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 del estireno comprende las etapas de alquilación del benceno para formar etilbenceno y la transformación de etilbenceno para formar estireno mediante una reacción de deshidrogenación.

En lo que respecta a la alquilación del benceno para producir cumeno o etilbenceno, los catalizadores a base de ácido fosfórico y tierra de diatomeas para reactores de lecho fijo o AlCl_3 en una suspensión espesa siguen usándose de forma generalizada en la industria petroquímica.

Sin embargo, hay problemas relativos al impacto y la seguridad medioambientales ligados a estos procesos: el uso de estos catalizadores es, de hecho, particularmente problemático debido a la corrosión, a la producción de subproductos orgánicos tóxicos y a la eliminación de los catalizadores agotados.

En 1965 se describió por vez primera la preparación de cumeno usando como catalizador alternativo zeolita X o zeolita Y (Minachev, Kr. M., et al, Neftekhimiya 5 (1965) 676). Posteriormente, Venuto et al. (J. Catal. 5, (1966) 81) describieron el uso de zeolitas que tienen una estructura de faujasita para la alquilación de benceno por medio de olefinas ligeras, tales como el propileno. El documento US 4.292.457 describe el uso de zeolitas de tipo ZSM-5 para la alquilación de benceno con propileno.

Se han obtenido resultados industriales óptimos en la síntesis de cumeno o etilbenceno usando zeolitas con estructuras de tipo beta, según se describe en el documento EP 432814, en particular usando catalizadores que comprenden zeolita beta según lo que se describe en los documentos EP 687500 y EP 847802.

Una vez que se ha obtenido cumeno, este es transformado en fenol por medio de una etapa de oxidación para formar hidroperóxido de cumeno, seguido por una etapa de tratamiento con ácido que causa la ruptura del enlace peróxido con la formación de fenol y acetona.

El fenol se usa principalmente en la preparación de bisfenol A (aproximadamente 35%), resinas fenólicas (aproximadamente 35%), caprolactama (aproximadamente 15%), anilina, alquilfenoles, xilenoles, etc., mientras que la acetona se usa principalmente en la producción de metacrilato de metilo (aproximadamente 45%), bisfenol A (aproximadamente 20%), disolventes (aproximadamente 17%) y cetona metilisobutilica (aproximadamente 8%).

En lo que respecta al etilbenceno, una vez que este ha sido obtenido, es transformado en estireno mediante una reacción de deshidrogenación, y el producto obtenido es usado en la preparación de materiales plásticos tales como homopolímero de poliestireno cristalino o expandible, copolímeros de SAN y cauchos de SBS, copolímeros bifásicos de ABS o HIPS.

Ahora se ha descubierto un proceso integrado para la producción de etilbenceno y cumeno que, con respecto a los procesos individuales de alquilación de benceno para producir cumeno y de alquilación de benceno para producir etilbenceno, permite la máxima explotación de la planta, con ventajas en términos de consumo de materia prima y energía y una reducción de costes, que permite inesperadamente que se obtengan resultados óptimos en términos de producción y selectividad.

Un objeto de la presente invención versa, por lo tanto, sobre un proceso integrado para preparar cumeno y etilbenceno mediante la alquilación de benceno que comprende las siguientes etapas:

- (a) poner en contacto benceno y etileno en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
- (b) poner en contacto la mezcla resultante de la etapa anterior con propileno, y posiblemente con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
- (c) someter a separación la mezcla resultante de la etapa (b) para aislar al menos una fracción que contiene etilbenceno y una fracción que contiene cumeno.

Con el proceso integrado de la presente invención, se obtienen inesperadamente resultados óptimos en términos de producción y selectividad, aunque no haya ninguna etapa de separación o purificación entre las etapas (a) y (b) de alquilación. En particular, se limita inesperadamente la formación de subproductos hipotéticamente favorecidos —tales como isopropilbenceno etílico— y de subproductos pesados irrecuperables —tales como difeniletanos, difeniletanos alquílicos, difenilpropanos y difenilpropanos alquílicos—. Según se demuestra posteriormente en la presente memoria, pueden aumentarse más los resultados óptimos en términos de producción y selectividad mediante la recuperación de los subproductos de polialquilbenceno por medio de una etapa individual de trasalquilación. Además, el proceso integrado de la presente invención no requiere necesariamente el suministro de benceno nuevo en la etapa (b) de alquilación, mientras que, posiblemente, permite la reutilización en esta etapa del benceno derivado de la etapa (c) de separación; por lo tanto, es evidente que el proceso integrado de la presente invención requiere menor cantidad de benceno que la necesaria en los dos procesos de alquilación de benceno a cumeno y de benceno a etilbenceno considerados por separado.

Según un aspecto preferente de la presente invención, para maximizar la formación de cumeno y etilbenceno, el producto obtenido de la etapa (b) puede ser separado en una fracción (1) que contiene benceno, una fracción (2) que contiene etilbenceno, una fracción (3) que contiene cumeno y una fracción (4) que contiene polialquilbencenos. La fracción (1) puede ser resuministrada opcionalmente a las etapas (a) y/o (b), y la fracción (4) puede ser resuministrada opcionalmente a las etapas (a) y/o (b), para experimentar una trasalquilación, al menos parcial, para dar cumeno y etilbenceno adicionales.

En particular, con respecto a la etapa (b) del procedimiento de la presente invención, esto puede efectuarse sin adición alguna de benceno adicional, salvo el ya contenido en la mezcla resultante de la etapa (a), o añadiendo más benceno. En este segundo caso, pueden usarse benceno nuevo o la fracción (1) que contiene benceno derivada de la etapa (c) o ambos: un aspecto preferente es usar solo la fracción (1) que contiene benceno derivada de la etapa (c).

Según un aspecto particularmente preferente, la trasalquilación de la fracción de polialquilatos derivada de la etapa (c) se efectúa en un reactor específico, en el que esta fracción de polialquilatos es puesta en contacto con una carga de alimentación de benceno, en presencia de un catalizador de trasalquilación que contiene una zeolita. Además, con respecto a la etapa de trasalquilación, se obtienen resultados óptimos en términos de producción y selectividad, aunque la fracción (4) suministrada a la etapa de trasalquilación contenga productos derivados tanto de la polialquilación del benceno con etileno como de la polialquilación del benceno con propileno, además de una pequeña cantidad de compuestos polialquilados mixtos que contiene grupos tanto etilo como propilo.

Por lo tanto, según esto, un aspecto particularmente preferente de la presente invención está relacionado con un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- (a) poner en contacto benceno y etileno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
- (b) poner en contacto la mezcla resultante de la etapa anterior con propileno, y posiblemente con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
- (c) someter a separación la mezcla resultante de la etapa (b) para aislar al menos: (1) una fracción que contiene benceno, (2) una fracción que contiene etilbenceno, (3) una fracción que contiene cumeno, (4) una fracción que contiene polialquilbencenos;
- (d) poner en contacto la fracción (4) que contiene polialquilbencenos con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de trasalquilación, para obtener cumeno y etilbenceno.

También cuando el proceso integrado comprende la etapa de trasalquilación, es preferible usar etileno en la etapa (a) y propileno en la etapa (b), y, por lo tanto, el proceso integrado según la presente invención comprende las siguientes etapas:

- (a) poner en contacto benceno y etileno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
- 5 (b) poner en contacto la mezcla resultante de la etapa anterior con propileno, y posiblemente con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
- (c) someter a separación la mezcla resultante de la etapa (b) para aislar al menos: (1) una fracción que contiene benceno, (2) una fracción que contiene etilbenceno, (3) una fracción que contiene cumeno, (4) una fracción que contiene polialquilbencenos;
- 10 (d) poner en contacto la fracción (4) que contiene polialquilbencenos con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de trasalquilación, para obtener cumeno y etilbenceno.

También en este caso, puede suministrarse benceno nuevo a la etapa (b) y/o puede volver a suministrarse a las etapas (a) y/o (b), y/o (d) la fracción de benceno obtenida de la separación de la etapa (c).

- 15 Los catalizadores usados en las etapas (a) y (b) pueden ser iguales o diferentes, pueden contener una o más zeolitas conocidas a los expertos para la alquilación de los hidrocarburos aromáticos con olefinas. Preferentemente, se usa una única zeolita. Las zeolitas que pueden ser utilizadas bien, se seleccionan entre zeolita beta, zeolita Y, MCM-22, zeolita ZSM-12 y mordenita. Estas zeolitas están descritas en "Atlas of zeolite structure types", Ch. Baerlocher, W. M. Meier y D. H. Olson, 2001, 5ª edición, Elsevier.

- 20 Las zeolitas se usan en forma ácida —es decir, en la forma en la que todas las cargas negativas derivadas del aluminio presente en la estructura están contrarrestadas por iones de hidrógeno—, o preponderantemente ácida.

Un aspecto preferente es usar la misma zeolita tanto en la etapa (a) como en la (b), y, en particular, un aspecto preferente es usar zeolita beta tanto en la etapa (a) como en la etapa (b).

La zeolita beta que puede ser usada convenientemente en el catalizador de la presente invención corresponde a la descrita en el documento US 3.308.069, y es un material cristalino poroso que tiene la composición

- 25
$$[(x/n) M (1 \pm 0,1-x) TEA] AlO_2.ySiO_2.wH_2O$$

en la que n es el estado de oxidación de M, x es menor que 1, y se encuentra entre 5 y 100, w entre 0 y 4, M es un metal seleccionado entre los de los grupos IA, IIA, IIIA del sistema periódico o entre metales de transición y TEA es hidróxido de tetraetilamonio.

- 30 Un aspecto preferente de la presente invención es que la zeolita beta esté en forma ácida; es decir, en la forma en la que el ion H^+ tiene presentes inicialmente cationes metálicos parcial o totalmente sustituidos.

Esta sustitución se efectúa según métodos conocidos por medio de un intercambio con iones de amonio, lavado y una calcinación posterior.

- 35 Los catalizadores que pueden ser usados en las etapas (a) y (b) del proceso integrado de la presente invención pueden comprender aglutinantes adecuados; por ejemplo, óxidos de los grupos IIIA, IVA y IVB. Más preferentemente, el sistema catalítico puede contener un óxido de Si o Al como vehículo aglutinante. Aún más preferentemente, el sistema catalítico puede contener γ -alúmina como vehículo aglutinante. La γ -alúmina es un material conocido comercialmente disponible en forma, preferida para los fines de la presente invención, de los precursores bohemita o p-bohemita, transformados subsiguientemente en γ -alúmina durante la preparación del sistema catalítico, en la fase final de calcinación. El ligando es usado, preferentemente, en una cantidad en peso relativo con respecto al sistema catalítico que oscila entre 5:95 y 95:5. Un aspecto particularmente preferente de la presente invención es usar las composiciones catalíticas que contienen zeolita beta descritas en los documentos EP 687500 y EP 847802: es decir, composiciones catalíticas que contienen zeolita beta y un ligando inorgánico caracterizadas porque la porosidad extra zeolítica es tal que consiste, para una fracción de al menos un 25%, en poros con un radio mayor que 100 Å (EP 687500), y composiciones catalíticas que contienen zeolita beta y un
- 40 ligando inorgánico que tienen una porosidad extra zeolítica que es tal que consiste, para una fracción de al menos un 25%, en poros con un radio mayor que 100 Å, y caracterizadas por un volumen total de poros extrazeolíticos mayor o igual que 0,80 ml/g.
- 45

- 50 Las reacciones de alquilación de las etapas (a) y (b) pueden llevarse a cabo en continuo, semicontinuo o por lotes. Las reacciones pueden efectuarse en fase gaseosa, fase líquida o fase mixta. Un aspecto particularmente preferente es operar en continuo y en fase líquida tanto en la etapa (a) como en la etapa (b). Para mantener la temperatura en un intervalo preferente y reducir la formación de polialquilatos como subproductos, el catalizador puede ser dispuesto en el reactor en diversas capas; se efectúa un apagado entre una capa y otra, con disolventes inertes y/o parte del benceno y/o parte de la olefina. Operando adecuadamente, se pueden obtener proporciones elevadas de benceno/olefina en una única capa, sin aumentar la misma proporción total, con evidentes ventajas para la

separación subsiguiente y los posibles reciclados. Las reacciones de alquilación de las etapas (a) y (b) pueden llevarse a cabo de forma adecuada en dos o más reactores en serie, interenfriándose para controlar la temperatura. El suministro de la olefina y/o del compuesto aromático puede ser convenientemente distribuido entre los diversos reactores y las diferentes capas de los reactores; puede ser diluido con benceno o con un producto inerte para favorecer al control de la temperatura.

Según un aspecto preferente, las reacciones de las etapas (a) y (b) se efectúan a una temperatura de reacción que oscila entre 100 y 300°C, preferentemente entre 120 y 250°C. La presión es generalmente igual o mayor que la presión atmosférica y, preferentemente, oscila entre 1 y 5 MPa (10 a 50 bar), aún más preferentemente entre 2,03 y 4,56 MPa (20 a 45 atm); la velocidad espacial VEHP oscila entre 0,1 y 10 horas⁻¹.

En la etapa (a), el suministro de la olefina corresponde preferentemente a una proporción molar de benceno/olefina que oscila entre 1 y 20, aún más preferentemente entre 2 y 8. En la etapa (b), el suministro de la olefina corresponde preferentemente a una proporción molar de benceno/olefina que oscila entre 1 y 20, aún más preferentemente que oscila entre 2 y 8, refiriéndose el benceno al contenido en la mezcla derivada de la etapa (a), y posiblemente a benceno nuevo añadido adicionalmente y/o a benceno reciclado contenido en la fracción (1) derivada de la etapa (c) de separación.

En particular, según la presente invención, en la etapa (b), se suministra una mezcla que contiene benceno, etilbenceno y dietilbenceno cuando en la etapa (a) se usa etileno, mientras que se suministra una mezcla que contiene benceno, cumeno y diisopropilbenceno cuando en la etapa (a) se usa propileno.

La etapa (c) de separación puede ser efectuada usando cualquiera de los métodos conocidos para los expertos en la técnica. Por ejemplo, el producto obtenido puede ser fraccionado en una sección S de separación usando métodos convencionales de separación, tales como, por ejemplo, desgasificación, destilación y segregación de líquidos, para obtener una primera fracción que contiene principalmente benceno, una segunda fracción que contiene principalmente etilbenceno, una tercera fracción que contiene principalmente isopropilbenceno y una cuarta fracción que contiene principalmente polialquilbencenos.

La fracción de polialquilbencenos contiene principalmente dietilbenceno, diisopropilbenceno e isopropilbenceno etílico.

La primera fracción puede ser reutilizada en las etapas (a) y/o (b), y/o en la etapa (d) de trasalquilación, cuando está presente, en la que es añadida al benceno nuevo suministrado para que reaccione con la cuarta fracción, que contiene polialquilbencenos, y produzca, además, los productos deseados isopropilbenceno y etilbenceno.

La trasalquilación de la etapa (d) se efectúa poniendo la fracción (4) que contiene polialquilbencenos en contacto con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de trasalquilación para obtener cumeno y etilbenceno.

El benceno usado en esta etapa puede derivar, al menos en parte, del benceno contenido en la fracción (1) derivada de la etapa (c) de separación. La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene zeolita: en dicha etapa (d) puede usarse como catalizador de trasalquilación cualquier zeolita conocida para los expertos en la técnica. Preferentemente se usa una zeolita seleccionada entre zeolita Y y zeolita beta.

Un aspecto preferente es usar un catalizador que contenga zeolita Y.

Los catalizadores que pueden ser usados en la etapa (d) del proceso integrado de la presente invención pueden comprender aglutinantes adecuados; por ejemplo, óxidos de los grupos IIIA, IVA y IVB. Más preferentemente, el sistema catalítico puede contener un óxido de Si o Al como vehículo aglutinante. Aún más preferentemente, el sistema catalítico puede contener γ -alúmina como vehículo aglutinante. La γ -alúmina es un material conocido comercialmente disponible en forma, preferida para los fines de la presente invención, de los precursores bohemita o p-bohemita, transformados subsiguientemente en γ -alúmina durante la preparación del sistema catalítico, en la fase final de calcinación. El ligando es usado, preferentemente, en una cantidad en peso relativo con respecto al sistema catalítico que oscila entre 5:95 y 95:5. Cuando en la etapa (d) se usa zeolita beta, un aspecto preferente es usar las composiciones catalíticas que contiene zeolita beta descritas en los documentos EP 687500 y EP 847802. Cuando, según un aspecto particularmente preferente, en la etapa (d) se usa zeolita Y, el catalizador que contiene zeolita Y usado puede ser el descrito en el documento US2006/0258893; es decir, una composición catalítica que comprende zeolita Y y un ligando inorgánico, siendo el ligando inorgánico γ -alúmina, caracterizada por un volumen de poro, obtenido sumando las fracciones de mesoporosidad y macroporosidad presentes en la misma composición catalítica, mayor o igual que 0,7 cm³/g, consistiendo al menos el 30% de dicho volumen en poros con un diámetro superior a 100 nanómetros.

Las condiciones de temperatura para la reacción de trasalquilación pueden seleccionarse de 100 a 350°C, la presión se selecciona entre 1,01 y 5,07 MPa (10 a 50 atm) y la VEHP oscila entre 0,1 y 200 horas⁻¹. Las condiciones de trasalquilación que pueden ser convenientemente usadas son, por ejemplo, las descritas en los documentos US2006/0258893, EP 687500 y EP 847802.

El producto de reacción de trasalquilación se fracciona usando métodos convencionales de separación; por ejemplo, los descritos anteriormente con referencia a la etapa (c). En particular, un aspecto preferente es usar la misma sección de separación usada para la etapa (c), suministrando a dicha etapa (c) la mezcla resultante de la etapa (d).

Según esto, un aspecto preferente adicional de la presente invención versa sobre un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) poner en contacto benceno y etileno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
- (b) poner en contacto la mezcla resultante de la etapa anterior con propileno, y posiblemente con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
- 10 (c) someter a separación las mezclas resultantes de la etapa (b) y de la etapa (d) para aislar al menos: (1) una fracción que contiene benceno, (2) una fracción que contiene etilbenceno, (3) una fracción que contiene cumeno, (4) una fracción que contiene polialquilbencenos;
- (d) poner en contacto la fracción (4) que contiene los polialquilbencenos con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de trasalquilación para obtener una mezcla que contiene cumeno y etilbenceno;
- 15 (e) volver a suministrar a la etapa (c) la mezcla resultante de la etapa (d);
- (f) posiblemente, volver a suministrar la fracción (1) resultante de la etapa (c) a la etapa (a) y/o a la etapa (b) y/o a la etapa (d).

Cuando se opera según esta realización particular:

- 20 – la primera fracción procedente de la sección de separación de la etapa (c) contiene benceno no convertido procedente tanto de las etapas de alquilación como de la etapa de trasalquilación,
- la segunda fracción procedente de la sección de separación contiene etilbenceno procedente tanto de las etapas de alquilación como de la etapa de trasalquilación,
- la tercera fracción procedente de la sección de separación contiene cumeno procedente tanto de las etapas de alquilación como de la etapa de trasalquilación,
- 25 – la cuarta fracción contiene polialquilbencenos procedentes tanto de las etapas de alquilación como de la etapa de trasalquilación.

El cumeno obtenido según el proceso integrado, objeto de la presente invención, según de cualquiera de las realizaciones anteriormente descritas, puede ser usado para la producción de fenol mediante su oxidación para producir hidroperóxido de cumeno y la subsiguiente reorganización del hidroperóxido para formar fenol y acetona.

- 30 Un objeto adicional de la presente invención versa en particular sobre un proceso para la producción de fenol que comprende las etapas siguientes:
 - (a) poner en contacto benceno y etileno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
 - (b) poner en contacto la mezcla resultante de la etapa anterior con propileno, y posiblemente con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
 - 35 (c) someter a separación la mezcla resultante de la etapa (b) para aislar al menos las siguientes fracciones:
 - (1) una fracción que contiene benceno,
 - (2) una fracción que contiene etilbenceno,
 - (3) una fracción que contiene cumeno,
 - (4) una fracción que contiene polialquilbencenos,
 - 40 (d) posiblemente, poner en contacto la fracción (4) que contiene los polialquilbencenos con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de trasalquilación para obtener una mezcla que contiene cumeno y etilbenceno,
 - (e) posiblemente, volver a suministrar la mezcla resultante de la etapa (d) a la etapa (c);
 - 45 (f) posiblemente, volver a suministrar la fracción (1) resultante de la etapa (c) a la etapa (a) y/o a la etapa (b) y/o a la etapa (d),

- (g) someter a oxidación la fracción (3) que contiene cumeno para obtener hidroperóxido de cumeno,
- (h) reorganizar el hidroperóxido de cumeno para formar fenol y acetona.

Un aspecto preferente es usar etileno como olefina en la etapa (a) y propileno como olefina en la etapa (b). Los diversos pasos de oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno, de reorganización del hidroperóxido para dar fenol y acetona y de purificación del fenol son muy conocidos en la bibliografía, según se describe, por ejemplo, en los documentos US 5.160.497 y US 5.017.729.

La etapa (g) de oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno puede efectuarse, por ejemplo, con oxígeno molecular a una temperatura que oscila entre 60 y 150°C y a una presión que oscila entre 98,07 y 980,67 kPa (1 a 10 kg-f/cm²). Es preferible operar en presencia de un iniciador y un compuesto alcalino para el control del pH.

La etapa (h) para la transformación del hidroperóxido de cumeno en fenol y acetona se efectúa en presencia de un ácido —por ejemplo, un ácido fuerte, tal como el ácido sulfúrico—, o, por ejemplo, una resina intercambiadora o una sílico-alúmina. Al final, la mezcla de reacción es sometida a concentración para recuperar la acetona.

Según un aspecto preferente, en la etapa de separación se aísla una fracción que contiene benceno para volver a ser suministrada a la etapa (a) y/o a la etapa (b) y/o a la etapa (d), junto con una fracción de polialquilbencenos, que ha de ser usada en una etapa separada de trasalquilación con benceno para recuperar más cumeno y más etilbenceno. Dicha reacción de trasalquilación se efectúa según se ha descrito anteriormente; la mezcla resultante puede ser sometida a separación volviendo a suministrarla a la etapa (c) de separación, según se ha descrito anteriormente.

El etilbenceno obtenido según el proceso integrado, objeto de la presente invención, según de cualquiera de las realizaciones anteriormente descritas, puede ser usado para la producción de estireno por medio de una reacción de deshidrogenación.

Un objeto adicional de la presente invención versa en particular sobre un proceso para la producción de estireno que comprende las etapas siguientes:

- (a) poner en contacto benceno y etileno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
- (b) poner en contacto la mezcla resultante de la etapa anterior con propileno, y posiblemente con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
- (c) someter a separación la mezcla resultante de la etapa (b) para aislar al menos las siguientes fracciones:
 - (1) una fracción que contiene benceno,
 - (2) una fracción que contiene etilbenceno,
 - (3) una fracción que contiene cumeno,
 - (4) una fracción que contiene polialquilbencenos,
- (d) posiblemente, poner en contacto la fracción (4) que contiene los polialquilbencenos con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de trasalquilación para obtener una mezcla que contiene cumeno y etilbenceno,
- (e) posiblemente, volver a suministrar la mezcla resultante de la etapa (d) a la etapa (c),
- (f) posiblemente, volver a suministrar la fracción (1) resultante de la etapa (c) a la etapa (a) y/o a la etapa (b) y/o a la etapa (d),
- (g1) someter a deshidrogenación la fracción que contiene etilbenceno para obtener estireno.

Un aspecto preferente es usar etileno como olefina en la etapa (a) y propileno como olefina en la etapa (b). La etapa (g1) es muy conocida en la bibliografía, según se describe, por ejemplo, en el documento US 7.393.986.

Según un aspecto preferente, en la etapa de separación se aísla una fracción que contiene benceno para volver a ser suministrada a la etapa (a) y/o a la etapa (b) y/o a la etapa (d), junto con una fracción de polialquilbencenos, que ha de ser usada en una etapa separada de trasalquilación con benceno para recuperar más cumeno y más etilbenceno. Dicha reacción de trasalquilación se efectúa según se ha descrito anteriormente; la mezcla resultante puede ser sometida a separación volviendo a suministrarla a la etapa (c) de separación, según se ha descrito anteriormente.

Según ya se ha indicado anteriormente, en todos los esquemas de procedimiento previamente descritos, o en los esquemas obtenidos de los mismos, la etapa (b) puede efectuarse sin adición alguna de benceno adicional, además del ya contenido en la mezcla resultante de la etapa (a), o añadiendo más benceno. En este caso, pueden usarse

benceno nuevo o la fracción (1) que contiene benceno derivada de la etapa (c) o ambos: un aspecto preferente es usar solo la fracción (1) que contiene benceno derivada de la etapa (c).

Los siguientes ejemplos tienen el fin de ilustrar la invención sin limitar sus objetivos.

Ejemplo 1

5 Etapa (a): Alquilación de benceno con etileno

En la etapa (a), se usa el catalizador a base de zeolita beta, preparado según se describe en el Ejemplo 4 del documento EP 847 802, como catalizador de alquilación, adoptando la zeolita beta preparada según se describe en los Ejemplos 1 y 3 del documento EP 847 802 y alúmina en forma de bohemita. El reactor usado para el ensayo catalítico es del tipo Berty, consistente en una cámara de reacción que tiene una capacidad de 250 cm³, dentro de la cual hay un cesto de 50 cm³ en el que se carga el catalizador anteriormente descrito. La tapa del reactor está situada en la parte superior de la cámara de reacción, que soporta un rotor al que se hace girar mediante acoplamiento magnético. El reactor está equipado con un sistema de regulación de la temperatura y la presión. Antes de que entre en el reactor, se hace que el benceno que se suministra atraviese una columna de alúmina para reducir la cantidad de agua contenida a menos de 50 ppm, y luego es suministrado en continuo al reactor. El etileno es suministrado por medio de un caudalímetro de masas y mezclado con benceno antes de entrar en el reactor. Las condiciones en las que se lleva a cabo el ensayo son las siguientes: temperatura de reacción igual a 220°C, presión de reacción igual a 3,7 MPa (37 bar), velocidad espacial —expresada como VEHL— igual a 3 horas⁻¹, proporción molar benceno/etileno igual a 5. El efluente del reactor es recogido en un tanque y es analizado mediante cromatografía de gases usando un instrumento HP 5890 Serie 2 equipado con una columna capilar con una fase estacionaria Carbovax 20M y un detector de tipo ionización de llama (FID).

En las anteriores condiciones de reacción, se obtiene una conversión cuantitativa de etileno, con una selectividad al etilbenceno del 80%, una selectividad del etileno a compuestos aromáticos útiles (entendidos como la suma de los polietilbencenos y del etilbenceno producidos deseados recuperables por trasalquilación) del 99,9% y la formación de 2,85 kg de productos pesados por tonelada de etilbenceno producida, conteniendo los productos pesados difeniletanos y difeniletanos alquílicos.

Etapa (b): Alquilación con propileno del producto procedente de la etapa (a) anterior

El catalizador usado es el mismo catalizador que en la anterior etapa (a). El ensayo se efectúa en el mismo reactor descrito en la etapa (a), al que se suministra el líquido en crudo alquilado derivado de la alquilación del benceno con etileno, después de tratamiento en una columna de alúmina. El propileno es suministrado en estado líquido por medio de una bomba isocrática y mezclado con el líquido alquilado antes de entrar en el reactor.

Las condiciones en las que se lleva a cabo el ensayo son las siguientes:

temperatura de reacción igual a 140°C, presión de reacción igual a 3,7 MPa (37 bar), velocidad espacial expresada como VEHL igual a 3 horas⁻¹, proporción molar benceno/propileno igual a 2,7.

El efluente del reactor es recogido en un tanque y es analizado mediante cromatografía de gases según el procedimiento descrito en la etapa (a).

En las anteriores condiciones de reacción, se obtiene una conversión cuantitativa de propileno, con una selectividad al cumeno del 65%, una selectividad del propileno a compuestos aromáticos útiles (entendidos como la suma de los polialquilbencenos y del cumeno producidos deseados recuperables por trasalquilación) del 99,9% y la formación de 2,96 kg de productos pesados por tonelada de producto monoalquilado (etilbenceno + cumeno), conteniendo los productos pesados difeniletanos, difeniletanos alquílicos, difenilpropanos y difenilpropanos alquílicos.

Según puede observarse, la alquilación adicional con propileno del producto líquido alquilado procedente de la etapa (a) no conduce a un deterioro significativo en la formación de productos pesados, representando dichos productos pesados la pérdida de material de todo el proceso.

REIVINDICACIONES

1. Proceso integrado para preparar cumeno y etilbenceno mediante alquilación de benceno que comprende las siguientes etapas:
 - (a) poner en contacto benceno y etileno en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
 - 5 (b) poner en contacto la mezcla resultante de la etapa anterior con propileno, y posiblemente con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
 - (c) someter a separación la mezcla resultante de la etapa (b) para aislar al menos una fracción que contiene etilbenceno y una fracción que contiene cumeno.
2. Proceso integrado según la reivindicación 1 que comprende las siguientes etapas:
 - 10 (a) poner en contacto benceno y etileno en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
 - (b) poner en contacto la mezcla resultante de la etapa anterior con propileno, y posiblemente con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una o más zeolitas,
 - 15 (c) someter a separación la mezcla resultante de la etapa (b) para aislar al menos: (1) una fracción que contiene benceno, (2) una fracción que contiene etilbenceno, (3) una fracción que contiene cumeno, (4) una fracción que contiene polialquilbencenos.
3. Proceso según la reivindicación 2 en el que la fracción (4) que contiene los polialquilbencenos, obtenida en la etapa (c), es reciclada para las etapas (a) y/o (b).
4. Proceso según la reivindicación 2 que, además, comprende una etapa (d) en la que se hace que la fracción (4) que contiene los polialquilbencenos, obtenida en la etapa (c), reaccione con benceno en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de trasalquilación, para obtener cumeno y etilbenceno.
- 20 5. Proceso según la reivindicación 2, 3 o 4 en el que la fracción (1) que contiene benceno es devuelta a las etapas (a) y/o (b), y/o (d), si está presente.
6. Proceso según una o más de las reivindicaciones precedentes en la que se añade benceno nuevo a la etapa (b).
- 25 7. Proceso según la reivindicación 1 o 2 en el que las zeolitas usadas en las etapas (a) y (b) son iguales.
8. Proceso según la reivindicación 1 o 2 en el que las zeolitas usadas en las etapas (a) y (b) se seleccionan entre zeolita beta, zeolita Y, MCM-22, zeolita ZSM-12 y mordenita.
9. Proceso según una o más de las reivindicaciones 6 - 8 en el que se usa zeolita beta tanto en la etapa (a) como en la etapa (b).
- 30 10. Proceso según una o más de las reivindicaciones precedentes en el que las zeolitas usadas en las etapas (a) y (b) están en forma ácida.
11. Proceso según la reivindicación 1 o 2 en el que las reacciones se llevan a cabo continuamente y en fase líquida tanto en la etapa (a) como en la etapa (b).
- 35 12. Proceso según la reivindicación 1 o 2 en el que las reacciones de las etapas (a) y (b) se llevan a cabo a una temperatura de reacción comprendida entre 100 y 300°C, la presión es equivalente a la presión atmosférica o mayor y la velocidad espacial VEHP está comprendida entre 0,1 y 10 horas⁻¹.
13. Proceso según la reivindicación 12 en el que la temperatura está comprendida entre 120 y 250°C y la presión está comprendida entre 1 y 5 MPa (10 y 50 bares).
14. Proceso según la reivindicación 4 en el que en la etapa (d) el catalizador contiene zeolita Y.
- 40 15. Proceso según una o más de las reivindicaciones precedentes que comprende las siguientes etapas:
 - (a) poner en contacto benceno y etileno en presencia de un catalizador que contiene una zeolita,
 - (b) poner en contacto la mezcla resultante de la etapa anterior con propileno, y posiblemente con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita,
 - 45 (c) someter a separación las mezclas resultantes de la etapa (b) y de la etapa (d) para aislar al menos: (1) una fracción que contiene benceno, (2) una fracción que contiene etilbenceno, (3) una fracción que contiene cumeno, (4) una fracción que contiene polialquilbencenos;

- (d) poner en contacto la fracción (4) que contiene los polialquilbencenos con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de trasalquilación para obtener una mezcla que contiene cumeno y etilbenceno;
- (e) volver a suministrar la mezcla resultante de la etapa (d) a la etapa (c);
- 5 (f) posiblemente, volver a suministrar la fracción (1) resultante de la etapa (c) a la etapa (a) y/o a la etapa (b) y/o a la etapa (d).
- 16. Proceso según una o más de las reivindicaciones precedentes que, además, comprende una etapa en la que el cumeno obtenido en la etapa (c) es sometido a oxidación para generar hidroperóxido de cumeno, y una etapa en la que el hidroperóxido de cumeno es sometido a reorganización para generar fenol y acetona.
- 10 17. Proceso según la reivindicación 16 para la producción de fenol que comprende las siguientes etapas:
 - (a) poner en contacto benceno y etileno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita,
 - (b) poner en contacto la mezcla resultante de la etapa anterior con propileno, y posiblemente con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita,
 - (c) someter a separación la mezcla resultante de la etapa (b) para aislar al menos las siguientes fracciones:
 - 15 (1) una fracción que contiene benceno,
 - (2) una fracción que contiene etilbenceno,
 - (3) una fracción que contiene cumeno,
 - (4) una fracción que contiene polialquilbencenos,
 - (d) posiblemente, poner en contacto la fracción (4) que contiene los polialquilbencenos con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de trasalquilación para obtener una mezcla que contiene cumeno y etilbenceno,
 - 20 (e) posiblemente, volver a suministrar la mezcla resultante de la etapa (d) a la etapa (c);
 - (f) posiblemente, volver a suministrar la fracción (1) resultante de la etapa (c) a la etapa (a) y/o a la etapa (b) y/o a la etapa (d),
 - 25 (g) someter a oxidación la fracción (3) que contiene cumeno para obtener hidroperóxido de cumeno,
 - (h) reorganizar el hidroperóxido de cumeno para formar fenol y acetona.
- 18. Proceso según una o más de las reivindicaciones precedentes 1 - 15 que, además, comprende una etapa en la que el etilbenceno obtenido en la etapa (c) es sometido a deshidrogenación para obtener estireno.
- 19. Proceso según la reivindicación 18 para la producción de estireno que comprende las siguientes etapas:
 - 30 (a) poner en contacto benceno y etileno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita,
 - (b) poner en contacto la mezcla resultante de la etapa anterior con propileno, y posiblemente con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita,
 - (c) someter a separación la mezcla resultante de la etapa (b) para aislar al menos las siguientes fracciones:
 - (1) una fracción que contiene benceno,
 - 35 (2) una fracción que contiene etilbenceno,
 - (3) una fracción que contiene cumeno,
 - (4) una fracción que contiene polialquilbencenos,
 - (d) posiblemente, poner en contacto la fracción (4) que contiene los polialquilbencenos con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita, en condiciones de trasalquilación para obtener una mezcla que contiene cumeno y etilbenceno,
 - 40 (e) posiblemente, volver a suministrar la mezcla resultante de la etapa (d) a la etapa (c),

- (f) posiblemente, volver a suministrar la fracción (1) resultante de la etapa (c) a la etapa (a) y/o a la etapa (b) y/o a la etapa (d),
- (g1) someter a deshidrogenación la fracción que contiene etilbenceno para obtener estireno.