

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 473**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/66** (2006.01)

**C07C 15/073** (2006.01)

**C07C 15/085** (2006.01)

**C07C 7/12** (2006.01)

**B01J 29/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2011 PCT/US2011/032661**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2011 WO11146189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2011 E 11783912 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2571833**

54 Título: **Procedimiento de alquiler mejorado**

30 Prioridad:

**20.05.2010 US 346763 P**

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

**09.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VINCENT, MATTHEW, J.;  
NANDA, VIJAY y  
HELTON, TERRY, E.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 685 473 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 de alquilación mejorado

**Campo**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para producir un compuesto aromático alquilado a partir de una corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado y un agente alquilante, en donde dicha corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente contiene venenos de catalizador que son separados al menos parcialmente por contacto con una composición de tratamiento. En particular, esta invención se refiere a procedimientos para producir etilbenceno, cumeno y sec-butilbenceno a partir de corrientes de benceno que contienen venenos de catalizador que se separan al menos parcialmente por contacto con la composición de tratamiento que son materiales cristalinos porosos.

**Antecedentes**

15 De los compuestos alquilaromáticos producidos ventajosamente por el presente procedimiento mejorado, el etilbenceno y el cumeno, por ejemplo, son productos químicos básicos valiosos que se usan industrialmente para la producción de monómero estireno y la coproducción de fenol y acetona respectivamente. De hecho, una ruta común para la producción de fenol comprende un procedimiento que implica la alquilación de benceno con propileno para producir cumeno, seguido de oxidación del cumeno al correspondiente hidroperóxido, y después escisión del hidroperóxido para producir cantidades equimolares de fenol y acetona. El etilbenceno se puede producir por una serie de procedimientos químicos diferentes. Un procedimiento que ha logrado un grado significativo de éxito comercial es la alquilación en fase de vapor de benceno con etileno en presencia de un catalizador de zeolita ZSM-5 ácido. Los ejemplos de dichos procedimientos de producción de etilbenceno se describen en las patentes de EE.UU. nº 3.751.504 (Keown), 4.547.605 (Kresge) y 4.016.218 (Haag). La patente de EE.UU. nº 5.003.119 (Sardina) describe el uso de zeolitas X, Y, L, Beta, ZSM-5, Omega, y mordenita y chabasita en la síntesis de etilbenceno. La patente de EE.UU. nº 5.959.168 (van der Aalst) describe el uso de zeolitas Y, Beta, MCM-22, MCM-36, MCM-49 y MCM-56 en la síntesis de etilbenceno en una instalación diseñada para usar catalizador basado en cloruro de aluminio.

Otro procedimiento que ha logrado un éxito comercial significativo es la alquilación en fase líquida para producir etilbenceno a partir de benceno y etileno puesto que trabaja a menor temperatura que el homólogo en fase de vapor y por lo tanto tiende a dar menores rendimientos de subproductos. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 4.891.458 (Innes) describe la síntesis en fase líquida de etilbenceno con zeolita beta, mientras que la patente de EE.UU. nº 5.334.795 (Chu) describe el uso de MCM-22 en la síntesis en fase líquida de etilbenceno; y la patente de EE.UU. nº 7.649.122 (Clark) describe el uso de MCM-22 en la síntesis en fase líquida de etilbenceno en presencia de un contenido de agua mantenido. La patente de EE.UU. nº 4.549.426 (Inwood) describe la síntesis en fase líquida de alquilbenceno con zeolita Y estabilizada por vapor de agua. La publicación de patente de EE.UU. nº 2009/0234169 A1 (Pelati) describe la alquilación aromática en fase líquida sobre al menos un lecho catalítico que contiene un primer catalizador modificado por inclusión de un ion de metal de tierras raras.

El cumeno se ha producido comercialmente por alquilación en fase líquida de benceno con propileno sobre un catalizador de Friedel-Crafts, en particular ácido fosfórico sólido o cloruro de aluminio. Se ha encontrado que los sistemas de catalizadores basados en zeolitas son más activos y selectivos para la propilación del benceno a cumeno. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 4.992.606 (Kushnerick) describe el uso de MCM-22 en la alquilación en fase líquida de benceno con propileno.

Otras publicaciones muestran el uso de catalizadores que comprenden zeolitas cristalinas para la conversión de materia prima que comprende un compuesto aromático alquilable y un agente alquilante en el producto de conversión alquilaromático en condiciones de conversión en fase líquida al menos parcial. Estas incluyen los documentos U.S. 2005/0197517A1 (Cheng); U.S. 2002/0137977A1 (Hendrickson); y U.S. 2004/0138051A1 (Shan) que muestran el uso de un catalizador que comprende una zeolita microporosa insertada en un soporte mesoporoso; WO 2006/002805 (Spano); y patente de EE.UU. nº 6.376.730 (Jan) que muestra el uso de catalizador laminar; EP 0847802B1; y patente de EE.UU. nº 5.600.050 (Huang) que muestra el uso de catalizador que comprende de 30 a 70% en peso de zeolita H-Beta, de 0,5 a 10% en peso de halógeno, y el resto aglutinante de alúmina.

Otras de dichas publicaciones incluyen la patente de EE.UU. nº 5.600.048 (Cheng) que describe la preparación de etilbenceno por alquilación en fase líquida sobre óxido sólido ácido tal como MCM-22, MCM-49 y MCM-56, Beta, X, Y o mordenita; la patente de EE.UU. nº 7.411.101 (Chen) que describe la preparación de etilbenceno o cumeno por alquilación en fase líquida sobre óxido sólido ácido tal como PSH-3, ITQ-2, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, y Beta en condiciones de conversión que incluyen una temperatura tan alta como 482°C y presión tan alta como 13.788 kPa; y la patente de EE.UU. nº 7.645.913 (Clark) que describe la preparación de compuestos alquilaromáticos por alquilación en fase líquida en un sistema de reacción multietapas sobre catalizador de óxido sólido ácido en la primera zona de reacción que tiene más sitios ácidos por unidad de volumen de catalizador que el catalizador en la segunda zona de reacción en condiciones de conversión que incluyen, para el etilbenceno, una

temperatura tan alta como 270°C y una presión tan alta como 8.300 kPa, y para el cumeno una temperatura tan alta como 250°C y una presión tan alta como 5.000 kPa. La publicación de patente de EE.UU. nº 2008/0287720 A1 (Clark) describe la alquilación de benceno sobre catalizador de material de la familia de MCM-22 en una zona de reacción que tiene un contenido de agua mantenido de 1 a 900 ppm en peso. La publicación de patente de EE.UU. nº 2009/0137855 A1 (Clark) describe un procedimiento en fase mixta para producir compuestos alquilaromáticos a partir de una materia prima de alqueno diluida que también incluye impurezas de alcano. En esta última publicación, la relación de volumen de líquido a vapor en la materia prima es de 0,1 a 10.

Un problema común de los procedimientos que usan zeolitas, por ejemplo, los procedimientos de alquilación para producir compuestos alquilaromáticos, tales como etilbenceno y cumeno, es la reducida vida útil del catalizador debido a la desactivación causada por diferentes venenos de catalizadores presentes en la materia prima de los procedimientos. En la primera etapa se pueden usar lechos protectores o zonas de separación que contienen adsorbentes de veneno tales como arcilla, resinas, tamices moleculares y similares, para limitar dichos venenos en la materia prima. Dicha materia prima incluye, pero no se limita a una materia prima aromática alquilable, tal como una materia prima de benceno. Los ejemplos de publicaciones que muestran esto incluyen la patente de EE.UU. nº 6.894.201 B1 (Schmidt) que usa arcilla, tamices moleculares o adsorbentes de resina; la patente de EE.UU. nº 5.744.686 (Gajda) que usa un tamiz molecular no ácido que tiene una relación de sílice/alúmina de más de 100 y un tamaño de poros medio menor de 5,5 Angstroms tal como la zeolita 4A y ZSM-5; y publicación de patente de EE.UU. nº 2005/0143612 A1 (Hwang) que usa destilación, extracción o adsorción sobre arcilla ácida, zeolita, alúmina activada, carbón activado, gel de sílice y resina de intercambio iónico. El pretratamiento de materia prima también se conoce de la patente de EE.UU. nº 7.199.275 B2 (Smith) que implica el contacto con un primer tamiz molecular que tiene una relación molar de Si/Al menor de 5, p. ej., 13X, seguido de contacto con un segundo tamiz molecular que tiene una relación molar de Si/Al mayor de 5, p. ej., 4A; y en la publicación de patente N° 2009/0259084 A1 (Smith) que implica poner en contacto con un primer tamiz molecular que comprende zeolita X, seguido de contacto con un segundo tamiz molecular que comprende zeolita Y.

En el documento WO98/07673 (Samson), un procedimiento de preparación de un benceno alquilado o mezcla de bencenos alquilados implica poner en contacto una materia prima de benceno con un ácido sólido, tal como una arcilla ácida o zeolita ácida, en una zona de pretratamiento a una temperatura mayor que 130°C pero menor que 300°C para formar una materia prima de benceno pretratada, y después poner en contacto la materia prima de benceno pretratada con (a) un agente alquilante en una zona de alquilación, o (b) un agente de transalquilación en una zona de transalquilación, en presencia de un catalizador de alquilación/transalquilación, para así preparar el benceno alquilado o mezcla de bencenos alquilados. Se dice que la etapa de pretratamiento mejora el tiempo de vida del catalizador de alquilación/transalquilación. Los productos preferidos son etilbenceno y cumeno.

Se muestra una sola zona de reacción de alquilación que contiene catalizador que tiene relaciones de área superficial a volumen dentro de intervalos prescritos en la patente de EE.UU. nº 6.888.037 B2 (Dandekar) donde el cumeno se fabrica en la fase líquida sobre catalizador que tiene un área superficial/volumen de 31 a 79 cm<sup>-1</sup> (80 a 200 in<sup>-1</sup>), preferiblemente de 39 a 59 cm<sup>-1</sup> (100 a 150 in<sup>-1</sup>). Se muestra una sola zona de reacción en un procedimiento de alquilación en la patente de EE.UU. nº 7.816.574 B2 (Clark) en donde el catalizador de la misma es un material en partículas de 125 a 790 micrómetros de tamaño con un área superficial/volumen mayor de 31 cm<sup>-1</sup> (79 in<sup>-1</sup>). La patente de EE.UU. nº 5.118.896 (Steigelmann) muestra un procedimiento de alquilación aromático que usa una sola zona de reacción de alquilación, es decir, un reactor de destilación catalítico con un catalizador que tiene un volumen de poros de 0,25 a 0,50 cc/g y poros que tienen un radio mayor de 450 Angstroms y un diámetro de partículas del catalizador de no más de 0,08 cm (1/32 pulgadas). La patente de EE.UU. nº 4.185.040 (Ward) muestra un procedimiento de alquilación aromático que usa una sola zona de reacción de alquilación con catalizador de zeolita Y que tiene una relación de área superficial externa/volumen de 34 a 63 cm<sup>-1</sup> (85 a 160 in<sup>-1</sup>).

La publicación de patente de EE.UU. nº 2009/0306446 A1 (Clark) muestra un procedimiento para producir compuestos aromáticos monoalquilados en una sola zona de reacción que tiene dos catalizadores diferentes, el primer catalizador que tiene una relación de área superficial/volumen mayor de 79 cm<sup>-1</sup>, y un segundo catalizador que comprende partículas que tienen un área superficial/volumen entre 78 y 79 cm<sup>-1</sup>.

Los procedimientos de alquilación existentes para producir compuestos alquilaromáticos, por ejemplo, etilbenceno y cumeno, producen de forma inherente especies polialquiladas, así como el producto monoalquilado deseado. Por lo tanto, es normal transalquilar las especies polialquiladas con alimentación de compuesto aromático adicional, por ejemplo, benceno, para producir producto monoalquilado adicional, por ejemplo, etilbenceno o cumeno, sea reciclando las especies polialquiladas al reactor de alquilación o, con más frecuencia, alimentando la especie polialquilada a un reactor de transalquilación separado. Los ejemplos de catalizadores que se han usado en la alquilación de especies aromáticas, tales como la alquilación de benceno con etileno o propileno, y en la transalquilación de especies polialquiladas, tales como polietilbencenos y poliisopropilbencenos, se citan en la patente de EE.UU. nº 5.557.024 (Cheng) e incluyen MCM-49, MCM-22, PSH-3, SSZ-25, zeolita X, zeolita Y, zeolita Beta, mordenita desaluminizada ácida y TEA-mordenita. También se describe la transalquilación sobre una forma de cristal pequeño (<0,5 micrómetro) de TEA-mordenita en la patente de EE.UU. nº 6.984.764.

Cuando la etapa de alquilación se lleva a cabo en fase líquida, también es conveniente llevar a cabo la etapa de transalquilación en condiciones de fase líquida. Sin embargo, trabajando a temperaturas relativamente bajas, los

procedimientos en fase líquida imponen mayores requisitos en el catalizador, en particular en la etapa de transalquilación donde las especies polialquiladas voluminosas se deben convertir en producto monoalquilado adicional sin producir subproductos no deseados. Esto ha demostrado ser un problema importante en el caso de la producción de cumeno donde los catalizadores existentes carecen de la actividad deseada o dan como resultado la producción de cantidades significativas de subproductos tales como etilbenceno y n-propilbenceno.

Aunque se sugiere en la técnica que los catalizadores para la conversión de materia prima que comprende un compuesto aromático alquilable y un agente alquilante en el producto de conversión alquilaromático en condiciones de conversión en fase líquida al menos parcial, están compuestos de un material cristalino poroso, p. ej., tamices moleculares de aluminosilicato, que tienen un tipo de estructura de armazón MWW, no se ha enseñado el presente procedimiento mejorado. Encontrar un método comercialmente aceptable para dichos procedimientos llevados a cabo en condiciones de conversión en fase líquida al menos parcial que retrasen la desactivación del catalizador de alquilación y no afecte negativamente a la monoselectividad, es decir, menor formación de producto di o polialquilo, permitiría la expansión de la capacidad en instalaciones existentes y menor gasto de capital para las instalaciones de base.

De acuerdo con la presente invención, se descubrió inesperadamente un procedimiento mejorado para producir un compuesto aromático alquilado a partir de al menos una corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado y un agente alquilante, en donde dicha corriente de compuesto aromático alquilable contiene venenos de catalizador que se separan al menos parcialmente por contacto con una composición de tratamiento. Este es especialmente el caso cuando el procedimiento es para producir etilbenceno, cumeno y sec-butilbenceno a partir de corrientes de benceno que contienen venenos de catalizador que se separan al menos parcialmente mediante contacto con la composición de tratamiento que son materiales cristalinos porosos.

### Compendio

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento mejorado para producir una corriente de compuesto aromático alquilado a partir de una corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado que tiene venenos de catalizador y una corriente de agente alquilante. Preferiblemente, el compuesto aromático alquilado es un compuesto aromático monoalquilado tal como etilbenceno, cumeno y sec-butilbenceno; preferiblemente, el compuesto aromático alquilable es benceno; y preferiblemente, el agente alquilante es etileno, propileno o buteno. La corriente de compuesto aromático alquilable no tratado se trata con una composición de tratamiento que tiene una relación alta de área superficial/volumen y en presencia del agente alquilante con el fin de reducir los venenos de catalizador.

La invención comprende las etapas de: (a) poner en contacto dicha corriente de compuesto aromático alquilable que tiene dichos venenos de catalizador y una corriente de agente alquilante con una composición de tratamiento en una zona de tratamiento separada, y preferiblemente corriente arriba, de una zona de reacción de alquilación en condiciones de tratamiento para separar al menos una parte de dichos venenos de catalizador y para alquilar al menos una parte de dicho compuesto aromático alquilable para formar una corriente de efluente tratado que comprende compuesto aromático alquilable tratado, un compuesto aromático alquilado y una cantidad reducida de venenos de catalizador, en donde dicha corriente de compuesto aromático alquilable que tiene dichos venenos de catalizador y dicha corriente de agente alquilante están parcial o completamente en fase líquida, en donde dicha composición de tratamiento comprende un tamiz molecular cristalino poroso que tiene la estructura de \*BEA o FAU y en donde dicha composición de tratamiento tiene una relación de área superficial/volumen superficial mayor de  $30 \text{ in}^{-1}$  ( $12 \text{ cm}^{-1}$ ), obteniéndose la relación de área superficial/volumen superficial de la composición de tratamiento dividiendo el área superficial de la partícula formulada por el volumen superficial geométrico de la partícula formulada, dichas condiciones de tratamiento incluyen una temperatura de  $30^\circ\text{C}$  (ambiente) a  $300^\circ\text{C}$  y una presión de  $101 \text{ kPa}$  (ambiente) a  $4601 \text{ kPa}$ , y una relación molar de compuesto aromático alquilable no tratado a agente alquilante igual o superior a 25:1; y (b) poner en contacto dicho compuesto aromático alquilable adicional tratado en dicha corriente de efluente y dicha corriente de agente alquilante adicional con una composición de catalizador en dicha zona de reacción de alquilación separada, y preferiblemente corriente abajo, de dicha zona de tratamiento en condiciones de conversión catalítica en fase líquida al menos parcial para formar una corriente de efluente alquilado que comprende compuesto aromático alquilado adicional, en donde dicha composición de catalizador comprende un material cristalino poroso que tiene un tipo de estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en FAU, \*BEA, MOR, MWW y sus mezclas, en donde dichas condiciones de conversión catalíticas en fase líquida al menos parcial incluyen una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$ , una presión de  $689 \text{ kPa}$  a  $4601 \text{ kPa}$ , una relación molar de compuesto aromático alquilable tratado a agente alquilante de 0,01:1 a 25:1, y una velocidad espacial por hora en peso de alimentación (WHSV) basada en el agente alquilante de 0,1 a  $500 \text{ h}^{-1}$ .

### Descripción detallada de la invención

#### Definiciones

Como se usa en la presente memoria, la expresión "compuesto aromático alquilable" significa un compuesto que puede recibir un grupo alquilo y un "agente alquilante" es un compuesto que puede donar un grupo alquilo.

El término "aromático" en referencia a los compuestos aromáticos alquilables que pueden ser útiles como materia

prima en la presente memoria, debe entenderse de acuerdo con su alcance reconocido en la técnica. Esto incluye compuestos mono y polinucleares sustituidos con alquilo y no sustituidos. Los compuestos de un carácter aromático que tienen un heteroátomo también son útiles, con la condición de que no actúen como venenos de catalizador en las condiciones de reacción seleccionadas.

- 5 La expresión “venenos de catalizador” significa una impureza presente en la corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado, en particular la corriente de benceno, que comprende al menos uno o más compuestos que contienen al menos uno de los siguientes elementos: nitrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, arsénico, selenio, telurio, fósforo y metales del grupo 1 al grupo 12.

- 10 Como se usa en la presente memoria, la expresión “fase líquida o líquida parcial” en referencia al presente procedimiento mejorado significa que la mezcla de reacción comprende más de o igual a 10 por ciento en volumen de líquido, por ejemplo, más de o igual a 30 por ciento en volumen de líquido, hasta 100 por cien en volumen de líquido.

- 15 Como se usa en la presente memoria, la expresión “relación de área superficial/volumen superficial” significa la relación obtenida dividiendo el área superficial de la partícula formulada entre el volumen superficial geométrico de la partícula formulada. Como se usa en la presente memoria, la expresión “volumen superficial geométrico” significa el volumen de la partícula formulada calculada como si la partícula fuera una partícula sólida sin tener en cuenta el volumen de ninguno de los poros, canales o cámaras sobre la superficie o dentro de la partícula formulada. Por ejemplo, para una esfera geométrica la relación área superficial/volumen superficial (S/V) es  $3/r$ , donde  $r$  es el radio de la partícula.

- 20 Como se usa en la presente memoria, la expresión “compuesto aromático alquilable no tratado” significa una corriente que contiene un compuesto aromático alquilable y cualquier veneno de catalizador antes de que se ponga en contacto con la composición de tratamiento de esta invención. Para evitar dudas, dicho compuesto aromático alquilable no tratado se puede haber sometido a otras etapas de tratamiento en procedimientos corriente arriba o corriente abajo en los que se puede haber separado al menos una parte de los venenos de catalizador, de modo  
25 que hay venenos de catalizador restantes para separar por el procedimiento de esta invención.

Como se usa en la presente memoria, la expresión “ppm en peso” significa partes por millón en peso.

#### Composición de tratamiento

- 30 La composición de tratamiento para usar en el presente procedimiento mejorado comprende un material cristalino poroso y tiene una relación de área superficial/volumen superficial mayor o igual que  $12 \text{ cm}^{-1}$  ( $30 \text{ in}^{-1}$ ); o una relación de área superficial/volumen superficial mayor o igual que  $20 \text{ cm}^{-1}$  ( $50 \text{ in}^{-1}$ ); o una relación de área superficial/volumen superficial mayor o igual que  $30 \text{ cm}^{-1}$  ( $75 \text{ in}^{-1}$ ); o una relación de área superficial/volumen superficial mayor o igual que  $50 \text{ cm}^{-1}$  ( $125 \text{ in}^{-1}$ ); o una relación de área superficial/volumen superficial mayor o igual que  $99 \text{ cm}^{-1}$  ( $250 \text{ in}^{-1}$ ); o una relación de área superficial/volumen superficial mayor o igual que  $197 \text{ cm}^{-1}$  ( $500 \text{ in}^{-1}$ ).

- 35 La relación de área superficial/volumen superficial de la composición de tratamiento está en el intervalo de mayor o igual que  $12 \text{ cm}^{-1}$  ( $30 \text{ in}^{-1}$ ) a menor o igual que  $28 \text{ cm}^{-1}$  ( $70 \text{ in}^{-1}$ ); o en el intervalo de mayor o igual que  $30 \text{ cm}^{-1}$  ( $75 \text{ in}^{-1}$ ) a menor o igual que  $49 \text{ cm}^{-1}$  ( $125 \text{ in}^{-1}$ ); o en el intervalo de mayor o igual que  $49 \text{ cm}^{-1}$  ( $125 \text{ in}^{-1}$ ) a menor o igual que  $98 \text{ cm}^{-1}$  ( $250 \text{ in}^{-1}$ ); o en el intervalo de mayor o igual que  $98 \text{ cm}^{-1}$  ( $250 \text{ in}^{-1}$ ) a menor o igual que  $197 \text{ cm}^{-1}$  ( $500 \text{ in}^{-1}$ ); o en el intervalo de  $28 \text{ cm}^{-1}$  ( $70 \text{ in}^{-1}$ ) a  $39 \text{ cm}^{-1}$  ( $100 \text{ in}^{-1}$ ); o en el intervalo de  $71 \text{ cm}^{-1}$  ( $180 \text{ in}^{-1}$ ) a  $87 \text{ cm}^{-1}$  ( $220 \text{ in}^{-1}$ ); o en el intervalo de  $236 \text{ cm}^{-1}$  ( $600 \text{ in}^{-1}$ ) a  $303 \text{ cm}^{-1}$  ( $770 \text{ in}^{-1}$ ).

- 40 El método para hacer la composición de tratamiento que tenga la relación de área superficial/volumen superficial deseada no está particularmente limitado. Se han usado y se usan una o más técnicas conocidas desde hace tiempo, tales como secado por atomización, granulación, peletización y extrusión, para producir macroestructuras en forma de, por ejemplo, partículas esféricas, extruidos, pelets y comprimidos. Se describe un resumen de estas técnicas en “Catalyst Manufacture” de A. B. Stiles y T. A. Koch, Marcel Dekker, New York, 1995.

- 45 La composición de tratamiento que tiene la relación de área superficial/volumen superficial deseada se puede hacer, por ejemplo, controlando su tamaño de partículas (es decir, partículas trituradas).

- La composición de tratamiento que tiene la relación de área superficial/volumen superficial deseada se puede hacer, por ejemplo, usando una composición de tratamiento conformada. Los ejemplos no limitantes de composiciones de tratamiento conformadas incluyen extruidos polilobulados huecos o sólidos hechos por extrusión como se describe  
50 en la patente de EE.UU. nº 4.441.990 (Huang); extruidos conformados huecos como se describe en la patente de EE.UU. nº 7.198.845 (Van Hasselt); extruidos cilíndricos acanalados longitudinalmente como se describe en la patente de EE.UU. nº 4.432.643 (Kyan); extruidos cilíndricos ranurados como se describe en la patente de EE.UU. nº 4.328.130.

- 55 Por ejemplo, una composición de tratamiento conformada en forma cilíndrica que tiene un diámetro de 0,24 cm (3/32 pulgadas) tiene una relación de área superficial/volumen superficial de  $56 \text{ cm}^{-1}$  ( $141 \text{ in}^{-1}$ ). Una composición de tratamiento como un extruido sólido cuadrilobulado que tiene la forma exterior descrita en la figura 4 de la patente de

EE.UU. nº 4.441.990 y que tiene unas dimensiones máximas de corte transversal de 0,16 cm (1/16 pulgadas) y una longitud de 0,48 cm (3/16 pulgadas) tiene una relación de área superficial/volumen superficial de  $50 \text{ cm}^{-1}$  ( $128 \text{ in}^{-1}$ ). Una composición de tratamiento como un extruido tubular hueco que tiene un diámetro externo de 0,25 cm (1/10 pulgadas), un diámetro interno de 0,08 cm (1/30 pulgadas) y una longitud de 0,75 cm (3/10 pulgadas) tiene una relación de área superficial/volumen superficial de  $54 \text{ cm}^{-1}$  ( $136 \text{ in}^{-1}$ ).

La relación de área superficial/volumen se puede determinar midiendo una dimensión física y la curvatura de la partícula de la composición de tratamiento, y después calculando el área superficial y el volumen basado en ecuaciones de geometría conocidas.

Las composiciones de tratamiento de esta invención pueden comprender uno o una mezcla de tamices moleculares y deben tener cualesquiera formas o configuración de partículas que permitan la relación requerida de área superficial/volumen superficial.

La composición de tratamiento como tamices moleculares cristalinos porosos tiene la estructura de \*BEA, incluyendo zeolita Beta (descrita en la patente de EE.UU. nº 3.308.069); o la estructura de FAU, incluyendo faujasita, zeolita Y, Y ultraestable (USY, descrita en las patentes de EE.UU. nº 3.293.192 y 3.449.070), Y desaluminizada (Deal Y, cuya preparación se describe en la patente de EE.UU. nº 3.442.795), Y intercambiada con tierras raras (REY, descrita en la patente de EE.UU. nº 4.415.438), Y ultrahidrófoba (UHP-Y, descrita en la patente de EE.UU. nº 4.401.556). La composición de tratamiento puede incluir mezclas de los tamices moleculares cristalinos porosos anteriores.

Un resumen de los tamices moleculares y/o zeolitas, en términos de producción, modificación y caracterización de tamices moleculares, se describe en "Molecular Sieves-Principles of Synthesis and Identification" de R. Szostak, Blackie Academic & Professional, London, 1998, Segunda edición. Además de tamices moleculares se han usado materiales amorfos, principalmente sílice, silicato de aluminio y óxido de aluminio, como adsorbentes y soportes de catalizadores.

#### Composición catalítica

La composición catalítica adecuada para usar en la presente invención comprende un material cristalino poroso que tiene un tipo de estructura de armazón seleccionado del grupo que consiste en FAU, \*BEA, MOR, MWW y sus mezclas, preferiblemente estructura de armazón MWW.

Los materiales cristalinos porosos que tienen un tipo de estructura de armazón FAU incluyen faujasita, zeolitas Y, Y ultraestable (USY), Y desaluminizada (Deal Y), Y con tierras raras (REY), Y ultrahidrófoba (UHP-Y), descritos antes, o sus mezclas.

Un material cristalino poroso que tiene un tipo de estructura de armazón \*BEA es la zeolita beta, descrita antes.

Un material cristalino poroso que tiene un tipo de estructura de armazón MOR es la modernita, TEA-modernita, descrita antes, o una de sus mezclas.

Los materiales cristalinos porosos que tienen un tipo de estructura de armazón MWW en general tienen un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de distancia  $d$  a  $12,4 \pm 0,25$ ,  $6,9 \pm 0,15$ ,  $3,57 \pm 0,07$  y  $3,42 \pm 0,07$  Angstroms. Los datos de difracción de rayos X usados para caracterizar el material se obtienen por técnicas convencionales usando el doblete K-alfa del cobre como la radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y ordenador asociado como sistema de recolección.

Los ejemplos de materiales con tipo de estructura de armazón MWW incluyen MCM-22 (descrito en la patente de EE.UU. nº 4.954.325), PSH-3 (descrito en la patente de EE.UU. nº 4.439.409), SSZ-25 (descrito en la patente de EE.UU. nº 4.826.667), ERB-1 (descrito en la patente europea nº 0293032), ITQ-1 (descrito en la patente de EE.UU. nº 6.077.498), ITQ-2 (descrito en la patente de EE.UU. nº 6.231.751), ITQ-30 (descrito en el documento WO 2005-118476), MCM-36 (descrito en la patente de EE.UU. nº 5.250.277), MCM-49 (descrito en la patente de EE.UU. nº 5.236.575), MCM-56 (descrito en la patente de EE.UU. nº 5.362.697) y UZM-8 (descrito en la patente de EE.UU. nº 6.756.030).

Preferiblemente, la composición catalítica que comprende un material cristalino poroso que tiene tipo de estructura de armazón MWW es PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, UZM-8, EMM-10, EMM-12, EMM-13 o sus mezclas.

En una realización de la invención, el catalizador tendrá una actividad relativa medida como una  $RA_{220}$  de al menos 8,6, por ejemplo, de 8,6 a 12,0, o  $RA_{180}$  de al menos 3,5, por ejemplo, de 3,5 a 6,0.

Los métodos para producir los catalizadores necesarios para usar en la presente invención comprenden los enseñados en las publicaciones citadas en la presente memoria. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 4.954.325 describe MCM-22 cristalino y catalizador que lo comprende, la patente de EE.UU. nº 5.236.575 describe MCM-49 cristalino y catalizador que lo comprende, y la patente de EE.UU. nº 5.362.697 describe MCM-56 y catalizador que lo

comprende.

#### Aglutinantes

5 La composición de catalizador y la composición de tratamiento para usar en la presente invención puede incluir un material matriz o aglutinante óxido inorgánico. Dichos materiales matriz o aglutinantes incluyen sustancias sintéticas o naturales, así como materiales inorgánicos tales como arcilla, sílice y/o óxidos metálicos. Estos últimos pueden ser naturales o en forma de precipitados gelatinosos o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos.

10 Las arcillas naturales que pueden formar compuesto con el material de óxido inorgánico incluyen las de las familias de la montmorillonita y caolín, cuyas familias incluyen sub-bentonitas y caolines conocidos normalmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras en las que el constituyente mineral principal es haloisita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Dichas arcillas se pueden usar en estado bruto como se obtienen originalmente o someterlas inicialmente a calcinación, tratamiento ácido o modificación química.

15 Los materiales matriz o aglutinantes específicos usados en la presente memoria incluyen sílice, alúmina, circonia, titanía, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-circonia, sílice-toria, sílice-berilia, sílice-titanía así como composiciones ternarias tales como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-circonia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-circonia. La matriz puede estar en forma de un cogel. También se podría usar una mezcla de estos componentes.

Para la mejora de la presente invención, las proporciones relativas del tamiz molecular cristalino y aglutinante o matriz no son especialmente críticas.

20 El catalizador para usar en la presente invención, o su componente de tamiz molecular cristalino puede contener o no funcionalización añadida, tal como, por ejemplo, un metal del grupo VI (p. ej., Cr y Mo), grupo VII (p. ej., Mn y Re) o grupo VIII (p. ej., Co, Ni, Pd y Pt), o fósforo.

#### Compuestos aromáticos alquilables, agentes alquilantes y productos

25 Los compuestos aromáticos alquilables adecuados para la presente invención incluyen compuestos aromáticos sustituidos que pueden ser alquilados, deben tener al menos un átomo de hidrógeno directamente unido al núcleo aromático. Los anillos aromáticos pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo, arilo, alcarilo, alcoxi, ariloxi, cicloalquilo, haluro y/u otros grupos que no interfieren con la reacción de alquilación.

Los compuestos aromáticos alquilables adecuados incluyen benceno, naftaleno, antraceno, naftaceno, perileno, coroneno y fenantreno, siendo el benceno el preferido.

30 En general los grupos alquilo que pueden estar presentes como sustituyentes en el compuesto aromático contienen de 1 a 22 átomos de carbono y normalmente de 1 a 8 átomos de carbono, y lo más habitualmente de 1 a 4 átomos de carbono.

35 Los compuestos aromáticos alquilables adecuados incluyen compuestos aromáticos sustituidos con alquilo que incluyen tolueno, xileno, isopropilbenceno, n-propilbenceno, alfa-metilnaftaleno, etilbenceno, mesitileno, dureno, cimenos, butilbenceno, pseudocumeno, o-dietilbenceno, m-dietilbenceno, p-dietilbenceno, isoamilbenceno, isohexilbenceno, pentaetilbenceno, pentametilbenceno; 1,2,3,4-tetraetilbenceno; 1,2,3,5-tetrametilbenceno; 1,2,4-trietilbenceno; 1,2,3-trimetilbenceno, m-butiltolueno; p-butiltolueno; 3,5-dietiltolueno; o-etiltolueno; p-etiltolueno; m-propiltolueno; 4-etil-m-xileno; dimetilnaftaleno; etilnaftaleno; 2,3-dimetilantraceno; 9-etilantraceno; 2-metilantraceno; o-metilantraceno; 9,10-dimetilfenantren; y 3-metil-fenantreno. También se pueden usar compuestos alquilaromáticos de peso molecular más alto como materiales de partida e incluyen compuestos orgánicos aromáticos tal como se producen por la alquilación de compuestos orgánicos aromáticos con oligómeros olefinas. Dichos productos se denominan con frecuencia en la técnica como alquilato e incluyen hexilbenceno, nonilbenceno, dodecilbenceno, pentadecilbenceno, hexiltolueno, noniltolueno, dodeciltolueno, pentadeciltolueno, etc. Con frecuencia el alquilato se obtiene como una fracción de punto de ebullición alto en la que el grupo alquilo unido al núcleo aromático varía de tamaño de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>. Cuando el cumeno o etilbenceno es el producto deseado, el presente procedimiento produce aceptablemente pocos subproductos tales como xilenos. Los xilenos formados en estos casos pueden ser menos de 45 500 ppm.

El reformado que contiene una mezcla de benceno, tolueno y/o xileno constituye una alimentación útil para los procedimientos de esta invención.

50 Los agentes alquilantes adecuados para la presente invención incluyen olefinas tales como etileno y propileno; alcoholes (incluidos monoalcoholes, dialcoholes, trialcoholes, etc.) tales como metanol, etanol y los propanoles; aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído y propionaldehído; y haluros de alquilo tales como cloruro de metilo, cloruro de etilo y cloruros de propilo, etc.

Son útiles mezclas de olefinas como agentes alquilantes en el procedimiento de alquilación de esta invención. Por consiguiente, mezclas de etileno y propileno que son constituyentes principales de una variedad de corrientes de refinería, p. ej., gas de combustión, gas de descarga de instalaciones de gas que contienen etileno, propileno, etc.,

gas de descarga de craqueo de nafta que contiene olefinas ligeras, corrientes de propano/propileno de FCC de refinería, etc., son útiles como agentes alquilantes en la presente memoria. Por ejemplo, una corriente de olefina ligera de FCC típica tiene la siguiente composición:

	% en peso	% en moles
Etano	3,3	5,1
Etileno	0,7	1,2
Propano	4,5	15,3
Propileno	42,5	46,8
Isobutano	12,9	10,3
n-Butano	3,3	2,6
Butenos	22,1	18,32
Pentanos	0,7	0,4

5 Los ejemplos no limitantes de productos de reacción que se pueden obtener a partir de los procedimientos de la presente invención incluyen etilbenceno de la reacción de benceno con etileno, cumeno de la reacción de benceno con propileno, etiltolueno de la reacción de tolueno con etileno y cimenos de la reacción de tolueno con propileno. Los mecanismos de los procedimientos particularmente preferidos de la invención se refieren a la producción de cumeno por la alquilación de benceno con propileno, y la producción de etilbenceno por la alquilación de benceno con etileno.

10 Los reaccionantes para el presente procedimiento mejorado pueden estar parcial o completamente en fase líquida y pueden estar solos, es decir, sin mezcla o dilución intencionada con otros materiales, o se pueden poner en contacto con la composición de catalizador requerida con la ayuda de gases portadores o diluyentes tales como, por ejemplo, hidrógeno o nitrógeno.

#### Venenos de catalizador y procedimiento de tratamiento

15 La corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado puede contener impurezas que pueden actuar a lo largo del tiempo para envenenar la composición catalítica. Estos venenos de catalizadores pueden comprender hasta 10 ppm en peso, o hasta 5 ppm en peso, o hasta 1 ppm en peso, o hasta 0,5 ppm en peso, o hasta 0,1 ppm en peso de dicha corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado. Dicho veneno de catalizador puede estar en el intervalo de al menos 1 ppm en peso a 5 ppm en peso, o de 20 1 ppm en peso a 10 ppm en peso, o incluso de 5 ppm en peso a 10 ppm en peso, del peso de dicha corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado. Dichos venenos de catalizadores comprenden uno o más compuestos que contienen al menos uno de los siguientes elementos: nitrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, arsénico, selenio, telurio, fósforo, y metales del grupo 1 al grupo 12.

25 En la presente invención, la corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado que tiene venenos de catalizador se trata poniendo en contacto esta corriente y una corriente de agente alquilante con una composición de tratamiento en una zona de tratamiento separada y corriente arriba de una zona de reacción de alquilación. La puesta en contacto se realiza en condiciones de tratamiento para eliminar al menos una parte de dichos venenos de catalizador y para alquilar al menos una parte de dicho compuesto aromático alquilable, para formar de esta manera una corriente de efluente tratado que comprende un compuesto aromático alquilable tratado 30 así como también una pequeña cantidad de un compuesto aromático alquilado y una cantidad reducida de venenos de catalizador. Como se ha indicado antes, la composición de tratamiento comprende una zeolita cristalina porosa que tiene una relación alta de área superficial/volumen superficial.

35 Las condiciones de tratamiento incluyen una temperatura de 30°C (ambiente) a 300°C, de 100°C a 200°C, o de 100°C a 125°C. La presión de tratamiento es de 101 kPa (ambiente) a 4601 kPa, de 101 kPa a 3000 kPa, y de 101 kPa a 2500 kPa. En una o más realizaciones, la velocidad espacial por hora en peso de tratamiento (WHSV) está en el intervalo de 5 a 70 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 12 a 45 h<sup>-1</sup>, basado en el peso del compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado.

40 La composición de tratamiento tiene la capacidad de absorber más de 100, o más de 300 o más de 500, o más de 700, o más de 900 micromoles de colidina por gramo de composición de tratamiento. La capacidad de absorber colidina está en el intervalo de 50 hasta 150, de 150 a 300, de 300 a 500, de 500 a 700, de 700 a 900, de 900 a 1000 micromoles de colidina por gramo de composición de tratamiento.

La composición de tratamiento tiene la capacidad de absorber más de 900, o más de 1500, o más de 2500, o más

de 3500, o más de 5500 ppm en peso de N-formil-morfolina (NFM) basado en el peso de la composición de tratamiento. La capacidad para absorber NFM está en el intervalo de 900 hasta 1500, de 1500 a 2500, de 2500 a 3500, de 3500 a 5500, de 5500 a 7000 ppm en peso de NFM basado en el peso de la composición de tratamiento.

5 En la operación, la corriente aromática alquilable al menos parcialmente no tratada que tiene dichos venenos de catalizador se alimenta a la zona de tratamiento junto con la corriente de agente alquilante. Esta mezcla de compuesto aromático alquilable no tratado se pone en contacto con la composición de tratamiento en una zona de tratamiento separada de la zona de reacción de alquilación en condiciones de tratamiento para separar al menos una parte de dichos venenos de catalizador y para alquilar al menos una parte de dicho compuesto aromático alquilable para formar una corriente de efluente tratado que comprende compuesto aromático alquilable tratado, un compuesto aromático alquilado y una cantidad reducida de venenos de catalizador, en donde dicha corriente de compuesto aromático alquilable que tiene dichos venenos de catalizador y dicha corriente de agente alquilante están en fase parcial o completamente líquida, donde dicha composición de tratamiento comprende un tamiz molecular cristalino poroso que tiene la estructura de \*BEA o FAU, y en donde dicha composición de tratamiento tiene una relación de área superficial/volumen superficial de más de  $30 \text{ in}^{-1}$  ( $12 \text{ cm}^{-1}$ ), obteniéndose la relación de área superficial/volumen superficial de la composición de tratamiento dividiendo el área superficial de la partícula formulada por el volumen superficial geométrico de la partícula formulada, dichas condiciones de tratamiento incluyen una temperatura de  $30^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$  y una presión de 101 kPa a 4601 kPa y una relación molar de compuesto aromático alquilable no tratado a agente alquilante mayor o igual que 25:1. En la zona de tratamiento, al menos un veneno de catalizador es absorbido por y se une fuertemente a la composición de tratamiento haciendo que sea separado al menos parcialmente de la corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado.

La elevada relación de área/volumen superficial de la composición de tratamiento y la relación elevada de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado a agente alquilante (especialmente en comparación con las condiciones de conversión catalíticas empleadas en las reacciones de alquilación) proporcionan una eliminación sustancialmente mejorada de los venenos de catalizador de la corriente de compuesto aromático alquilable no tratado en la zona de tratamiento. Además, dicha eliminación del veneno de catalizador se combina además a la vez con la alquilación de al menos una parte de dicho compuesto aromático alquilable para producir el compuesto aromático alquilado deseado.

En la zona de tratamiento, la relación molar del compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado a agente alquilante es mayor o igual que 25:1; o mayor o igual que 50:1, o mayor o igual que 75:1; o mayor o igual que 100:1. La relación molar del compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado a agente alquilante está en el intervalo de 25:1 a 50:1, o 50:1 a 75:1; o 75:1 a 100:1.

Como resultado de la etapa de tratamiento de la presente invención de puesta en contacto de la corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado con la composición de tratamiento en las condiciones de tratamiento mencionadas anteriormente se elimina, al menos un 1% en peso, al menos un 5% en peso, al menos un 10% en peso, al menos un 15% en peso, al menos un 25% en peso, al menos un 50% en peso, al menos un 75% en peso, o hasta al menos un 99% en peso de dichos venenos de catalizador en la corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado.

Además, como se suministran, la mayoría de las corrientes de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado están saturadas en agua, y pueden contener hasta 50 ppm en peso, en general hasta 200 ppm en peso, de agua. El presente procedimiento proporciona un método ventajoso de reducción de las cantidades de estos venenos de catalizador en corrientes de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado comerciales a niveles aceptables que tienen las cantidades de agua mencionadas antes.

#### Procedimiento de alquilación

45 En los procedimientos de esta invención, el aparato físico usado para la zona de tratamiento y el de la zona de reacción de alquilación pueden estar, por ejemplo, separados y en serie, de modo que el efluente de la zona de tratamiento después se recupera y se alimenta a la zona de reacción corriente abajo. El mismo aparato también se puede usar tanto para la zona de tratamiento como la zona de reacción de alquilación, siempre que todo el compuesto aromático alquilable se ponga en contacto con la composición de tratamiento en la zona de tratamiento en las condiciones de tratamiento antes de que el efluente que comprende el compuesto aromático alquilable tratado se ponga en contacto con el catalizador de alquilación en las condiciones de conversión de alquilación en la parte separada de la zona de reacción. En esta última situación, por supuesto, el efluente de la zona de tratamiento de la etapa (a) anterior que comprende el compuesto aromático alquilable tratado y cualquier agente alquilante sin reaccionar pasaría directamente a la zona de reacción de alquilación de la etapa (b) anterior.

55 El procedimiento de alquilación mejorado de esta invención se puede llevar a cabo de modo que los reaccionantes, es decir, el efluente de la zona de tratamiento que comprende el compuesto aromático alquilable tratado, se ponen en contacto con la composición catalítica en una zona de reacción adecuada tal como, por ejemplo, en un reactor de flujo que contiene un lecho fijo de la composición de catalizador, en condiciones de conversión catalítica eficaces. Las condiciones de conversión catalítica en fase líquida al menos parcial incluyen una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  a

300°C, preferiblemente de 100°C a 285°C, lo más preferiblemente de 100°C a 200°C, una presión de 689 a 4601 kPa, preferiblemente de 689 a 3102 kPa, una relación molar de compuesto aromático alquilable tratado a agente alquilante de 0,01 a 25 o de 0,1:1 a 25:1, preferiblemente de 0,5:1 a 10:1, y una velocidad espacial por hora en peso de alimentación (WHSV) basada en el agente alquilante de 0,1 a 500 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 0,5 a 100 h<sup>-1</sup>.

- 5 Cuando el compuesto aromático alquilable tratado comprende benceno tratado y el agente alquilante es etileno para producir etilbenceno, la reacción de alquilación se lleva a cabo preferiblemente en condiciones de conversión catalítica en fase líquida al menos parcial que incluyen una temperatura de 100°C a 280°C, de 100°C a 230°C, preferiblemente de 125°C a 260°C; una presión hasta 4601 kPa, preferiblemente de 689 kPa a 3102 kPa; una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) basado en el agente alquilante etileno de 0,1 a 20 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 0,5 a 6 h<sup>-1</sup>; y una relación de benceno tratado a etileno en la zona de reacción de alquilación de 0,1:1 a 30:1 molar, preferiblemente de 1:1 a 20:1 molar.

- 15 Cuando el compuesto aromático alquilable tratado comprende benceno tratado y el agente alquilante es propileno para producir cumeno, la reacción también puede tener lugar en condiciones de conversión catalítica en fase líquida al menos parcial que incluyen una temperatura de menos de 200°C, de 100 a 200°C, de 125°C a 180°C; una presión de 3102 kPa o menos, p. ej., de 1724 kPa a 3102 kPa; una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) basada en el agente alquilante propileno de 0,1 h<sup>-1</sup> a 25 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 0,3 h<sup>-1</sup> a 5 h<sup>-1</sup>; y una relación molar de benceno tratado a propileno en el reactor de alquilación de 0,1:1 a 30:1, más preferiblemente de 1:1 a 20:1 molar.

- 20 En el mecanismo de reacción de la presente invención, el efluente del reactor de alquilación puede contener alimentación de compuesto aromático en exceso, producto monoalquilado y productos polialquilados, y diferentes impurezas. La alimentación de compuesto aromático se recupera por destilación y se recicla al reactor de alquilación. Normalmente, se toma una pequeña purga de la corriente de reciclado para separar las impurezas no reactivas del bucle. Las colas de la destilación se pueden destilar más para separar el producto monalquilado de los productos polialquilados y otros componentes pesados.

- 25 Los productos polialquilados separados del efluente del reactor de alquilación se pueden hacer reaccionar con alimentación de compuesto aromático adicional en un reactor de transalquilación, separar del reactor de alquilación, sobre un catalizador de transalquilación adecuado. El catalizador de transalquilación puede comprender uno o una mezcla de tamices moleculares cristalinos que tienen la estructura de zeolita Beta, zeolita Y, mordenita o un material de tipo de estructura de armazón MWW, descrito antes.

#### Actividad relativa

- 30 La composición catalítica para usar en la presente invención puede tener una actividad relativa medida como una RA<sub>220</sub> de al menos 8,6, por ejemplo, de 8,6 a 12,0, o RA<sub>180</sub> de al menos 3,5, por ejemplo de 3,5 a 6,0, que permite trabajar a presiones de reacción más bajas, p. ej., una presión de salida del reactor de 3102 k y menor presión de suministro de alimentación de agente alquilante, p. ej., etileno o propileno, de 3102 kPa o menos, p. ej., 2758 kPa o menos. Como se usa en la presente memoria, la actividad relativa medida como RA<sub>220</sub> o RA<sub>180</sub> se determina por un método similar al descrito por S. Folger en "Elements of Chemical Reactor Engineering", 2ª Edición, páginas 406-407. En este método usando un reactor adiabático, se usa un equilibrio de energía para relacionar la elevación de temperatura con la conversión de etileno. Con las posiciones de termopar, temperatura de entrada, presión y conversión conocidos, la actividad relativa del catalizador se puede determinar usando un análisis de reactor diferencial. Para el análisis, la actividad relativa se calcula por el porcentaje de elevación de temperatura dividido entre el porcentaje de la longitud del lecho. En resumen, la actividad relativa (RA) =  $\Delta T/L$ , en donde  $\Delta T$  es el porcentaje de elevación de temperatura y L es el porcentaje de la longitud del lecho. Cuando la temperatura de entrada al reactor adiabático es 180°C, el valor de RA es RA<sub>180</sub> y cuando la temperatura de entrada al reactor adiabático es 220°C, el valor de RA es RA<sub>220</sub>.

- 45 Esta determinación de la RA se ilustra por los siguientes experimentos en los que un reactor tubular de 1,9 cm (3/4 in) adiabático con termopares multipuntos se carga con aproximadamente 28 gramos de un catalizador específico. El catalizador se empaqueta estrechamente entre lechos de alúmina inerte para proporcionar una buena distribución de flujo. Una alimentación que comprende etileno y benceno (1:1,5 molar), calentada a una temperatura de entrada de 180 o 220°C, pasa a través del lecho de catalizador permitiendo la reacción y sale del reactor como efluente. Una parte del efluente se recicla a la alimentación con el fin de mantener una elevación de temperatura adiabática de aproximadamente 40°C. La relación de reciclado a alimentación (peso) se mantiene de 6 a 1 para mantener las condiciones de fase líquida. El termopar multipunto en el lecho consiste en seis termopares que se usan para medir la temperatura en 6 puntos dentro del lecho. Los resultados se describen en la siguiente tabla siendo el catalizador A y B material de la misma estructura MWW.

Catalizador	Temperatura de entrada (°C)	Posición del termopar (Porcentaje de lecho)	Porcentaje de elevación de temperatura	RA
B (actividad menor)	180	4,9%	9,0%	1,8
B (actividad menor)	220	4,9%	32%	6,5
A (actividad mayor)	180	4,4%	23%	5,2
A (actividad mayor)	220	4,4%	47%	10,7

### Ejemplos

- Los ejemplos no limitantes de la invención que implican un mecanismo de alquilación mejorado se describen con referencia a los siguientes experimentos. En estos experimentos, se colocan en serie dos lechos separados, una zona de tratamiento y una zona de reacción de alquilación. El primer lecho (zona de tratamiento) que contiene una composición de tratamiento particular se usa para el tratamiento de benceno que contiene compuestos de nitrógeno (venenos de catalizador) para proteger una zona de reacción de alquilación corriente abajo capaz de realizar la química de la reacción de alquilación. El benceno se alimenta a la zona de tratamiento junto con etileno. El efluente de la zona de tratamiento después se mezcla con etileno y se alimenta a la zona de reacción de alquilación que contiene el catalizador de alquilación. El número de días de operación de alquilación estable (duración de la ejecución) se determina a partir de cuándo se observa por primera vez que se produce desactivación en la zona de la reacción de alquilación. La desactivación del catalizador en la zona de reacción de alquilación se correlaciona por lo tanto con la duración de ejecución de la composición de tratamiento y su capacidad aparente (en condiciones de flujo constante). Una vez que la composición de tratamiento ya no retiene más venenos (deterioro) tiene que ser regenerada o sustituirse. Los ejemplos 1-4 a continuación demuestran la eficacia de las composiciones de tratamiento que comprenden la relación de área superficial/volumen superficial requerida de los materiales para usar en la presente memoria. Las capacidades de veneno de las composiciones de tratamiento en las zonas de tratamiento se calculan a partir del tiempo en la corriente y el tiempo en el que se observa la desactivación del catalizador en la zona de la reacción de alquilación.
- La relación de área superficial/volumen superficial se determinó usando un procedimiento óptico para medir dimensiones de las partículas y curvatura de las partículas usando el Advanced Laboratory Imaging and Analysis System (ALIAS) obtenido de Cascade Data Systems of Wilsonville, Oregon.

#### Ejemplo 1 (no según la invención)

- Una cantidad de 16 gramos de material formulado como partículas de cuatro lóbulos de 1/20 pulgadas (0,13 cm) que comprendían MCM-49 (el cual tiene una estructura de armazón MWW) se colocó tanto en la zona de tratamiento (como una composición de tratamiento) como en la zona de reacción de alquilación (como una composición catalítica). El material con cuatro lóbulos tuvo una relación de área superficial/volumen superficial de aproximadamente 180-220 in<sup>-1</sup> (71-87 cm<sup>-1</sup>). Se alimentaron benceno que comprendía 0,3 ppm en peso de Nitrógeno (denominado en lo sucesivo en la presente "N") en forma de N-formil-morfalina y etileno a la zona de tratamiento a presión ambiente, una relación molar de benceno/etileno entre 50:1 y 70:1, aproximadamente 60:1, una WHSV de aproximadamente 21 h<sup>-1</sup> basada en benceno y 180°C (fase líquida). El efluente de la zona de tratamiento, mezclado con etileno, se alimentó a continuación a la zona de la reacción de alquilación mantenida a una temperatura de 180°C, con la mezcla en la fase líquida, relación molar de benceno/etileno de 18:1, y con una WHSV de 0,77 h<sup>-1</sup> basada en etileno. La composición catalítica en la zona de reacción no se desactivó durante de 5 a 7 días. Por lo tanto, la capacidad envenenadora de la composición de tratamiento en la zona de tratamiento se calculó que era de aproximadamente 900-1000 ppm en peso de N.

#### Ejemplo 2 (no según la invención)

- Una cantidad de 16 gramos de material formulado como partículas de cuatro lóbulos de 1/20 pulgadas (0,13 cm) que comprendían MCM-49 (el cual tiene una estructura de armazón MWW), machacadas hasta obtener partículas con un tamaño de 200-250 micras, se colocó en la zona de tratamiento (como una composición de tratamiento) y una cantidad de 28 gramos de material formulado como partículas de cuatro lóbulos de 1/20 pulgadas (0,13 cm) que comprendían MCM-49 se colocó en la zona de la reacción de alquilación (como una composición catalítica). El material machacado en la zona de tratamiento (composición de tratamiento) tuvo una relación de área superficial/volumen superficial de aproximadamente 600-770 in<sup>-1</sup> (236-303 cm<sup>-1</sup>). El material de cuatro lóbulos en la zona de la reacción de alquilación (composición catalítica) tuvo una relación de área superficial/volumen superficial de aproximadamente 180-220 in<sup>-1</sup> (71-87 cm<sup>-1</sup>). Se alimentaron benceno que comprendía 0,3 ppm en peso de N en forma de N-formil-morfalina y etileno a la zona de tratamiento a presión ambiente, una relación molar de benceno/etileno entre 9:1 y 26:1, una WHSV de aproximadamente 20 h<sup>-1</sup> basada en benceno y 180°C (fase líquida). El efluente de la zona de tratamiento, mezclado con etileno, se alimentó a continuación a la zona de reacción

5 mantenida a una temperatura de 220°C con la mezcla en la fase líquida, la relación molar de benceno/etileno de aproximadamente 20:1, y con una WHSV de aproximadamente 0,85 h<sup>-1</sup> basada en etileno. La composición catalítica en la zona de reacción no se desactivó durante de 8 a 9 días. Por lo tanto, la capacidad envenenadora de la composición de tratamiento en la zona de tratamiento se calculó que era de aproximadamente 1200 ppm en peso de nitrógeno (N).

#### Ejemplo 3 (según la invención)

10 Una cantidad de 16 gramos de la composición de tratamiento que contenía zeolita Beta (que tiene una estructura de armazón \*BEA) formulada como partículas de cuatro lóbulos de 1/20 pulgadas (0,13 cm) con una relación de área superficial/volumen superficial de 180-220 in<sup>-1</sup> (71-87 cm<sup>-1</sup>) se colocó en la zona de tratamiento, y una cantidad de 28 gramos de material formulado como partículas de cuatro lóbulos de 1/20 pulgadas (0,13 cm) que comprendían MCM-49 se colocó en la zona de la reacción de alquilación. Se alimentó benceno que comprendía 0,3 ppm en peso de N en forma de N-formil-morfalina y etileno a la zona de tratamiento a presión ambiente, una relación molar de benceno/etileno de aproximadamente 55:1, una WHSV de 21 h<sup>-1</sup> basada en benceno y 180°C (fase líquida). (Sin embargo, la selectividad de la composición de tratamiento fue muy deficiente, y produjo aproximadamente de 2,5 a 4,0 veces la cantidad de dietilbenceno que un catalizador MWW). El efluente de la zona de tratamiento, mezclado con etileno, se alimentó a continuación a la zona de reacción mantenida a una temperatura de 180°C, con la mezcla en la fase líquida, una relación molar de benceno/etileno de 18:1, y con una WHSV de aproximadamente 0,77 h<sup>-1</sup> basada en benceno. La composición catalítica en la zona de reacción no se desactivó durante 38-42 días. Por lo tanto, la capacidad envenenadora de la composición de tratamiento en la zona de tratamientos se calculó que era de aproximadamente 5950 ppm en peso de N.

#### Ejemplo 4 (según la invención)

25 Una cantidad de 16 gramos de composición de tratamiento que comprendía faujasita (que tiene una estructura de armazón FAU) formulada como partículas cilíndricas de 1/16 pulgadas (0,16 cm) con una relación de área superficial/volumen superficial de una relación de área superficial/volumen superficial de 70-100 in<sup>-1</sup> (28-39 cm<sup>-1</sup>) se colocó en la zona de tratamiento (como una composición de tratamiento), y una cantidad de 28 gramos de material formulado como partículas de cuatro lóbulos de 1/20 pulgadas (0,13 cm) que comprendían un catalizador MWW se colocó en la zona de la reacción de alquilación (como una composición catalítica). Se alimentaron benceno que comprendía 0,3 ppm en peso de N en forma de N-formil-morfalina y etileno a la zona de tratamiento a presión ambiente, una relación molar de benceno/etileno de aproximadamente 75:1, una WHSV de 21 h<sup>-1</sup> basada en benceno y 170°C (fase líquida). (Sin embargo, la selectividad de la composición de tratamiento fue muy deficiente, y produjo aproximadamente 5,0 veces la cantidad de dietilbencenos que un catalizador MWW). El efluente de la zona de tratamiento, mezclado con etileno, se alimentó a continuación a la zona de reacción mantenida a una temperatura de 220°C, con la mezcla en la fase líquida, relación molar de benceno/etileno de 18:1, y con una WHSV de aproximadamente 0,85 h<sup>-1</sup> basada en benceno. La composición catalítica en la zona de reacción no se desactivó durante 13-15 días. Por lo tanto, la capacidad envenenadora de la composición de tratamiento en la zona de tratamiento se calculó que era de aproximadamente 2000 ppm en peso de N.

35 Cuando se citan límites numéricos inferiores y límites numéricos superiores en la presente memoria, se contemplan intervalos desde cualquier límite inferior a cualquier límite superior.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una corriente de compuesto aromático alquilado a partir de una corriente de compuesto aromático alquilable al menos parcialmente no tratado que tiene venenos de catalizador y una corriente de agente alquilante, en donde dicha corriente de compuesto aromático alquilable no tratado se trata para reducir los venenos de catalizador, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- 5 (a) poner en contacto dicha corriente de compuesto aromático alquilable que tiene dichos venenos de catalizador y una corriente de agente alquilante con una composición de tratamiento en una zona de tratamiento separada de una zona de reacción de alquilación en condiciones de tratamiento para separar al menos una parte de dichos venenos de catalizador y alquilar al menos una parte de dicho compuesto aromático alquilable para formar una corriente de efluente tratado que comprende compuesto aromático alquilado, un compuesto aromático alquilado y una cantidad reducida de venenos de catalizador, en donde dicha corriente de compuesto aromático alquilable que tiene dichos venenos de catalizador y dicha corriente de agente alquilante están en la fase líquida parcial o completamente, en donde dicha composición de tratamiento comprende un tamiz molecular cristalino poroso que tiene la estructura de \*BEA o FAU, y en donde dicha composición de tratamiento tiene una relación de área superficial/volumen superficial de más de  $30 \text{ in}^{-1}$  ( $12 \text{ cm}^{-1}$ ), obteniéndose la relación del área superficial/volumen superficial de la composición de tratamiento dividiendo el área superficial de la partícula formulada por el volumen superficial geométrico de la partícula formulada, dichas condiciones de tratamiento incluyen una temperatura de  $30^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$  y una presión de 101 kPa a 4601 kPa, y una relación molar de compuesto aromático alquilable no tratado a agente alquilante mayor o igual que 25:1; y
- 10 (b) poner en contacto dicho compuesto aromático alquilable tratado en dicha corriente de efluente y dicha corriente de agente alquilante adicional con una composición de catalizador en dicha zona de reacción de alquilación separada de dicha zona de tratamiento en condiciones de conversión catalítica en fase líquida al menos parcial para formar una corriente de efluente alquilado que comprende compuesto aromático alquilado adicional, en donde dicha composición de catalizador comprende un material cristalino poroso que tiene un tipo de estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en FAU, \*BEA, MOR, MWW y sus mezclas, en donde dichas condiciones de conversión catalítica en fase líquida al menos parcial incluyen una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$ , una presión de 689 kPa a 4601 kPa, una relación molar de compuesto aromático alquilable tratado a agente alquilante de 0,01:1 a 25:1, y una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) basada en el agente alquilante de 0,1 a  $500 \text{ h}^{-1}$ .
- 25 (b) poner en contacto dicho compuesto aromático alquilable tratado en dicha corriente de efluente y dicha corriente de agente alquilante adicional con una composición de catalizador en dicha zona de reacción de alquilación separada de dicha zona de tratamiento en condiciones de conversión catalítica en fase líquida al menos parcial para formar una corriente de efluente alquilado que comprende compuesto aromático alquilado adicional, en donde dicha composición de catalizador comprende un material cristalino poroso que tiene un tipo de estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en FAU, \*BEA, MOR, MWW y sus mezclas, en donde dichas condiciones de conversión catalítica en fase líquida al menos parcial incluyen una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$ , una presión de 689 kPa a 4601 kPa, una relación molar de compuesto aromático alquilable tratado a agente alquilante de 0,01:1 a 25:1, y una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) basada en el agente alquilante de 0,1 a  $500 \text{ h}^{-1}$ .
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dichos venenos de catalizador comprenden al menos uno de los siguientes elementos: nitrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, arsénico, selenio, telurio, fósforo y metales del grupo 1 al grupo 12.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicha composición de tratamiento es un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en zeolita beta, faujasita, zeolita Y, Y ultraestable (USY), Y desaluminizada (Deal Y), Y con tierras raras (REY), Y ultrahidrófoba (UHP-Y), y sus combinaciones.
- 35 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho material cristalino poroso que tiene dicho tipo de estructura de armazón FAU es faujasita, zeolita Y, Y ultraestable (USY), Y desaluminizada (Deal Y), Y con tierras raras (REY), Y ultrahidrófoba (UHP-Y) o una de sus mezclas.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho material cristalino poroso que tiene dicho tipo de estructura de armazón \*BEA es zeolita beta.
- 40 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho material cristalino poroso que tiene dicho tipo de estructura MOR es mordenita, TEA-mordenita o una de sus mezclas.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho material cristalino poroso que tiene dicho tipo de estructura de armazón MWW tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de distancia d a  $12,4 \pm 0,25$ ,  $6,9 \pm 0,15$ ,  $3,57 \pm 0,07$  y  $3,42 \pm 0,07$  Angstroms en una forma sintetizada o calcinada.
- 45 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto aromático alquilable se selecciona del grupo que consiste en benceno, naftaleno, antraceno, naftaceno, perileno, coroneno, fenantreno y sus mezclas.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto aromático alquilable es benceno, dicho agente alquilante es etileno, dicho compuesto aromático alquilado es etilbenceno, dicho material cristalino poroso que tiene dicho tipo de estructura de armazón MWW tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de distancia d a  $12,4 \pm 0,25$ ,  $6,9 \pm 0,15$ ,  $3,57 \pm 0,07$  y  $3,42 \pm 0,07$  Angstroms, y dichas condiciones de conversión en fase líquida al menos parcial incluyen una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  a  $280^\circ\text{C}$ , una presión de 3102 kPa o menos, una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) basada en el etileno de 0,1 a  $20 \text{ h}^{-1}$ , y una relación de benceno a etileno en el reactor de alquilación de 0,5:1 a 30:1 molar.
- 50 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde dicha composición de tratamiento es un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en zeolita beta, faujasita, zeolita Y, Y ultraestable (USY), Y desaluminizada (Deal Y), Y con tierras raras (REY), Y ultrahidrófoba (UHP-Y), y sus mezclas.
- 55

- 5 11. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto aromático alquilable comprende benceno, dicho agente alquilante es propileno, dicho compuesto aromático alquilado comprende cumeno, dicho material cristalino poroso que tiene tipo de estructura de armazón MWW tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de distancia  $d$  a  $12,4 \pm 0,25$ ,  $6,9 \pm 0,15$ ,  $3,57 \pm 0,07$  y  $3,42 \pm 0,07$  Angstroms, y dichas condiciones de conversión en fase líquida al menos parcial incluyen una temperatura menor de  $200^{\circ}\text{C}$ , una presión de 3102 kPa o menos, una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) basada en el agente alquilante propileno de  $0,1 \text{ h}^{-1}$  a  $250 \text{ h}^{-1}$ , y una relación de benceno a propileno en el reactor de alquilación de 0,5:1 a 30:1 molar.
- 10 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en donde dicha composición de tratamiento es un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en zeolita beta, faujasita, zeolita Y, Y ultraestable (USY), Y desaluminizada (Deal Y), Y con tierras raras (REY), Y ultrahidrófoba (UHP-Y), y sus mezclas.