



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①① Número de publicación: **2 182 632**

②① Número de solicitud: 200001101

⑤① Int. Cl.⁷: B01J 29/70

C01B 39/48

C07C 2/66

C07C 15/085

①②

PATENTE DE INVENCION

B1

②② Fecha de presentación: **19.04.2000**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2003**

Fecha de concesión: **20.11.2003**

④⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2003**

④⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.12.2003

⑦③ Titular/es:
Universidad Politécnica de Valencia
CTT - Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

⑦② Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;**
Díaz Cabañas, María José y
Piles Selma, Verónica

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Catalizador zeolítico para alquilación de compuestos aromáticos con olefinas, alcoholes o compuestos aromáticos polialquilados.**

⑤⑦ Resumen:

Catalizador zeolítico para alquilación de compuestos aromáticos con olefinas, alcoholes o compuestos aromáticos polialquilados.

La presente patente de invención se refiere a un catalizador zeolítico basado en ITQ-7 y/o todos sus posibles intercrecimientos y su aplicación para la alquilación de aromáticos con olefinas, alcoholes o compuestos aromáticos polialquilados. Se contempla que el catalizador y la aplicación a que se refiere la presente invención es particularmente valioso para la producción de cumeno.

ES 2 182 632 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Catalizador zeolítico para alquilación de compuestos aromáticos con olefinas, alcoholes o compuestos aromáticos polialquilados.

5

Campo de la técnica

La presente invención se engloba en el área de la catálisis heterogénea.

10 **Antecedentes**

El cumeno es un producto de interés comercial que se utiliza como materia prima para la producción de fenol y acetona. Numerosos trabajos han sido desarrollados utilizando catalizadores ácidos. Una referencia general sobre los catalizadores y procesos utilizados se puede encontrar en: "Encyclopedia of Chemical Processing and Design" J.J. McKezta and W.A. Cunningham Editors, V.14, pp. 33-55 (1982). El proceso de alquilación de benceno con propileno, además de buscar una alta conversión de propileno y una alta selectividad al producto monoalquilado requiere minimizar la cantidad de n-propil benceno (NPB) formada. Esto es debido a que el NPB interfiere en el proceso de oxidación de cumeno para producir fenol y acetona, y consiguientemente se requiere una corriente de cumeno con las mínimas impurezas de NPB posibles. Dado que resulta difícil separar cumeno y NPB por métodos convencionales, como por ejemplo destilación, se comprende que el rendimiento a NPB deba ser lo menor posible y en cualquier caso muy bajo, durante la alquilación del benceno con propileno.

Desde el punto de vista de los catalizadores utilizados en este proceso, convencionalmente se ha utilizado ácidos tales como H_3PO_4 , $AlCl_3$ y HCl , aunque presentan problemas derivados de corrosión y pérdida de selectividad por formación de productos polialquilados. También se han empleado zeolitas como catalizadores de alquilación de aromáticos y, así se describe por ejemplo, la zeolita ZSM-5 en la patente US 429457 como catalizador de alquilación de benceno con propileno.

Sin embargo, probablemente por el reducido diámetro de sus canales, esta zeolita se muestra poco selectiva para el proceso deseado. Existen también numerosas patentes que describen el uso de Faujasita y Faujasitas modificadas como catalizadores para la producción de cumeno por alquilación de benceno con propileno. Más específicamente, la zeolita Y muestra una buena actividad a temperaturas entre 130 y 180°C con una buena selectividad a los productos deseados. Sin embargo esta selectividad sufre un fuerte descenso cuando se aumenta la conversión de benceno y es, por tanto, obligatorio trabajar con elevadas relaciones benceno/propileno en la alimentación. Esto conlleva altos costes en el reciclado de benceno. La zeolita Beta ha sido también reivindicada como catalizador de alquilación de benceno con propileno en diversas patentes como por ejemplo: US-4891458, US -5030786, EP-432814, EP-439632, EP-629599. Esta zeolita produce buenos resultados en actividad y selectividad, pero su comportamiento es mejorable tanto en lo referente a selectividad a NPB, como en lo concerniente a la estabilidad del catalizador.

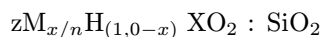
Se conoce en el estado de la técnica la zeolita denominada ITQ-7, que ha sido descrita en su forma puramente silícica en Angew. Chem. Int. Ed. 38, 1997 (1999), y de la que no ha sido descrita actividad catalítica. Esta zeolita, formada por un sistema de poros tridireccional y con anillos de 12 miembros, no es ácida y por tanto no es apta para llevar a cabo reacciones de catálisis ácida en su forma silícica.

Por lo tanto existe una necesidad de un catalizador que supere los inconvenientes del estado de la técnica mencionados.

50 **Objetos de la invención**

Es un primer objeto de la presente invención proporcionar un catalizador que consiste en una forma modificada ácida de uno o más entre una zeolita ITQ-7 e intercrecimientos de zeolita ITQ-7, que posee cationes trivalentes en posiciones de red de la zeolita, que tiene una composición en forma anhidra:

55



donde

60

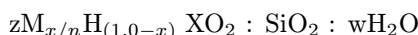
M es al menos un catión de carga +n seleccionado entre el grupo constituido por Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ,

X es al menos un elemento trivalente,

x tiene un valor entre 0 y 0,50,

5 z es menor de 0,1 y mayor de 0

y de composición en forma hidratada:



10 donde "M", "X", "x", y "z" tienen los valores indicados anteriormente, y "w" es igual o menor que 3.

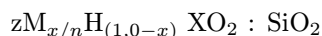
Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para preparar dicho catalizador.

15 Es otro objeto de la presente invención el uso de dicho catalizador para la preparación de compuestos aromáticos alquilados.

Descripción de la invención

20 La presente invención se refiere en primer lugar a un catalizador y su uso en la alquilación de aromáticos con alcoholes, olefinas, y compuestos aromáticos polialquilados y más específicamente, en la alquilación de benceno con propileno.

25 Dicho catalizador es una forma modificada ácida de uno o más entre una zeolita ITQ-7 e intercrecimientos de dicha zeolita ITQ-7, con cationes trivalentes en posiciones de red de la zeolita, que tiene una composición en forma anhidra:



30 donde

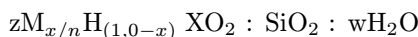
M es al menos un catión de carga +n seleccionado entre el grupo constituido por Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Co²⁺,

35 X es al menos un elemento trivalente,

x tiene un valor entre 0 y 0,50,

z es menor de 0,1 y mayor de 0

40 y de composición en forma hidratada:



45 donde "M", "X", "x", y "z", tienen los valores indicados anteriormente, y "w" es igual o menor que 3.

Se ha observado que la incorporación de elementos trivalentes a la red de la zeolita ITQ-7 posibilitaría su empleo como catalizador ácido.

50 El catión trivalente que se incorpora es preferentemente Al, B, Ga o Fe, o combinaciones de los mismos.

55 Dicho catalizador está peletizado, y puede de manera opcional haber sido sometido antes de su calcinación final a un tratamiento con una solución acuosa de un ácido mineral con un pH entre 0 y 5, preferentemente entre 0 y 1, 5, durante un tiempo entre 10 y 400 minutos, a una temperatura entre 20 y 100°C y con una relación zeolita/solución acuosa entre 0,05 y 1 g.g⁻¹, preferentemente entre 0,1 y 0,5 g.g⁻¹.

60 La incorporación de elementos trivalentes a la red de la zeolita ITQ-7 como se ha mencionado anteriormente posibilitaría su empleo como catalizador ácido. Sin embargo, por un lado, la zeolita ITQ-7 raramente se sintetiza como un material puro, sino que generalmente se obtiene como un intercrecimiento de distintas zeolitas, como por ejemplo, sin ser por ello excluyente, entre ITQ -7 y polimorfo C de la zeolita Beta, si bien los polimorfos A, B y cualquier otro de la zeolita Beta podrían formar también parte

de dichos intercrecimientos.

Estos intercrecimientos podrían formarse, por ejemplo en el caso de un intercrecimiento de zeolita ITQ -7 con el polimorfo C de la zeolita Beta, por apilamiento de capas que se unen a través de dobles anillos de cuatro miembros en el plano cristalográfico (ab). Una rotación de 90° de una capa permite una perfecta conectividad en el material, de tal forma que una estructura que contenga únicamente capas en una única orientación daría lugar al polimorfo C de la zeolita Beta con un apilamiento ...AAAA..., mientras que capas alternadas giradas 90° unas respecto de otras daría lugar a la zeolita ITQ-7 con un apilamiento ...ABABAB... Por lo tanto, puede esperarse que se obtengan distintos tipos de intercrecimientos en los que se obtendrían microdominios de zeolita ITQ-7 o polimorfo C de zeolita Beta, tales como ...AAABABAAAABABAABABABA... Otros posibles intercrecimientos pueden darse entre zeolita ITQ-7 y el polimorfo C y los polimorfos A o B de la zeolita Beta, mediante translaciones de 1/3 de alguno de los parámetros a o b de la celda unidad. En este caso es necesario que la interfase entre microdominios de zeolita Beta e ITQ-7 se realice a través de unidades D4R, lo que obliga a que las capas involucradas correspondan a ITQ-7 y polimorfo C de zeolita Beta. Asimismo, podrían describirse otros posibles intercrecimientos constituidos por ITQ-7 y otros materiales zeolíticos relacionados.

Se ha conseguido de acuerdo con la presente invención preparar catalizadores ácidos basados en zeolita ITQ-7 y/o intercrecimientos de zeolita ITQ-7 con otras estructuras relacionadas y, sorprendentemente, se ha encontrado que, cuando se aplican en su forma ácida en la alquilación de aromáticos con olefinas, alcoholes o compuestos aromáticos polialquilados, y más específicamente cuando se utiliza como catalizador en la alquilación de benceno con propileno resultan ser unos catalizadores muy activos; y con una sorprendente baja selectividad para la producción de NPB. Más aún, la selectividad a cumeno puede ser aumentada introduciendo por intercambio iónico en el material descrito como catalizador cantidades adecuadas de metales alcalinos, alcalinotérreos o cationes metálicos. Puede ser también aumentada su selectividad eliminando la acidez superficial mediante la extracción de cationes trivalentes de la red, como por ejemplo Al y/o B mediante un tratamiento con ácidos minerales u otros agentes químicos capaces de extraer dichos elementos. Los catalizadores basados en los tratamientos de intercambio catiónico o "leaching" nombrados arriba permiten disminuir la formación de productos polialquilados.

Los catalizadores así obtenidos y formulados con los diluyentes y proporciones que se describen a continuación en la presente memoria se utilizan en las condiciones y sistemas de reacción que se describen más adelante en la presente memoria para la alquilación de aromáticos con olefinas, alcoholes o compuestos aromáticos polialquilados, y más específicamente para la alquilación de benceno con propileno.

La presente invención tiene como objeto además un procedimiento para preparar dicho catalizador consistente en una forma modificada ácida de una zeolita ITQ-7 y/o sus intercrecimientos, con cationes trivalentes en posiciones de red de la zeolita, que tiene una composición en forma anhidra:



donde

M es al menos un catión de carga +n seleccionado entre el grupo constituido por Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Co²⁺,

X es al menos un elemento trivalente,

x tiene un valor entre 0 y 0,50,

z es menor de 0,1 y mayor de 0

y de composición en forma hidratada:



donde "M", "X", "x", y "z" tienen los valores indicados anteriormente, y "w" es igual o menor que 3, activo en la alquilación de aromáticos con olefinas, alcoholes, o compuestos aromáticos polialquilados, y más específicamente en la alquilación de benceno con propileno.

Según el procedimiento de la presente invención se obtienen catalizadores zeolíticos ácidos con estructura ITQ-7 introduciendo cationes trivalentes como por ejemplo Al, B, Ga, Fe o mezclas de ellos en

ES 2 182 632 B1

posiciones de red de la zeolita.

Dicho procedimiento comprende:

5 una primera etapa en la que se prepara una primera solución que contiene una fuente de silicio e hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio[3,2,1,4]dodecano en solución acuosa;

una segunda etapa en la que se prepara una segunda solución mediante adición de una fuente de al menos un catión trivalente a la primera solución,

10 una tercera etapa en la que la segunda solución se agita, se añade una disolución acuosa de HF y se concentra (por evaporación) para obtener una mezcla de reacción,

una cuarta etapa en la que la mezcla de reacción se calienta en un autoclave a una temperatura entre 15 100 y 200°C durante un tiempo comprendido entre 2 y 30 días, preferentemente entre 3 y 20 días, hasta obtener un producto de reacción,

una quinta etapa en la que el producto de reacción se filtra, se lava y se seca para obtener un sólido,

20 una sexta etapa en la que se elimina materia orgánica del sólido,

una séptima etapa en la que el sólido resultante de la sexta etapa se peletiza para obtener un sólido peletizado, y

25 una octava etapa en la que el sólido peletizado se calcina a una temperatura entre 450 y 700°C.

El catalizador formado por el material ácido basado en zeolita ITQ-7 y/o intercrecimientos de zeolita ITQ-7 con otras estructuras relacionadas y conteniendo o no el orgánico (agente director de estructura) se puede tratar con una disolución acuosa de un ácido mineral como por ejemplo HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, 30 HClO₄ a un pH entre 0 y 1,5, a temperaturas entre 20 y 100°C en un tiempo entre 10 y 400 minutos, según las concentraciones de ácido y la temperatura de tratamiento. La relación zeolita a disolución acuosa de ácido está comprendida entre 0,05 y 1, preferentemente entre 0,1 y 0,5 en peso.

35 La fuente de silicio se selecciona entre tetraetilortosilicato, sílice amorfa, sílice con estructura mesoporosa con orden a larga distancia y sílice con estructura mesoporosa sin orden a larga distancia.

La fuente de catión trivalente puede estar seleccionada entre alcóxidos de aluminio, alúmina o aluminio metálico, ácido bórico y boratos.

40 En la tercera etapa se pueden añadir junto con la disolución acuosa de HF, cristales de zeolita ITQ-7 y/o cualquiera de sus intercrecimientos suspendidos en agua. Durante la sexta etapa se elimina la materia orgánica del sólido obtenido por métodos conocidos en la literatura, tal y como por ejemplo: calcinación en presencia de N₂ seguida por calcinación en aire, calcinación directa en aire, extracción del orgánico con ácidos minerales u orgánicos, o por un tratamiento con ozono.

45 Durante la séptima etapa se produce la peletización del sólido siguiendo métodos bien conocidos en la literatura, utilizando un diluyente como por ejemplo SiO₂ o Al₂O₃ o una arcilla, zirconia, óxido de Magnesio o mezcla de éstas, en proporciones zeolita/diluyente entre 20 y 95 % y preferentemente entre 40 y 90 % en peso.

50 Después de la sexta etapa y antes de la octava el sólido se puede someter a un tratamiento con una solución acuosa de un ácido mineral con un pH entre 0 y 5, durante un tiempo entre 10 y 400 minutos, a una temperatura entre 20 y 100°C y con una relación zeolita/solución ácida entre 0,05 y 1 g.g⁻¹.

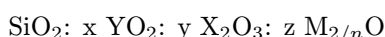
55 El autoclave es preferentemente un autoclave de acero con funda interna de teflón y se calienta a la temperatura deseada (entre 100 y 200°C) durante un tiempo comprendido entre 2 y 30 días y preferentemente entre 3 y 20 días. El contenido del autoclave se filtra, lava y seca.

60 Según una realización preferente del procedimiento descrito el catalizador resultante, en el que la carga negativa asociada a los elementos trivalentes de red está compensada por protones, tendría una composición SiO₂:xHXO₂.

ES 2 182 632 B1

En una realización alternativa de la presente invención se puede preparar también un catalizador activo y selectivo para la alquilación del benceno con propileno con un material basado en zeolita ITQ-7 y/o intercrecimientos de zeolita ITQ-7 con otras estructuras relacionadas y cuya composición está formada por cationes tetravalentes tales como Si, Ge o mezclas de éstos, cationes trivalentes tales como Al, B, Ga, Fe o mezclas de éstos y un catión seleccionado entre Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺. Los cationes divalentes o trivalentes se introducen por técnicas bien conocidas de intercambio iónico utilizando sales de aquéllos, como por ejemplo acetatos, nitratos o cloruros.

La composición de estos catalizadores sería



donde Y es un elemento tetravalente, X un elemento trivalente y M un catión de carga n⁺.

Según esta realización alternativa el catalizador conteniendo o no el orgánico (agente director de estructura) se puede tratar con una disolución acuosa de un ácido mineral como por ejemplo HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄ a un pH entre 0 y 1,5, a temperaturas entre 20 y 100°C en un tiempo entre 10 y 400 minutos, según las concentraciones de ácido y la temperatura de tratamiento. La relación zeolita a disolución acuosa de ácido está comprendida entre 0,05 y 1, y preferentemente entre 0,1 y 0,5 en peso.

Los catalizadores así obtenidos y formulados con los diluyentes y proporciones que se describen a continuación se utilizan en las condiciones y sistemas de reacción que se describen más adelante para la alquilación de aromáticos con olefinas, alcoholes o compuestos aromáticos polialquilados, y más específicamente para la alquilación de benceno con propileno.

La presente invención tiene como objeto adicional el uso de los catalizadores zeolíticos descritos, y preparados según el procedimiento descrito, en la preparación de compuestos aromáticos alquilados, donde se emplea una cantidad adecuada del catalizador junto con un compuesto seleccionado entre olefinas, alcoholes y compuestos aromáticos polialquilados.

Dicha alquilación se realiza preferentemente a una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 350°C, preferentemente entre 80 y 300°C, una presión entre 1,4 x 10⁶ y 7,0 x 10⁶ Pa, y preferentemente entre 1,4 x 10⁶ y 4,1 x 10⁶ Pa, una velocidad espacial (WHSV) de reactivos entre 0,2 y 10 horas⁻¹, y en el caso de la alquilación de benceno con propileno, una relación molar benceno/propileno entre 2 y 20, y preferentemente entre 2 y 15.

En una realización preferida del presente método la reacción de alquilación es una monoalquilación en condiciones de alquilación en las que existe al menos parcialmente fase líquida, y en la que se hace reaccionar una olefina con el compuesto aromático en una relación molar entre 2 y 20 en presencia del catalizador. De manera preferida la olefina contiene desde 2 hasta 20 átomos de carbono.

El compuesto aromático que se alquila se selecciona preferentemente entre bencenos, naftalenos, antracenos, fenantrenos, y derivados sustituidos de los mismos. De manera preferida el compuesto aromático se selecciona entre alquil-, hidroxil- y alcoxi-benceno, naftaleno, antraceno y fenantreno, y de forma especialmente preferida el compuesto aromático es benceno.

En una realización alternativa el compuesto alquilante puede ser un compuesto aromático polialquilado siendo entonces la reacción una transalquilación, que comprende la reacción en condiciones de transalquilación, de un compuesto aromático polialquilado con un compuesto aromático no alquilado en presencia de un catalizador basado en ITQ-7 y/o en intercrecimientos de zeolita ITQ-7 con otras estructuras relacionadas, en la que al menos un grupo alquilo se transfiere del compuesto aromático polialquilado al compuesto aromático no alquilado. Dicho compuesto aromático polialquilado contiene desde 2 hasta 20 átomos de carbono, preferentemente contiene desde 6 hasta 20 átomos de carbono.

El compuesto aromático no alquilado se selecciona entre bencenos, naftalenos, antracenos, fenantrenos, y derivados sustituidos de los mismos.

El compuesto aromático polialquilado es preferentemente un poliisopropilbenceno y el compuesto aromático no alquilado es benceno.

De manera preferida el compuesto aromático alquilado que se prepara es cumeno, el compuesto aromático es benceno y el compuesto alquilante es propileno. De modo particular, las condiciones preferidas para la reacción de alquilación del benceno con propileno son: temperatura de reacción entre 80 y

300°C, relación molar benceno/propileno de 2 a 15, presión de trabajo entre 1,4 y 4,1 x 10⁶ Pa y velocidades espaciales (WHSV) entre 0,5 y 10 horas⁻¹, utilizando un reactor de lecho fijo con alimentación "downflow" (corriente abajo).

5 Para llevar a cabo el método de alquilación se puede utilizar en una realización preferida un reactor discontinuo, calentando el catalizador, el benceno y el propileno en una autoclave con agitación a temperaturas entre 60 y 350°C, y preferentemente entre 80 y 300°C, y a una presión suficiente para mantener, al menos parcialmente, una fase líquida. La presión está en un intervalo entre 1,4 x 10⁶ y 7,0 x 10⁶ Pa, y preferentemente entre 1,4 x 10⁶ y 4,1 x 10⁶ Pa, pero ésta sólo sirve para asegurar por
10 lo menos parcialmente, la reacción en fase líquida. Sin embargo, en la utilización de este catalizador se prefiere un sistema que funciona en continuo, utilizando un reactor de lecho fijo que opera en régimen "up" (corriente arriba) o "downflow", o utilizando un reactor de lecho móvil en el que el catalizador e hidrocarburos funcionan en co- o en contra -corriente. En el proceso de alquilación de cumeno la relación molar benceno/propileno en la alimentación puede variar entre 2 y 20, y preferiblemente entre 2 y 15. El
15 calor de reacción puede ser controlado alimentando parafinas no reactivas a diferentes puntos del lecho catalítico. La velocidad espacial (WHSV) de los reactivos está comprendida entre 0,2 y 150 horas⁻¹ y preferentemente entre 0,5 y 10 horas⁻¹.

20 A continuación se describen una serie de ejemplos ilustrativos sobre la preparación del catalizador y su utilización en la alquilación de aromáticos con olefinas y alcoholes, ilustrados a través de la alquilación de benceno con propileno.

Breve descripción de las figuras

25 La figura 1 muestra el difractograma de rayos X de un catalizador ácido basado en intercrecimientos de zeolita ITQ-7 con un relativamente pequeño grado de desorden estructural conteniendo Boro en su estructura.

30 La figura 2 muestra un difractograma de rayos X de polvo de B-ITQ-7 con un elevado desorden estructural.

Ejemplos

Ejemplo 1

35 El presente ejemplo ilustra la preparación de un material ácido basado en intercrecimientos de zeolita ITQ-7 con un relativamente pequeño grado de desorden estructural conteniendo Boro en su estructura.

40 Se hidrolizan 41,60 g de tetraetilortosilicato (TEOS) en 133,13 g de una disolución de hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3,2,1,4] dodecano con una concentración de 0,75 moles por 1000 g de disolución en la que previamente se han disuelto 0,25 g de H₃BO₃. Se agita la mezcla y se deja evaporar. Una vez eliminado todo el etanol formado, se añade 4,15 g de HF (48,1% en peso) y 0,60 g de cristales de zeolita ITQ-7 intercrecida puramente silíceas suspendidos en 5 g de agua. Se deja evaporar hasta que la composición de la mezcla es:

45
$$\text{SiO}_2: 0,01 \text{ B}_2\text{O}_3: 0,50 \text{ QOH}: 0,50 \text{ HF}: 3 \text{ H}_2\text{O}$$

donde QOH es hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3,2,1,4]dodecano.

50 El polvo resultante se introduce en un autoclave de acero con una funda interna de teflón y se mantiene a 150°C en rotación (60 rpm) durante 11 días. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 100°C. El sólido obtenido presenta una relación Si/B = 50 cuyo difractograma se muestra en la figura 1.

55 Ejemplo 2

Este ejemplo muestra la síntesis de B-ITQ-7 con un relativamente alto grado de desorden estructural.

60 Se hidrolizan 10,40 g de tetraetilortosilicato (TEOS) en 23,55 g de una disolución de hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3,2,1,4] dodecano de 1,06 moles por 1000 g de disolución. Se añaden 0,12 g de H₃BO₃ y se agita la mezcla dejando evaporar el etanol formado y parte del agua. Se añade 1,04 g de HF (48,1% en peso) y 0,15 g de cristales de zeolita ITQ-7 suspendidos en 255 g de agua. Se sigue

ES 2 182 632 B1

evaporando hasta tener 12,04 g de gel.

Se calienta a 150°C en agitación (60 rpm) durante 13 días. El sólido obtenido al filtrar, lavar y secar a 100°C es B-ITQ-7 con un elevado desorden estructural. En la figura 2 se muestra su difractograma de rayos X de polvo.

Ejemplo 3

El presente ejemplo ilustra la sustitución de B por Al en las muestras obtenidas en los ejemplos 1 y 2.

El material se calcina en aire a 580°C durante 3 horas con el fin de eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de los poros. Sobre 0,8 g de zeolita calcinada se adicionan 40 ml de una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 3,5% en peso, y se mantiene a 100°C durante 24 horas. Posteriormente se filtra, se lava hasta pH neutro y se seca a 100°C.

Ejemplo 4

El presente ejemplo ilustra la utilización de un material basado en intercrecimientos de zeolita ITQ-7 con otras estructuras relacionadas como catalizador en alquilación de benceno con propileno.

Una muestra de relación Si/Al = 60, preparada según el ejemplo 3, se pastilló, seleccionando el tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm, para llevar a cabo la reacción. La zeolita (0,55 g) se diluyó con carburo de silicio (0,59-0,84 mm) en una relación SiC/zeolita de 5 en peso. El catalizador diluido se introdujo en un reactor tubular de acero de 1 cm de diámetro, y se pasaron 100 mL.min⁻¹ en condiciones estándar de N₂ a 150°C durante 1,5 horas. A continuación, se baja la temperatura hasta 20°C y se interrumpe el flujo de N₂. En este punto se alimenta benceno (750 μL.min⁻¹) y se sube la presión hasta 35 x 10⁵ Pa. Cuando la presión es de 10 x 10⁵ Pa, se sube la temperatura desde 20°C hasta la temperatura de reacción (200°C). Una vez alcanzada la presión de 35 x 10⁵ Pa, se comienza a alimentar el propileno (75,5 μL.min⁻¹), siendo pues la relación molar benceno/propileno de 6,8.

Los resultados de propileno convertido se presentan en la Figura 1. La distribución de productos a 52 y 202 minutos de tiempo de reacción se da en la Tabla 1.

TABLA 1

Conversión y selectividad en la alquilación de benceno con propileno a 200°C, B/P= 6,8 mol.mol⁻¹, WHSV prop = 5,9 h⁻¹, P = 35 x 10⁵ Pa. ITQ-7 de relación Si/Al = 60.

Tiempo reacción (min)	Conversión (%)	Selectividad referida a propileno (%)			
		Cumeno	DIPB	NPB	Otros
52	75,0	88,30	11,36	0,02	0,32
202	86,6	86,15	13,46	0,03	0,37

Ejemplo 5

El presente ejemplo muestra la influencia de la temperatura de reacción (175°C) sobre la conversión y selectividad para la alquilación de benceno con propileno utilizando el mismo catalizador, siendo el resto de las condiciones de reacción las mismas que en el ejemplo 4.

Los resultados de conversión con el tiempo de reacción se presentan en la Tabla 2.

ES 2 182 632 B1

TABLA 2

Conversión y selectividad en la alquilación de benceno con propileno a 175°C, B/P= 6,8 mol.mol⁻¹,
WHSV prop = 5,9 h⁻¹, P = 35 x 10⁵ Pa. Peso de zeolita 0,55 g.

5

10

15

Tiempo reacción (min)	Conversión (%)	Selectividad referida a propileno (%)			
		cumeno	DIPB	NPB	Otros
52	75.0	88.30	11.36	0.02	0.32
202	86.6	86.15	13.46	0.03	0.37

Ejemplo 6

En este ejemplo se muestra la influencia de la relación benceno/propileno utilizando como catalizador el material basado en intercrecimientos de zeolita ITQ-7 con otras estructuras relacionadas del ejemplo 4 Las condiciones de reacción son las mismas que en el ejemplo 4, excepto que la relación benceno a propileno es de 3,4 mol.mol⁻¹, y la WHSV que fue de 11,8 h⁻¹.

25

Los resultados de conversión con el tiempo de reacción se presentan en la Tabla 3.

TABLA 3

Conversión y selectividad en la alquilación de benceno con propileno a 200°C, B/P= 3,4 mol.mol⁻¹,
WHSV prop = 11,8 h⁻¹, P = 35 x 10⁵ Pa. Peso de zeolita 0,54 g.

30

35

Tiempo reacción (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)			
		cumeno	DIPB	NPB	Otros
57	81,1	77,57	21,92	0,05	0,45

40

45

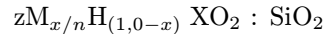
50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador zeolítico **caracterizado** porque es una forma modificada de uno o más catalizadores seleccionados entre una zeolita ITQ-7 e intercrecimientos de zeolita ITQ-7, que tiene cationes trivalentes en posiciones de red de la zeolita, que tiene una composición en forma anhidra:



donde:

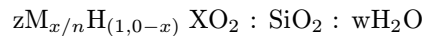
M es al menos un catión de carga +n seleccionado entre el grupo constituido por Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} ,

X es al menos un elemento trivalente,

x tiene un valor entre 0 y 0,50,

z es menor de 0,1 y mayor de 0

y de composición en forma hidratada:



donde “M”, “X”, “x”, y “z” tienen los valores indicados anteriormente, y “w” es igual o menor que 3.

2. Un catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catión trivalente está seleccionado entre Al, B, Ga, Fe y combinaciones de los mismos.

3. Un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque está peletizado.

4. Un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque antes de haber sido calcinado, el catalizador ha sido sometido a un tratamiento con una solución acuosa de un ácido mineral con un pH entre 0 y 5, preferentemente entre 0 y 1,5, durante un tiempo entre 10 y 400 minutos, a una temperatura entre 20 y 100°C y con una relación zeolita/solución acuosa entre 0,05 y 1 g.g-1, preferentemente entre 0,1 y 0,5 g.g⁻¹.

5. Un procedimiento para preparar un catalizador zeolítico que es una forma modificada de uno o más catalizadores seleccionados entre una zeolita ITQ-7 e intercrecimientos de zeolita ITQ-7 según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque comprende

una primera etapa en la que se prepara una primera solución que contiene una fuente de silicio, hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio[3,2,1,4]dodecano en solución acuosa;

una segunda etapa en la que se prepara una segunda solución mediante adición de una fuente de al menos un catión trivalente a la primera solución,

una tercera etapa en la que la segunda solución se agita, se añade una disolución acuosa de HF y se concentra para obtener una mezcla de reacción,

una cuarta etapa en la que la mezcla de reacción se calienta en un autoclave a una temperatura entre 100 y 200°C durante un tiempo comprendido entre 2 y 30 días, preferentemente entre 3 y 20 días, hasta obtener un producto de reacción,

una quinta etapa en la que el producto de reacción se filtra, se lava y se seca para obtener un sólido,

una sexta etapa en la que se elimina materia orgánica del sólido,

una séptima etapa en la que el sólido resultante de la sexta etapa se peletiza para obtener un sólido peletizado, y

una octava etapa en la que el sólido peletizado se calcina a una temperatura entre 450 y 700°C.

ES 2 182 632 B1

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la fuente de silicio se selecciona entre tetraetilortosilicato, sílices amorfas, sílices de estructura mesoporosa con orden a larga distancia y sílices de estructura mesoporosa sin orden a larga distancia.

5 7. Un procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la fuente de catión trivalente se selecciona entre alcóxidos de aluminio, alúmina, aluminio metálico, ácido bórico y boratos.

8. Un procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque en la tercera etapa se añaden además materiales zeolíticos seleccionados entre cristales de zeolita ITQ-7, e intercrecimientos de zeolita
10 ITQ-7 con otros materiales zeolíticos seleccionados entre polimorfos de zeolita Beta y polimorfos de la zeolita ITQ-7.

9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado** porque después de la sexta etapa y antes de la octava etapa, el sólido se somete a un tratamiento con una solución acuosa
15 de un ácido mineral con un pH entre 0 y 5, preferentemente entre 0 y 1, 5, durante un tiempo entre 10 y 400 minutos, a una temperatura entre 20 y 100°C y con una relación zeolita/solución acuosa entre 0,05 y 1 g.g⁻¹, preferentemente entre 0,1 y 0,5 g.g⁻¹.

10. Uso del catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la preparación de compuestos
20 aromáticos alquilados, **caracterizado** porque se emplea una cantidad adecuada del catalizador en una alquilación de un compuesto aromático con un compuesto alquilante seleccionado entre olefinas, alcoholes y compuestos aromáticos polialquilados.

11. Uso según la reivindicación 10, en el que el compuesto aromático alquilado es cumeno, el com-
25 puesto aromático es benceno y el compuesto alquilante es propileno.

12. Uso según la reivindicación 11, en el que la alquilación se realiza a

una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 350°C, preferentemente entre 80 y 300°C,

30 una presión entre $1,4 \times 10^6$ y $7,0 \times 10^6$ Pa, y preferentemente entre $1,4 \times 10^6$ y $4,1 \times 10^6$ Pa,

una velocidad espacial (WHSV) de reactivos entre 0,2 y 10 horas⁻¹, y

35 una relación molar benceno/propileno entre 2 y 20, y preferentemente entre 2 y 15.

13. Uso según la reivindicación 10, en el que la alquilación es una monoalquilación en condiciones de alquilación en las que existe al menos parcialmente fase líquida, en la que se hace reaccionar la olefina con el compuesto aromático en una relación molar entre 2 y 20 en presencia del catalizador.

40 14. Uso según la reivindicación 13, en el que la olefina contiene desde 2 hasta 20 átomos de carbono.

15. Uso según la reivindicación 13, en el que el compuesto aromático se selecciona entre benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, y derivados sustituidos de los mismos.

45 16. uso según la reivindicación 13, en el que el compuesto aromático es benceno.

17. Uso según la reivindicación 13, en el que el compuesto aromático se selecciona entre alquil-, hidroxil- y alcoxi-benceno, naftaleno, antraceno y fenantreno.

50 18. Uso según la reivindicación 10, en el que el compuesto aromático es un compuesto aromático no alquilado el compuesto alquilante es un compuesto aromático polialquilado, y en el que la alquilación comprende transferir al menos un grupo alquilo desde el compuesto aromático polialquilado al compuesto aromático no alquilado.

55 19. Uso según la reivindicación 18, en el que el grupo alquilo del compuesto aromático polialquilado contiene desde 2 hasta 20 átomos de carbono.

60 20. Uso según la reivindicación 18, en el que el grupo alquilo del compuesto aromático polialquilado contiene desde 6 hasta 20 átomos de carbono.

21. Uso según la reivindicación 18, en el que el compuesto aromático no alquilado se selecciona entre

ES 2 182 632 B1

benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, y derivados sustituidos de los mismos.

22. Uso según la reivindicación 18, en el que el compuesto aromático polialquilado es un poliisopropilbenceno y el compuesto aromático no alquilado es benceno.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: B01J 29/70, C01B 39/48, C07C 2/66, 15/085

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 940178 A (UOP) 08.09.1999, todo el documento.	1-22
A	WO 9908984 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 25.02.1999	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
11.02.2003

Examinador
N. Vera Gutiérrez

Página
1/1