

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 095**

51 Int. Cl.:

C01B 39/02 (2006.01)

B01J 29/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2009 PCT/US2009/047440**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2009 WO09158233**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2009 E 09770767 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2288575**

54 Título: **Catalizador selectivo para conversión de compuestos aromáticos**

30 Prioridad:

26.06.2008 US 146847

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

02.10.2017

73 Titular/es:

**UOP LLC (100.0%)
25 East Algonquin Road P.O. Box 5017
Des Plaines, Illinois 60017-5017, US**

72 Inventor/es:

**MOSCOSO, JAIME, G.;
BOLDINGH, EDWIN, P.;
GATTER, MICHAEL, G. y
KOSTER, SUSAN, C.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 635 095 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

Catalizador selectivo para conversión de compuestos aromáticos.

5

CAMPO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere a un catalizador para la conversión de compuestos aromáticos. Más específicamente, la invención comprende un catalizador que tiene actividad alta para la producción de compuestos aromáticos C₈.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La mayoría de los nuevos complejos de compuestos aromáticos están diseñados para producir benceno y para-xileno. El benceno es un bloque petroquímico fundamental versátil utilizado en muchos productos diferentes que incluyen etilbenceno, cumeno y ciclohexano. El para-xileno es también un bloque fundamental importante principalmente para la producción de fibras poliéster, resinas films formados por la vía de ácido tereftálico o productos intermedios de tereftalato de dimetilo. Dado que el rendimiento relativo de benceno y para-xileno generalmente no coincide con las proporciones obtenidas a partir de procesos de generación de compuestos aromáticos como el reformado y craqueo catalíticos, un complejo de compuestos aromáticos para obtener estos productos preferidos comprende usualmente una diversidad de procesos tales como uno o más de transalquilación, desproporciónación, isomerización y desalquilación.

15

20

Un esquema de flujo de un complejo de compuestos aromáticos que ilustra el uso de procesos para la conversión de compuestos aromáticos es ilustrado por Meyers en el Manual de Petroleum Refining Processes, 3ª edición de 2003 por McGraw-Hill.

25

La técnica conocida incluye una diversidad de catalizadores eficaces para la conversión de materias primas aromáticas en productos deseados. En particular, se han descrito catalizadores para transalquilación a fin de convertir compuestos aromáticos más ligeros, particularmente tolueno y compuestos aromáticos más pesados, especialmente compuestos aromáticos C₉, para producir compuestos aromáticos C₈ a fin de aumentar el rendimiento de para-xileno de un complejo de compuestos aromáticos. Tales procesos de transalquilación se ven limitados generalmente en la proporción en que los mismos pueden convertir los compuestos aromáticos más pesados que C₉ en productos más ligeros, y hay necesidad en la industria de catalizadores más eficaces.

30

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La invención comprende un material agregado UZM-14 conforme a la reivindicación 1.

35

En una realización más específica, la invención comprende un catalizador adecuado para la conversión de compuestos aromáticos que comprende un material agregado UZM-14 que comprende agregados globulares de cristalitas que tienen un tipo de entramado MOR que comprende canales de 12 anillos, un volumen de mesoporos de al menos 0,10 cc/gramo y una longitud media de cristalito paralela a la dirección de los canales de 12 anillos de 60 nm o menos; un componente zeolítico adicional seleccionado de uno o más de MFI, MEL, EUO, FER, MFS, MTT, MTW, MWW, MAZ, TON, FAU y UZM-8; una aglutinante seleccionado de uno o más de alúmina, sílice, y sílice-alúmina; y un componente metálico que comprende uno o más elementos seleccionados de los grupos VIB(6), VIIB(7), VIII(8-10), 1B(11) y IVA(14) de la Tabla Periódica, en donde el componente metálico está constituido esencialmente por al menos uno de níquel y molibdeno.

40

45

Preferiblemente, el material agregado UZM-14 en cada una de las realizaciones anteriores comprende una o más de las características siguientes: (1) los agregados globulares tienen un volumen de mesoporos de al menos 0,13 cc/gramo; (2) los cristalitas de UZM-14 tienen al menos 1×10^{19} aberturas de canales de 12 anillos /gramo de material UZM-14; (3) la longitud media de los cristalitas paralela a la dirección de los canales de 12 anillos es 50 nm o menos.

50

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

La Figura es una comparación tridimensional de longitud media de los cristalitas paralela a la dirección de los canales de 12 anillos, volumen de mesoporos y conversión obtenidos con varias muestras.

55

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La UZM-14 de la presente invención es una nueva zeolita de aluminosilicato con propiedades singulares de adsorción y actividad catalítica, que tiene un tipo de entramado MOR como se describe en *Atlas of Zeolite Framework Types, 6ª edición revisada*, C.H. Baerlocher, L.B. McCusker y D.H. Olson, editores, Elsevier (2007), pp. 218-219. La estructura MOR comprende anillos de cuatro y cinco miembros de los tetraedros SiO₄ y AlO₄ dispuestos de tal manera que la red cristalina comprende canales de 12 anillos paralela s a lo largo del eje del cristal para dar una configuración tubular. La zeolita se caracteriza usualmente por una ratio molar sílice-alúmina de 8 a 50, y preferiblemente no es mayor que 30. La invención se basa en el descubrimiento de que las características

65

específicas del cristal permiten mayor accesibilidad al volumen de microporos internos para mejora de la actividad y selectividad en la transalquilación de los compuestos aromáticos.

El material agregado UZM-14 de la invención presenta una o más de las características distintivas siguientes:

- 5 (1) los agregados globulares tienen un volumen de mesoporos de al menos 0,10 cc/gramo, preferiblemente al menos 0,13 cc/gramo y especialmente al menos 0,2 cc/gramo;
- (2) los cristallitos de UZM-14 tienen al menos 1×10^{19} aberturas de canales de 12-anillos/gramo de material UZM-14;
- (3) la longitud media de los cristallitos paralela a la dirección de los canales de 12 anillos es 60 nm o menos y preferiblemente 50 nm o menos;
- 10 (4) la ratio Si/Al₂ del material agregado UZM-14 está comprendida generalmente entre 8 y 50, y preferiblemente no es mayor que 30.

El UZM-14 de la invención tiene una composición empírica en la forma resultante de la síntesis expresada en base anhidra, expresada por la fórmula empírica:



donde M es al menos un catión intercambiable y se selecciona del grupo constituido por metales alcalinos y alcalinotérreos que incluye, pero sin carácter limitante, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, calcio, estroncio, bario y mezclas de los mismos. R es al menos un catión orgánico seleccionado del grupo constituido por aminas protonizadas, diaminas protonizadas, iones amonio cuaternario, iones amonio dicuaternarios, alcanolaminas protonizadas e iones alcanolamio cuaternizados. Con relación a los componentes, "m" es la ratio molar de M a Al y varía entre 0,05 y 0,95, "r" es la ratio molar de R a Al y tiene un valor de 0,05 a 0,95, "n" es la valencia media ponderada de M y tiene un valor de 1 a 2, "p" es la valencia media ponderada de R y tiene un valor de 1 a 2, "y" es la ratio molar de Si a Al y varía de 3 a 50, y "z" es la ratio molar de O a Al y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$25 \quad z = (m \cdot n + r \cdot p + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

El material agregado UZM-14 de la invención se prepara por cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada por combinación de fuentes reactivas de M, R, aluminio y silicio. Las fuentes de aluminio incluyen, pero sin carácter limitante, alcóxidos de aluminio, alúminas precipitadas, aluminio metálico, sales de aluminio y soles de alúmina. Ejemplos específicos de alcóxidos de aluminio incluyen, pero sin carácter limitante, orto-sec-butóxido de aluminio y orto-isopropóxido de aluminio. Las fuentes de sílice incluyen, pero sin carácter limitante, ortosilicato de tetraetilo, sílice coloidal, sílice precipitada, silicatos alcalinos, HiSil y Ultrasil. Las fuentes de los metales M incluyen las sales haluro, sales nitrato, sales acetato, e hidróxidos de los metales alcalinos o alcalinotérreos respectivos. Cuando R es un catión amonio cuaternario o un catión alcanolamio cuaternizado, las fuentes incluyen compuestos hidróxido, cloruro, bromuro, yoduro y fluoruro. Ejemplos específicos incluyen, sin limitación, hidróxido de tetraetilamio, bromuro de tetraetilamio, hidróxido de dietildimetilamio y similares. R puede introducirse también como una amina, diamina o alcanolamina tal como N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, trietilamina y trietanolamina.

La mezcla de reacción que contiene las fuentes de reactivos de los componentes deseados, que comprende opcionalmente una siembra de UZM-14, se hace reaccionar a una temperatura de 85°C a 225°C y preferiblemente de 110°C a 170°C durante un período de 1 día a 2 semanas y preferiblemente durante un tiempo de 2 a 6 días en un recipiente de reacción cerrado bajo presión autógena. Una mezcladura eficaz a una tasa entre 100 y 1000, preferiblemente 200 a 500 revoluciones por minuto, es importante para la realización de la invención. Una vez finalizada la cristalización, el producto sólido se aísla de la mezcla heterogénea por medios tales como filtración o centrifugación, seguido por lavado con agua desionizada y secado al aire a la temperatura ambiente hasta 100°C.

Tal **como** resulta de la síntesis, el material UZM-14 contendrá cierta cantidad de cationes intercambiables o de equilibrio de cargas en sus canales. Estos cationes intercambiables pueden ser intercambiados por otros cationes, o en el caso de cationes orgánicos, pueden eliminarse por calentamiento en condiciones controladas. Dado que UZM-14 es una zeolita de poros grandes, es posible también eliminar algunos cationes orgánicos directamente por intercambio iónico, por ejemplo, mediante tratamiento acuoso amoniacal a un pH de 10 a 12.

El catalizador de la invención comprende un aglutinante refractario de óxido inorgánico y un componente /metálico. Preferiblemente, el catalizador ha sido sometido también a un paso de presulfuración para incorporar de 0,05 a 2 % en peso de azufre en forma elemental.

El aglutinante se selecciona de uno o más de alúmina, sílice y sílice-alúmina. La alúmina es un óxido inorgánico refractario especialmente preferido: para uso en esta memoria, particularmente con respecto a la fabricación de una composición catalítica para uso en la transalquilación de compuestos alquilaromáticos. La alúmina puede ser cualquiera de los diversos óxidos de aluminio hidratados o geles de alúmina tales como el monohidrato de alfa-alúmina que tiene la estructura de la bohemia, trihidrato de alfa-alúmina de la alfa de la estructura de la gibbsita, trihidrato de /beta-alúmina de la estructura de la bayerita y similares, siendo preferido el monohidrato de alfa-alúmina mencionado en primer lugar.

El aglutinante y la zeolita pueden combinarse de cualquier manera convencional o conveniente por cualquier razón para formar esferas, píldoras, pellets, gránulos, extrudatos u otra forma de partícula adecuada. Por ejemplo, la zeolita finamente dividida y partículas de sal metálica pueden dispersarse en un sol de alúmina, y la mezcla puede dispersarse a su vez como gotitas en un baño de aceite caliente, con lo cual se produce la gelificación con formación

de partículas de gel esferoidales. El método se describe con mayor detalle en US 2.620.314. Un método preferido comprende mezclar una forma finamente dividida de la zeolita seleccionada, óxido inorgánico refractario y una sal metálica con un aglutinante y/o lubricante y comprimir la mezcla en pastillas o pelets de tamaño y forma uniformes. Alternativamente, y de modo todavía más preferible, la zeolita, el óxido inorgánico refractario y la sal metálica se combinan y se mezclan con un agente peptizante en un mezclador de arenas, siendo un ácido nítrico diluido, un ejemplo adecuado del agente peptizante. La masa resultante puede presurizarse a través de una matriz u orificio de tamaño predeterminado para formar partículas de extrudato que pueden secarse y calcinarse, y utilizarse como tales. Son posibles una multitud de formas de extrudato diferentes, incluyendo, pero sin carácter limitante, cilindros, hojas de trébol, mancuernas y formas polilobulares simétricas y asimétricas, prefiriéndose una forma trilobular. Los extrudatos pueden moldearse también en esferas mediante un disco o tambor giratorio, seguido por secado y calcinación.

El catalizador de la invención puede incluir opcionalmente un componente zeolítico adicional. El componente zeolítico adicional se selecciona preferiblemente de uno o más de MFI, MEL, EUO, FER, MFS, MOR, MTT, MTW, MWW, MAZ, TON y FAU (Comisión de IUPAC sobre nomenclatura de las zeolitas) y UZM-8 (véase WO 2005/113439, que se incorporan aquí como referencia). Más preferiblemente, en particular cuando se utiliza el catalizador en un proceso de transalquilación, el componente zeolítico adicional está constituido esencialmente por MFI. Las cantidades de zeolita totales adecuadas están dentro del rango de catalizador de 1 a 100% en peso, preferiblemente de 10 a 95% en peso y más preferiblemente entre 60 y 90% en peso.

El catalizador comprende un componente metálico que comprende uno o más elementos seleccionados de los grupos VIB(6), VIIB(7), VIII(8-10), 1B(11), IIB(12), IIIA(13) y IVA(14) de la Tabla Periódica, en donde el componente metálico está constituido esencialmente por uno o ambos de níquel y molibdeno. Cantidades de metal adecuadas en el catalizador de transalquilación están comprendidas entre 0,01 y 15% en peso en base elemental, siendo preferido el rango de 0,1 a 12% en peso y siendo muy preferido el rango de 0,1 a 10% en peso. El catalizador puede comprender también un componente de fósforo, y un aglutinante opcional comprende fosfato de aluminio como se describe en US 6.008.423. El catalizador se ha sometido también preferiblemente a un paso de presulfuración para incorporar 0,05 a 2 % en peso de azufre en base elemental. Este paso de presulfuración puede tener lugar durante la fabricación del catalizador o después que el catalizador se ha cargado en una unidad de proceso.

El compuesto acabado se calcina preferiblemente en una atmósfera de aire a una temperatura de 425° a 750°C, preferiblemente a una temperatura de 475° a 550°C, durante un período de entre 0,5 a 10 horas.

El material agregado UZM-14 de la invención puede utilizarse en catalizadores para efectuar una diversidad de reacciones conocidas en la técnica. Éstas incluyen sin limitación, craqueo, hidrocraqueo, alquilación de compuestos aromáticos e isoparafinas, isomerización, polimerización, reformado, desparafinado, hidrogenación, deshidrogenación, transalquilación, desalquilación, hidratación, deshidratación, hidrotratamiento, hidrodeshidrogenación, hidrodeshulfuración, metanación y proceso de conversión del gas de síntesis. Procesos preferidos de conversión de hidrocarburos incluyen alquilación de compuestos aromáticos e isoparafinas, e isomerización de compuestos aromáticos y, especialmente, transalquilación de compuestos aromáticos.

Las condiciones de hidrocraqueo incluyen típicamente una temperatura dentro del rango de 200° a 650°C, preferiblemente entre 310 y 510°C. Las presiones de reacción están dentro de la gama de la atmosférica a 25 MPa y preferiblemente entre 1,4 y 20 MPa manométricos. Los tiempos de contacto corresponden usualmente a velocidades espaciales horarias del líquido (LHSV) dentro del rango de 0,1 a 15 h⁻¹, preferiblemente entre 0,2 y 3 h⁻¹. Las tasas de circulación de hidrógeno están dentro del rango de 180 a 9000 m³ normales/m³, preferiblemente entre 350 y 5000 m³ normales/m³. Las condiciones adecuadas de hidrotratamiento están generalmente dentro de los rangos amplios de las condiciones de hidrocraqueo expuestas anteriormente.

Los procesos de craqueo catalítico convierten preferiblemente materias primas tales como gasóleos, naftas pesadas y aceites residuales desasfaltados en gasolina como el producto principal deseado. Son adecuadas condiciones de temperatura de 450° a 600°C, LHSV de 0,5 a h⁻¹ y presiones desde la atmosférica a 350 kPa.

La alquilación de isoparafinas con olefinas para producir alquilatos adecuados como componentes de combustible de motores se lleva a cabo a temperaturas de -30° a 40°C, presiones desde la atmosférica a 7 MPa y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1 a 120 h⁻¹. Pueden encontrarse detalles sobre alquilación de parafinas en US 5.157.196 y US 5.157.197.

Otras reacciones pueden ser catalizadas por catalizadores que comprenden UZM-14, incluyendo el reformado de nafta a gasolina, deshidrogenación de etilbenceno a estireno, hidrogenación de benceno a ciclohexano, alquilación de la cadena lateral de compuestos alquilaromáticos catalizada por bases, condensaciones aldólicas, isomerización en el enlace doble de las olefinas e isomerización de acetilenos, deshidrogenación de alcoholes y dimerización de olefinas y oligomerización y conversión del alcoholes en olefinas. Formas sometidas convenientemente a intercambio iónico de estos materiales pueden catalizar la reducción de NO_x a N₂ en corrientes de escape de automóviles e industriales. Algunas de las condiciones de reacción y tipos de alimentaciones que pueden utilizarse en estos procesos se exponen en US 5.015.796 y en H. Pines, The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions, Academic Press (1981) pp. 123-154 y en las referencias contenidas en dicho lugar.

La zeolita de esta invención es capaz de separar mezclas de especies moleculares basándose en el tamaño

molecular (diámetro cinético; la separación se logra por el hecho de que las especies moleculares más pequeñas entran en el espacio vacío intracristalino, en tanto que se excluyen las especies mayores). Los diámetros cinéticos de varias moléculas como oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrocarburos diversos se proporcionan en D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons (1974) p. 636. Los hidrocarburos pueden separarse también basándose en su tamaño molecular.

La alquilación, preferiblemente la monoalquilación, de compuestos aromáticos implica la reacción de un compuesto aromático con una olefina utilizando el catalizador zeolítico descrito arriba. Las olefinas que se pueden utilizar en el presente proceso son cualesquiera de las que contienen 2 a 20 átomos de carbono. Estas olefinas pueden ser olefinas ramificadas o lineales y olefinas terminales o internas. Olefinas preferidas son etileno, propileno, y las olefinas conocidas como olefinas de la gama detergente, que contienen de 6 a 20 átomos de carbono que tienen enlaces dobles internos o terminales. La reacción se lleva a cabo en condiciones de fase al menos parcialmente líquida. Por tanto, la presión de reacción se ajusta para mantener la olefina al menos parcialmente disuelta en la fase líquida. Para las olefinas superiores, la reacción puede conducirse a la presión autógena. En la práctica, la presión está normalmente dentro del rango comprendido entre 1,4 y 7 MPa, pero usualmente está dentro de un rango entre 2 y 4 MPa. La alquilación de los compuestos aromáticos alquilables con las olefinas del rango C₂ a C₂₀ puede llevarse a cabo a una temperatura de 60°C a 400°C, y preferiblemente de 90°C a 250°C, con una velocidad espacial horaria en peso de 0, 1 a 3 h⁻¹ respecto a la olefina. La alquilación de benceno con etileno puede llevarse a cabo a temperaturas de 200°C a 250°C, y la alquilación de benceno por propileno a una temperatura de 90°C a 200°C. La ratio de compuesto alquilable aromático a olefina utilizada en el proceso dependerá de la reacción particular. Para la alquilación de benceno con etileno o propileno, las ratios benceno-olefina pueden estar entre 1 y 10. Para las olefinas de la gama detergente, una ratio benceno-olefina entre 5:1 y 30: 1 es generalmente suficiente para garantizar la selectividad de monoalquilación deseada.

La isomerización de compuestos alquilaromáticos y particularmente de una mezcla de aromáticos C₈ que contiene etilbenceno y xilenos, es una aplicación preferida de los catalizadores que contienen UZM-14. La mezcla de alimentación de alquilaromáticos, preferiblemente una mezcla de compuestos aromáticos C₈ que no está en equilibrio, se pone en contacto con el catalizador de isomerización en condiciones adecuadas de isomerización de los alquilaromáticos. Tales condiciones comprenden una temperatura que va desde 0° hasta 600°C o más, y que preferiblemente está dentro del rango de 100° a 500°C. La presión es generalmente desde la atmosférica a 10 KPa absolutos, preferiblemente menor que 5 KPa. Suficiente catalizador está contenido en la zona de isomerización para proporcionar una velocidad espacial horaria del líquido con respecto a la mezcla de hidrocarburos de la alimentación de 0,1 a 30 h⁻¹, y preferiblemente de 0,5 a 10 h⁻¹. Óptimamente, la mezcla de hidrocarburos de la alimentación se hace reaccionar con hidrógeno en una ratio molar hidrógeno/hidrocarburo de 0,5:1 a 25:1 o mayor. Pueden encontrarse más detalles sobre el proceso en US 7.091.390.

Un catalizador que comprende UZM-14 es particularmente eficaz para la transalquilación y la desproporción de hidrocarburos alquilaromáticos. Así, un hidrocarburo alquilaromáticos que tiene de 6 a 15 átomos de carbono por molécula se trata en condiciones de reacción de transalquilación en contacto con un catalizador que comprende el UZM-14 de la invención para formar productos de mayor y menor número de átomos de carbono que dicho hidrocarburo alquilaromático. La composición catalítica es particularmente eficaz en la transalquilación de tolueno y benceno con compuestos aromáticos pesados para dar rendimientos altos de xilenos.

La corriente de alimentación rica en compuestos aromáticos para un proceso de transalquilación o desproporción se puede derivar de una diversidad de fuentes, que incluyen, sin limitación, reformado catalítico, pirólisis de nafta, destilados y otros hidrocarburos para producir olefinas ligeras y subproductos ricos en compuestos aromáticos más pesados y craqueo catalítico o térmico de aceites pesados para proporcionar productos del rango de las gasolinas. Los productos de pirólisis o de otras operaciones de craqueo se someterán generalmente a hidrotretamiento conforme a procesos bien conocidos en la industria antes de cargarlos al complejo para eliminar azufre, olefinas y otros compuestos que podrían afectar a la calidad del producto. Los aceites de ciclo ligeros pueden ser someterse también ventajosamente a hidrocrqueo para obtener componentes más ligeros, que pueden tratarse luego por reformado catalítico para producir la corriente de alimentación rica en compuestos aromáticos. Si la corriente de alimentación es un reformado catalítico, el reformador se hace operar preferiblemente a severidad alta para rendimiento alto de compuestos aromáticos con una concentración baja de compuestos no aromáticos en el producto. El reformado se somete también ventajosamente a saturación de las olefinas para eliminar posibles productos contaminantes y materiales que podrían polimerizarse para dar sustancias pesadas no convertibles en un proceso de transalquilación. Tales pasos del proceso se describen en US 6.740.788 B1.

La reacción de transalquilación o desproporción puede realizarse en contacto con la composición catalítica de esta invención de cualquier manera convencional o diferente conveniente y puede comprender un tipo de operación por lotes o continuo, siendo preferida una operación continua. El catalizador está dispuesto útilmente como un lecho fijo en una zona de reacción de un reactor tubular vertical, cargándose el material de alimentación de alquilaromáticos a través del lecho en flujo ascendente o descendente. Las condiciones empleadas en la zona de transalquilación incluyen normalmente una temperatura de 200° a 540°C, preferiblemente entre 200° y 480°C. La zona de transalquilación se hace funcionar a presiones moderadamente elevadas, comprendidas en términos amplios entre 100 kPa y 6 MPa absolutos. La reacción de transalquilación puede realizarse dentro de una amplia gama de velocidades espaciales, es decir, volumen de carga por volumen de catalizador y por hora, estando comprendida generalmente la velocidad espacial horaria del líquido dentro del rango de entre 0,1 a 20 h⁻¹. El material de alimentación se somete con preferencia a la transalquilación en la fase de vapor y en presencia de

hidrógeno; si la transalquilación se efectúa en fase líquida, entonces la presencia de hidrógeno es opcional. Si está presente, el hidrógeno libre se asocia con el material de alimentación y los hidrocarburos reciclados en una cantidad de 0,1 moles por mol de compuestos alquilaromáticos hasta 10 moles por mol de alquilaromáticos. Esta ratio de hidrógeno a alquilaromáticos se conoce también como ratio de hidrógeno a hidrocarburos. El catalizador es particularmente notable por su estabilidad relativamente alta a un nivel de actividad elevado.

Se ha encontrado que el acceso de las sustancias reaccionantes a los canales de 12 anillos de UZM-14 es el parámetro más importante que afecta a la actividad y la estabilidad del catalizador para transalquilación de compuestos aromáticos. Se ha encontrado que dicho acceso está relacionado con la longitud de los cristalitos, el volumen de mesoporos y las aberturas de los canales de 12 anillos por unidad de zeolita. El parámetro más importante es al parecer la longitud de los cristalitos paralela a la dirección de los canales de 12 anillos, que debería ser 60 nm o menos y preferiblemente 50 nm o menos.

EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes se basan en resultados de tests y características medidas sobre UZM-14 intercambiado con amonio y calcinado. Las reivindicaciones anexas abarcan UZM-14 en cualquier fase de fabricación o formulación, incluyendo tal como resulta de la síntesis o antes o después del intercambio iónico y/o antes o después de calcinación.

Se prepararon dos muestras de UZM-14, y se designan como UZM-14A y UZM-14B en el Ejemplo 1 para formulación de catalizadores y tests detalladas. Las muestras se prepararon a partir de NaOH, aluminato de sodio, SiO₂ (Ultrasil) y bromuro de tetraetilamonio (TEABr) junto con agua desionizada suficiente, y la cristalización se efectuó a la temperatura indicada con agitación como se indica en revoluciones por minuto (RPM) durante el período de tiempo indicado. Los agregados globulares de cristalitos resultantes se lavaron tres veces con agua desionizada y se secaron a una temperatura de 100°C.

Ejemplo 1:

	UZM-14-A	UZM-14-B
NaOH (g)	625	625
Aluminato de Na (g)	450	451
SiO ₂ (Ultrasil) (g)	3212	3241
TEABr (g)	506	506
H ₂ O (g)	16.850	16.975
Temperatura (°C)	150	150
Mezcladura (RPM)	200	300
Tiempo (h)	66	76

Muestras de mordenitas de estado de la técnica conocidas se adquirieron de Zeolyst International y Tosoh Corporación para comparación con las muestras de UZM-14. Las características de las dos muestras de UZM-14 y las muestras de Zeolyst y Tosoh se comparan en el Ejemplo 2.

La longitud media de los cristalitos paralela a la dirección de los canales de 12 anillos se midió aplicando la ecuación de Scherrer a los datos de difracción de rayos x. Antes del análisis, cada uno de UZM-14 y las mordenitas comerciales se convirtieron a la forma hidrógeno por calentamiento de la forma intercambiada con NH₄ a 540°C durante 2 horas en nitrógeno y luego durante 5 horas al aire. Específicamente, se midió la anchura total semimáxima (FWHM) para el pico de difracción (002) del componente MOR a 23,8° 2θ para la radiación CuKα y se calculó luego la longitud media de los cristalitos, L₀₀₂, paralela a la dirección de los canales de 12 anillos a partir de la ecuación de Scherrer,

$$L_{002} = 0.9 * \lambda / (\beta * \cos(\theta))$$

donde λ es la longitud de onda para la radiación CuKα, θ es la mitad del ángulo de difracción, y β es el valor FWHM para el pico corregido por el ensanchamiento instrumental, utilizando la ecuación

$$\beta^{1/2} = B^{1/2} - b^{1/2}$$

donde B es el valor FWHM medido para el pico y b es el FWHM medido para un instrumento estándar que muestra sólo el ensanchamiento instrumental. Se supone que los picos son de forma parcialmente Gaussiana y parcialmente de Cauchy

El número de aberturas de los canales de 12 anillos por gramo de zeolita de tipo de entramado MOR, N^p, es inversamente proporcional a la longitud media de los cristalitos paralela a la dirección de los canales de 12 anillos, y se estimó a partir de la ecuación

$$N_p = (4 * N^0 * c) / (L_{002} * MW)$$

ES 2 635 095 T3

donde N° es el número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$), c es la longitud de la celdilla unidad en el eje c , L_{002} es la longitud media de los cristalitas paralela a la dirección de los canales de 12 anillos y MW es el peso molecular del contenido de la celdilla unidad. Para las presentes muestras, esta ecuación se reduce a (midiéndose L_{002} medido en nm)

$$N_p = 6.2 \times 10^{20} / L_{002}$$

5 Los tamaños de partícula se estimaron a partir de imágenes SEM de alta resolución. Los tamaños de partícula SEM para las muestras de UZM-14 y para las mordenitas comerciales son en general mayores que los tamaños de los cristalitas, dado que las partículas pueden comprender múltiples cristalitas.

10 Los volúmenes de mesoporos para cada uno de estos materiales se determinaron a partir de las isotermas de sorción de nitrógeno como sigue. Antes del análisis, cada uno de los UZM-14 y las mordenitas comerciales se convirtieron a la forma hidrógeno por calentamiento de la forma Intercambiada con NH_4 a $540^{\circ}C$ durante 2 horas en nitrógeno y luego 5 horas al aire. Se midieron después las isotermas de sorción y se determinó el volumen total de poros a partir de la absorción de nitrógeno para el valor máximo de P/P_0 ($\sim 0,98$). El volumen de microporos se estimó utilizando la gráfica t . El volumen de mesoporos se obtuvo restando el volumen de microporos del volumen de poros total.

15 Para tests ulteriores, cada uno de los polvos de UZM-14 y los polvos de mordenita comerciales descritos anteriormente se conformaron en catalizadores que contenían 0,15% de Re, 25% de aglutinante de Al_2O_3 y 75% del material UZM-14 o de la mordenita comercial (no dentro del alcance de la invención). En la preparación de un catalizador típico, 100 gramos de zeolita intercambiada con amonio se extruyeron con alúmina Catapal B peptizada para fabricar una formulación 75% zeolita/25% alúmina. Los extrudatos se calcinaron a $550^{\circ}C$ durante 3 horas al aire, y luego se impregnaron rotativamente con una solución acuosa /de $HReO_4$ para dar el 0,15% de Re en el catalizador objetivo. Los extrudatos que contenían Re se calcinaron luego a $540^{\circ}C$ durante 2 horas al aire.

20 Se llevó a cabo un test de /actividad para cada una de estas muestras de catalizador en un test de transalquilación de compuestos aromáticos. La conversión global, un valor medio ponderado de las reacciones de transalquilación, desalquilación y desproporcionación, se midió a $350^{\circ}C$ para una presión del reactor = 1,72 MPa (250 psig), una velocidad espacial horaria en peso = 4 y una ratio $H_2:HC = 6$. Los catalizadores se sulfuraron en la unidad de test por dopado de la alimentación con un exceso de disulfuro de dimetilo (250 ppm S) durante la primera hora del test. La ratio molar S/Re de los catalizadores gastados está típicamente dentro del rango 0,5-0,8. La alimentación tenía nominalmente la composición siguiente en porcentajes en peso:

35 Tolueno 75
 Propilbenceno 2
 Metiletilbenceno 10
 Trimetilbenceno 9,7
 Indano 0,8
 Metilpropilbenceno 1,0
 Dietilbenceno 0,4
 40 Dimetiletilbenceno 1,0
 Compuestos aromáticos C_{11+} 0,1

45 Los resultados comparativos de la conversión para la transalquilación de la alimentación arriba mencionada con cada uno de estos catalizadores, así como las características de las muestras Zeolyst y Tosoh se presentan en el Ejemplo 2.

Ejemplo 2:

	UZM-14-A *	UZM-14-B *	Zeolyst * CBV 21A	TOSOH * HSZ-643NHA
L_{002} (nm)	47	50	68	78
Número de aberturas de los canales de 12 anillos por gramo de zeolita	$1,4 \times 10^{19}$	$1,3 \times 10^{19}$	$0,91 \times 10^{19}$	$0,79 \times 10^{19}$
Tamaño medio de partícula, nm	106	81	167	170
Tamaño máximo de partícula, nm	207	186	617	430
90% < (nm)	175	143	273	299
80% < (nm)	144	110	233	244
70% < (nm)	129	99	209	198
Volumen de mesoporos (cc/g)	0,13	0,22	0,08	0,06
Test de actividad, % conversión a $350^{\circ}C$	32,8	36,8	26,5	25,7
(* no dentro del alcance de la invención)				

Ejemplo 3:

5 Se prepararon muestras adicionales de UZM-14 de manera similar a las de UZM-14A y UZM-14B con ligeras variaciones en los parámetros discutidos en el Ejemplo 1, y se determinaron la longitud de los cristalitas paralela a la dirección de los canales de 12 anillos, el volumen de mesoporos y la conversión para cada una de las muestras:

Material	L ₀₀₂ (nm)	Volumen de mesoporos (cc/g)	% Conversión a 350°C
UZM-14-A	46,6	0,13	32,8
UZM14-B	50,4	0,22	36,8
UZM-14-C	43,9	0,14	33,8
UZM-14-D	45,0	0,32	39,5
UZM-14-E	44,2	0,35	38,8
UZM-14-F	40,8	0,15	35,9
UZM-14-G	42,0	0,38	43,6
UZM-14-H	41,3	0,27	41,8
UZM-14-I	43,9	0,14	34,4
UZM-14-J	42,2	0,29	40,0
UZM-14-K	40,6	0,32	40,3
UZM-14-L	43,4	0,20	38,7
Zeolyst	68,2	0,08	26,5
Tosoh	77,9	0,06	25,7

10 Los resultados anteriores se muestran en la figura tridimensional adjunta, en la que la línea vertical por debajo de cada punto representa el % de conversión por encima de la base de 25%. Los resultados anteriores muestran claramente la ventaja de una menor longitud de los cristalitas paralela a la dirección de los canales de 12 anillos, así como del mayor volumen de mesoporos.

Ejemplo 4:

15 Los materiales UZM-14-A y UZM-14-B descritos anteriormente se con formaron en catalizadores por mezcladura de una mixtura de 50% UZM-14, 25% de la zeolita MFI y 25% de Catapal B peptizada con una solución de nitrato de níquel, heptamolibdato de amonio y ácido fosfórico, para obtener catalizadores con 0,45% Ni, 2% Mo y 0,3% P. Después de la extrusión, los catalizadores se calcinaron a 500°C durante 2 horas al aire.

20 Estos catalizadores se testaron luego en cuanto a la actividad en condiciones idénticas a las utilizadas en el Ejemplo 9, con la excepción de que la fase de sulfuración se prolongó a 20 horas para dejar un tiempo suficiente para la sulfuración completa de la cantidad mayor de metales. Las conversiones resultantes a 350°C fueron las siguientes:

UZM-14-A	39,7%.
UZM-14-B	44,5%.

Ejemplo 5

25 El material UZM-14-B recién sintetizado se calcinó durante 12 horas al aire a 550°C, se sometió a intercambio iónico y se calcinó luego durante 12 horas más a 550°C. Después de este tratamiento, la acidez total del material era 0,500 m-moles/g como se determinó por NH₃-TPD, y el 26% de Al no estaba contenido en el entramado, como se determinó por Al-NMR. Esto demuestra que la acidez del material UZM-14 es térmicamente estable.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material agregado UZM-14 que comprende agregados globulares de cristalitos que tienen un tipo de entramado MOR que comprende canales de 12 anillos, un volumen de mesoporos de al menos 0,10 cc/gramo y una longitud media de cristalitos paralela a la dirección de los canales de 12 anillos de 60 nm o menos;
- 10 en donde el material agregado UZM-14 comprende adicionalmente un aglutinante seleccionado de uno o más de alúmina, sílice y sílice-alúmina, y un componente metálico que comprende uno o más elementos seleccionados de los grupos VIB(6), VIIB(7), VIII(8-10) y IVA(14) de la Tabla Periódica para formar un catalizador adecuado para la conversión de hidrocarburos aromáticos; y
- en donde el componente metálico está constituido esencialmente por al menos uno de níquel y molibdeno.
2. El material agregado UZM-14 de la reivindicación 1 en donde la longitud media de los cristalitos paralela a la dirección de los canales de 12 anillos es de 50 nm o menos.
- 15 3. El material agregado UZM-14 de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2 en donde el volumen de mesoporos es al menos 0,13 cc/gramo.
- 20 4. El material agregado UZM de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3 en donde los cristalitos de UZM-14 tienen al menos 1×10^{19} aberturas de canales de 12-anillos/gramo de material agregado.
5. El material agregado UZM-14 de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado adicionalmente por una ratio molar sílice-alúmina de 8 a 50.
- 25 6. El material agregado UZM-14 de la reivindicación 1 en donde el aglutinante comprende fosfato de aluminio.
7. El material agregado UZM-14 de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el catalizador comprende una forma esférica de gota de aceite.
- 30 8. El material agregado UZM-14 de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un componente zeolítico adicional seleccionado de uno o más de MFI, MEL, EUO, FER, MFS, MTT, MTW, TON, MOR y FAU.

