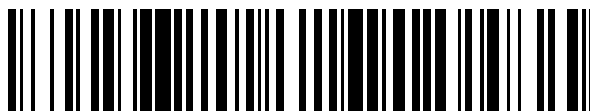


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 021**

51 Int. Cl.:

C07C 6/12 (2006.01)

C07C 4/18 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

C07C 2/66 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2013 PCT/US2013/073462**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14093143**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2013 E 13863150 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 2931686**

54 Título: **Transalquilación aromática usando la zeolita de aluminosilicato UZM-44**

30 Prioridad:

12.12.2012 US 201261736347 P

11.03.2013 US 201313792667

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

10.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NICHOLAS, CHRISTOPHER P.;
BOLDINGH, EDWIN P. y
SCHREIER, MARC R.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 663 021 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

Transalquilación aromática usando la zeolita de aluminosilicato UZM-44

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso usando una nueva familia de zeolitas de aluminosilicato designadas UZM-44 como material compuesto catalítico para reacciones de transalquilación aromática. Se representan por la fórmula empírica de:



donde M representa un metal o metales del grupo del cinc o grupo 1 (IUPAC 1), grupo 2 (IUPAC 2), grupo 3 (IUPAC 3) o las series de los lantánidos de la tabla periódica, T es el agente o agentes determinantes orgánicos derivados de los reactantes R y Q donde R es un alcano A, Ω -dihalosustituido tal como 1,5-dibromopentano y Q es al menos una amina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono tal como 1-metilpirrolidina. E es un elemento de armazón tal como galio.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las zeolitas son composiciones de aluminosilicato cristalinas que son microporosas y que están formadas a partir de la esquina que comparten los tetraedros de AlO_2 y SiO_2 . Numerosas zeolitas, tanto que existen de forma natural como las sintéticamente preparadas, se usan en diversos procesos industriales. Las zeolitas sintéticas se preparan mediante síntesis hidrotérmica empleando fuentes adecuadas de Si, Al y agentes determinantes de la estructura tales como metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aminas o cationes de organoamonio. Los agentes determinantes de la estructura residen en los poros de la zeolita y son en gran medida responsables de la estructura particular que es por último lugar formada. Estas especies equilibran la carga del armazón asociada al aluminio y también pueden servir de cargas especiales. Las zeolitas se caracterizan por tener aberturas de poro de dimensiones uniformes, que tienen una capacidad de intercambio iónico significativa, y que son capaces de desorber reversiblemente una fase adsorbida que se dispersa a través de los huecos internos del cristal sin desplazar significativamente ningún átomo que constituye la estructura cristalina permanente de la zeolita. Las zeolitas pueden usarse como catalizadores para reacciones de conversión de hidrocarburos, que puede tener lugar sobre las superficies externas, además de sobre las superficies internas, del poro.

Una zeolita particular, IM-5, fue desvelada por primera vez por Benazzi, et al. en 1996 (documentos FR96/12873; WO98/17581) que describen la síntesis de IM-5 a partir del agente determinante de la estructura dicatiónico flexible, dibromuro de 1,5-bis(N-metilpirrolidinio)pentano o dibromuro de 1,6-bis(N-metilpirrolidinio)hexano, en presencia de sodio. Después de que la estructura de IM-5 fuera resuelta por Baerlocher et al. (Science, 2007, 315, 113-6), la Comisión Internacional de Estructuras de Zeolitas dio el código IMF a este tipo de estructura de zeolita, véase Atlas of Zeolite Framework Types. Se encontró que el tipo de estructura IMF contenía tres conjuntos mutuamente ortogonales de canales en los que cada canal se define por un anillo de 10 miembros de átomos tetraédricamente coordinados, sin embargo, la conectividad en la tercera dimensión está interrumpida cada 2,5 nm, por tanto, la difusión está algo limitada. Además, existen múltiples tamaños diferentes de canales de anillos de 10 miembros en la estructura.

El documento WO 2011/123144 describe un proceso para la isomerización de xileno y etilbenceno usando UZM-35.

Los solicitantes han preparado satisfactoriamente una nueva familia de materiales designados UZM-44. La topología de los materiales es similar a la observada para IM-5. Los materiales se preparan mediante el uso de una mezcla de agentes determinantes de la estructura simples comercialmente disponibles, tales como 1,5-dibromopentano y 1-metilpirrolidina. UZM-44 puede usarse como catalizador en reacciones de transalquilación aromática.

SUMARIO DE LA INVENCION

En el primer aspecto se proporciona el proceso como se define en la reivindicación 1.

Como se estableció, la presente invención se refiere a usar un nuevo material compuesto catalítico que comprende una nueva zeolita de aluminosilicato designada UZM-44 en un proceso para transalquilación aromática. Por consiguiente, una realización de la invención es un material que tiene un armazón tridimensional de al menos unidades tetraédricas de AlO_2 y SiO_2 y una composición empírica en la forma tal y como se sintetizó y en base anhidra expresada por una fórmula empírica de



donde "n" es la relación molar de Na con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0,05 a 0,5, M representa al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cinc, grupo 1 (IUPAC 1), grupo 2 (IUPAC 2), grupo 3 (IUPAC 3), y las series de los lantánidos de la tabla periódica, y cualquier combinación de los mismos, "m" es la relación molar de M con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0 a 0,5, "k" es la carga promedio del metal o metales M, T es el agente o agentes determinantes de la estructura orgánicos derivados de los reactantes R y Q donde R es un alcano

sustituido por A,Ω-dihalógeno que tiene 5 átomos de carbono y Q es al menos una monoamina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono, "t" es la relación molar de N del agente o agentes determinantes de la estructura orgánicos con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0,5 a 1,5, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro y combinaciones de los mismos, "x" es la fracción molar de E y tiene un valor de 0 a 1,0, "y" es la relación molar de Si con respecto a (Al + E) y varía de más de 9 a 25 y "z" es la relación molar de O con respecto a (Al + E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (n + k \cdot m + 3 + 4 \cdot y)/2$$

Otra realización del material compuesto catalítico usado en el proceso de la invención es una zeolita cristalina microporosa que tiene un armazón tridimensional de al menos unidades tetraédricas de AlO_2 y SiO_2 y una composición empírica en la forma tal y como se sintetizó y en base anhidra expresada por una fórmula empírica de:

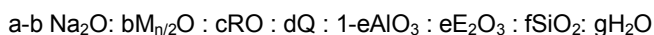


donde "n" es la relación molar de Na con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0,05 a 0,5, M representa un metal o metales del grupo I (IUPAC 1), grupo 2 (IUPAC 2), grupo 3 (IUPAC 3), las series de los lantánidos de la tabla periódica o cinc, "m" es la relación molar de M con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0 a 0,5, "k" es la carga promedio del metal o metales M, T es el agente o agentes determinantes de la estructura orgánicos derivados de los reactantes R y Q donde R es un alcano sustituido por A,Ω-dihalógeno que tiene 5 átomos de carbono y Q es al menos una monoamina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono, "t" es la relación molar de N del agente o agentes determinantes de la estructura orgánicos con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0,5 a 1,5, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro y combinaciones de los mismos, "x" es la fracción molar de E y tiene un valor de 0 a 1,0, "y" es la relación molar de Si con respecto a (Al + E) y varía de más de 9 a 25 y "z" es la relación molar de O con respecto a (Al + E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (n + k \cdot m + 3 + 4 \cdot y)/2$$

y la zeolita se caracteriza por que tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las separaciones d y las intensidades expuestas en la Tabla A. La zeolita es térmicamente estable hasta una temperatura superior a 600 °C en una realización y al menos 800 °C en otra realización.

El material compuesto catalítico usado en el proceso de la invención puede prepararse por un proceso que comprende formar una mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de Na, R, Q, Al, Si y opcionalmente E y/o M y calentar la mezcla de reacción a una temperatura de 160 °C a 180 °C, o 165 °C a 175 °C, durante un tiempo suficiente para formar la zeolita. La mezcla de reacción tiene una composición expresada en términos de relaciones molares de los óxidos de:



donde "a" tiene un valor de 10 a 30, "b" tiene un valor de 0 a 30, "c" tiene un valor de 1 a 10, "d" tiene un valor de 2 a 30, "e" tiene un valor de 0 a 1,0, "f" tiene un valor de 30 a 100, "g" tiene un valor de 100 a 4000. Con este número de fuentes de reactivos reactivos, pueden preverse muchos órdenes de adición. Normalmente, el reactivo de aluminio se disuelve en el hidróxido sódico antes de añadir los reactivos de sílice. Los reactivos R y Q pueden añadirse juntos o por separado en muchos órdenes de adición diferentes.

UZH-44 se usa como catalizador o un componente de catalizador en un proceso para la transalquilación de hidrocarburos alquilaromáticos. Por consiguiente, una amplia realización de la presente invención es un proceso para la transalquilación de una corriente de alimentación que comprende uno o más de compuestos aromáticos C_7 , C_9 , C_{10} y C_{11+} para obtener una corriente de producto de transalquilación que tiene una elevada concentración de compuestos aromáticos C_8 con respecto a la de la corriente de alimentación, que comprende poner en contacto la corriente de alimentación a las condiciones de transalquilación con un catalizador que comprende UZH-44.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es un patrón de XRD de la zeolita UZH-44 formada en el Ejemplo 1. Este patrón muestra la zeolita UZH-44 en la forma tal y como se sintetizó.

La FIG. 2 también es un patrón de XRD de la zeolita UZH-44 formada en el Ejemplo 1. Este patrón muestra la zeolita UZH-44 en la forma H^+ .

La FIG. 3 es un gráfico derivado del experimento de BET de N_2 donde se representa $dV/d\log(D)$ frente al diámetro de poro. Esta representación muestra la cantidad incremental de nitrógeno adsorbida en cada medición de diámetro de poro.

La FIG. 4 es un gráfico de la pureza de benceno en función de la conversión de tolueno en catalizadores con y sin UZH-44 en el material compuesto de catalizador.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los solicitantes han preparado un componente catalítico adecuado para catalizar reacciones de transalquilación aromática donde el componente catalítico es una zeolita de aluminosilicato cuya estructura topológica está relacionada con IMF como se describe en Atlas of Zeolite Framework Types, que mantiene la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas en <http://www.iza-structure.org/databases/>, cuyo miembro ha sido designado IM-5. Como se mostrará en detalle, UZM-44 es diferente de IM-5 en varias de sus características que incluyen su volumen de microporos. La presente zeolita cristalina microporosa, UZM-44, tiene una composición empírica en la forma tal y como se sintetizó y en base anhidra expresada por una fórmula empírica de:



donde "n" es la relación molar de Na con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0,05 a 0,5, M representa un metal o metales seleccionados del grupo que consiste en cinc, grupo I (IUPAC 1), grupo 2 (IUPAC 2), grupo 3 (IUPAC 3), las series de los lantánidos de la tabla periódica, y cualquier combinación de los mismos, "m" es la relación molar de M con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0 a 0,5, "k" es la carga promedio del metal o metales M, T es el agente o agentes determinantes de la estructura orgánicos derivados de los reactantes R y Q donde R es un alcano sustituido por A,Ω-dihalógeno que tiene 5 átomos de carbono y Q es al menos una monoamina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono, "t" es la relación molar de N del agente o agentes determinantes de la estructura orgánicos con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0,5 a 1,5, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro y combinaciones de los mismos, "x" es la fracción molar de E y tiene un valor de 0 a 1,0, "y" es la relación molar de Si con respecto a (Al + E) y varía de más de 9 a 25 y "z" es la relación molar de O con respecto a (Al + E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (n + k \cdot m + 3 + 4 \cdot y)/2$$

donde M es solo un metal, luego la valencia promedio ponderada es la valencia de ese un metal, es decir, +1 o +2. Sin embargo, cuando está presente más de un metal M, la cantidad total de:

$$M_m^{k+} = M_{m1}^{(k1)+} + M_{m2}^{(k2)+} + M_{m3}^{(k3)+} + M_{m4}^{(k4)+} + \dots$$

y la valencia promedio ponderada "k" se da por la ecuación:

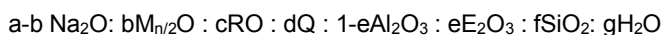
$$k = \frac{m1 \cdot k1 + m2 \cdot k2 + m3 \cdot k3 \dots}{m1 + m2 + m3 \dots}$$

En una realización, la zeolita cristalina microporosa, UZM-44, se sintetiza por una cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada combinando fuentes reactivas de sodio, agente o agentes determinantes de la estructura orgánicos T, aluminio, silicio, y opcionalmente E, M, o ambos. La mezcla de reacción no comprende semillas de un material estratificado L. Las fuentes de aluminio incluyen, pero no se limitan a, alcóxidos de aluminio, alúminas precipitadas, aluminio metal, hidróxido de aluminio, aluminato de sodio, sales de aluminio y soles de alúmina. Ejemplos específicos de alcóxidos de aluminio incluyen, pero no se limitan a, sec-butóxido de aluminio y orto-isopropóxido de aluminio. Fuentes de sílice incluyen, pero no se limitan a, tetraetilortosilicato, sílice coloidal, sílice precipitada y silicatos alcalinos. Fuentes de sodio incluyen, pero no se limitan a, hidróxido sódico, bromuro de sodio, aluminato de sodio y silicato de sodio.

T es el agente o agentes determinantes de la estructura orgánicos derivados de los reactantes R y Q donde R es un alcano sustituido por A,Ω-dihalógeno que tiene 5 átomos de carbono y Q comprende al menos una monoamina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono. R puede ser un alcano sustituido por A,Ω-dihalógeno que tiene 5 átomos de carbono seleccionados del grupo que consiste en 1,5-dicloropentano, 1,5-dibromopentano, 1,5-diiodopentano, y combinaciones de los mismos. Q comprende al menos una monoamina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono tal como 1-etilpirrolidina, 1-metilpirrolidina, 1-etilazetidina, 1-metilazetidina, trietilamina, dietilmetilamina, dimetiletilamina, trimetilamina, dimetilbutilamina, dimetilpropilamina, dimetilisopropilamina, metiletilpropilamina, metiletilisopropilamina, dipropilamina, diisopropilamina, ciclopentilamina, metilciclopentilamina, hexametenilamina. Q puede comprender combinaciones de múltiples monoaminas neutras que tienen 6 o menos átomos de carbono.

M representa al menos un catión intercambiable de un metal o metales del grupo I (IUPAC 1), grupo 2 (IUPAC 2), grupo 3 (IUPAC 3) o las series de los lantánidos de la tabla periódica y o cinc. Ejemplos específicos de M incluyen, pero no se limitan a, litio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, itrio, lantano, gadolinio, y mezclas de los mismos. Fuentes reactivas de M incluyen, pero no se limitan a, el grupo que consiste en las sales de haluro, nitrato, sulfato, hidróxido o acetato. E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro y combinaciones de los mismos, y fuentes reactivas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, ácido bórico, oxihidróxido de galio, nitrato de galio, sulfato de galio, nitrato férrico, sulfato férrico, cloruro férrico y mezclas de los mismos.

La mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de los componentes deseados puede describirse en términos de relaciones molares de los óxidos por la fórmula:



donde "a" tiene un valor de 10 a 30, "b" tiene un valor de 0 a 30, "c" tiene un valor de 1 a 10, "d" tiene un valor de 2 a 30, "e" tiene un valor de 0 a 1,0, "f" tiene un valor de 30 a 100, "g" tiene un valor de 100 a 4000.

Los ejemplos demuestran órdenes de adición específicos para la mezcla de reacción que conduce a UZM-44. Sin embargo, como hay al menos 6 materiales de partida, son posibles muchos ordenes de adición. Por tanto, si se usan alcóxidos, se prefiere incluir una etapa de destilación o evaporación para eliminar los productos de hidrólisis de alcohol. Aunque los agentes determinantes de la estructura orgánicos R y Q pueden añadirse por separado o juntos a la mezcla de reacción en varios puntos en el proceso, se prefiere mezclar R y Q juntos a temperatura ambiente y añadir la mezcla combinada a una mezcla enfriada de fuentes de Si, Al y Na reactivas mantenidas a 0-10 °C. Alternativamente, la mezcla de R y Q, después de mezclar a temperatura ambiente, podría enfriarse y añadirse las fuentes reactivas de Si, Al y Na a la mezcla de agente determinante de la estructura orgánico mientras que se mantiene una temperatura de 0-10 °C. En una realización alternativa, los reactivos R y Q podrían añadirse, por separado o juntos, a la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

La mezcla de reacción se hace reaccionar entonces a una temperatura de 160 °C a 180 °C, o 165 °C a 175 °C, durante un periodo de 1 día a 3 semanas y preferentemente durante un tiempo de 3 días a 14 días en un recipiente de reacción cerrado con agitación bajo presión autógena. La cristalización estática no da UZM-44. Después de completarse la cristalización, el producto sólido se aísla de la mezcla heterogénea por medios tales como filtración o centrifugación, y entonces se lava con agua desionizada y se seca al aire a temperatura ambiente hasta 100 °C.

La UZM-44 tal y como se sintetizó se caracteriza por el patrón de difracción de rayos X, que tiene al menos las separaciones d e intensidades relativas expuestas en la Tabla A más adelante. Los patrones de difracción en el presente documento se obtuvieron usando un difractómetro de polvo de laboratorio típico, que utiliza la línea de K_α de cobre; Cu K alfa. A partir de la posición de los picos de difracción representados por el ángulo 2-theta, pueden calcularse las distancias interplanares características d_{hkl} de la muestra usando la ecuación de Bragg. La intensidad se calcula basándose en una escala de intensidad relativa que atribuye un valor de 100 a la línea que representa el pico más fuerte en el patrón de difracción de rayos X, y entonces: muy débil (vw) significa menos de 5; débil (w) significa menos de 15; medio (m) significa en el intervalo 15 a 50; fuerte (s) significa en el intervalo 50 a 80; muy fuerte (vs) significa más de 80. Las intensidades también pueden mostrarse como intervalos incluyentes de lo anterior. Los patrones de difracción de rayos X a partir de los cuales se obtienen los datos (separación d e intensidad) se caracterizan por un gran número de reflexiones, algunas de las cuales son picos anchos o picos que forman picos secundarios sobre los picos de intensidad más alta. Algunos o todos los picos secundarios pueden no estar resueltos. Esto puede ser el caso para muestras de baja cristalinidad, de estructuras de material compuesto coherentemente crecidas particulares o para muestras con cristales que son lo suficientemente pequeñas para producir el ensanchamiento significativo de los rayos X. Esto también puede ser el caso cuando las condiciones del equipo o de operación usadas para producir el patrón de difracción se diferencian significativamente de aquellas usadas en el presente caso.

El patrón de difracción de rayos X para UZM-44 contiene muchos picos; un ejemplo de los patrones de difracción de rayos X para un producto UZM-44 tal y como se sintetizó se muestra en la FIG 1. Aquellos picos característicos de UZM-44 se muestran en la Tabla A. También puede estar presentes picos adicionales, particularmente aquellos de intensidad muy débil. Todos los picos de intensidad media o más alta presentes en UZM-44 se representan en la Tabla A.

La zeolita puede caracterizarse adicionalmente por el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las separaciones d y las intensidades expuestas en la Tabla A.

TABLA A

2-Theta	d (Å)	% de I/I ₀
7,72	11,45	m
8,88	9,95	m
9,33	9,47	m
12,47	7,09	w-m
12,85	6,88	vw
14,62	6,05	vw-w

2-Theta	d (Å)	% de I/Io
15,27	5,80	w
15,57	5,68	w
16,60	5,34	w
17,70	5,01	vw-w
18,71	4,74	w-m
19,30	4,59	w
22,55	3,94	m
23,03	3,86	vs
23,39	3,80	s
24,17	3,68	m
25,01	3,56	m
26,19	3,40	vw-w
26,68	3,34	w-m
28,76	3,10	w-m
30,07	2,97	w
35,72	2,51	vw-w
45,08	2,01	w
45,83	1,98	vw-w
46,77	1,94	vw-w

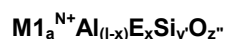
Como se mostrará en detalle en los ejemplos, el material UZM-44 es térmicamente estable hasta una temperatura de al menos 600 °C y en otra realización, hasta al menos 800 °C. También como se muestra en los ejemplos, el material UZM-44 puede tener un volumen de microporos como un porcentaje de volumen de poros total inferior al 60 %.

- 5 La caracterización del producto UZM-44 por microscopía electrónica de barrido de alta resolución muestra que UZM-44 forma listones que se ensamblan en colonias de varillas rectangulares.

Como se sintetizó, el material UZM-44 contendrá algunos cationes intercambiables o de equilibrio de carga en sus poros. Estos cationes intercambiables pueden intercambiarse con otros cationes, o en el caso de cationes orgánicos, pueden eliminarse calentando en condiciones controladas. También es posible eliminar algunos cationes orgánicos de la zeolita UZM-44 directamente por intercambio iónico. La zeolita UZM-44 puede modificarse de muchas formas para adaptarla para su uso en una aplicación particular. Las modificaciones incluyen calcinación, intercambio iónico, vaporización, extracciones con diversos ácidos, tratamiento con hexafluorosilicato de amonio, o cualquier combinación de los mismos, como se expone brevemente para el caso de UZM-4M en el documento US 6.776.975 B1. Las condiciones pueden ser más rigurosas que las mostradas en el documento US 6.776.975.

- 15 Propiedades que se modifican incluyen porosidad, adsorción, relación Si/Al, acidez, estabilidad térmica, y similares.

Después de la calcinación, intercambio iónico y calcinación y en una base anhidra, la zeolita cristalina microporosa UZM-44 tiene un almacén tridimensional de al menos unidades tetraédricas de AlO_2 y SiO_2 y una composición empírica en la forma de hidrógeno expresada por una fórmula empírica de



- 20 donde M1 es al menos un catión intercambiable seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinos, alcalinotérreos, metales de las tierras raras, ión amonio, ión hidrógeno y combinaciones de los mismos, "a" es la relación molar de M1 con respecto a (Al + E) y varía de 0,05 a 50, "N" es la valencia promedio ponderada de M1 y tiene un valor de +1 a +3, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro y combinaciones de los mismos, x es la fracción molar de E y varía de 0 a 1,0, y' es la relación molar de Si con

respecto a (Al + E) y varía de más de 9 a prácticamente sílice pura y z'' es la relación molar de O con respecto a (Al + E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z'' = (a \bullet N + 3 + 4 \bullet y')/2$$

- 5 En la forma de hidrógeno, después de la calcinación, intercambio iónico y calcinación para eliminar NH_3 , UZM-44 muestra el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las separaciones d y las intensidades expuestas en la Tabla B. Aquellos picos característicos de UZM-44 se muestran en las Tablas B. También puede estar presentes picos adicionales, particularmente aquellos de intensidad muy débil. Todos los picos de intensidad media o más alta presentes en UZM-44 se indican en la Tabla B.

TABLA B

2-Theta	$d (\text{\AA})$	% de I/I ₀
7,71	11,47	m-s
8,84	10,00	m-s
9,24	9,56	m
11,76	7,52	vw-w
12,46	7,10	m
14,38	6,15	vw
14,64	6,05	w
15,26	5,80	w
15,52	5,70	w-m
16,58	5,34	w
17,72	5,00	w-m
18,64	4,76	w
22,56	3,94	w-m
23,06	3,85	vs
23,40	3,80	s
24,12	3,69	m
25,06	3,55	m
26,16	3,40	vw-w
26,74	3,33	w-m
28,82	3,10	w-m
30,12	2,96	w
35,86	2,50	vw-w
45,32	2,00	w
46,05	1,97	vw-w
46,92	1,93	vw-w

- 10 Similar al material tal y como se sintetizó, los materiales UZM-44 sintetizados son térmicamente estables hasta una temperatura de al menos 600 °C y en otra realización, hasta al menos 800 °C y pueden tener un volumen de microporos como un porcentaje de volumen de poros total inferior al 60 %.

El área superficial, volumen de microporos y volumen de poros total pueden determinarse, por ejemplo, por adsorción de N₂ usando el método de análisis de BET convencional (J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-16) acoplado con el análisis de t-plot de la isoterma de adsorción como se implementó en el software Micromeritics ASAP 2010. t-plot es una representación matemática de adsorción multi-capa y permite la determinación de la cantidad de N₂ adsorbida en los microporos del material zeolítico en análisis. En particular, para los materiales descritos en el presente documento, se usan los puntos en 0,45, 0,50, 0,55, 0,60 y 0,65 P/P₀ para determinar la pendiente de la línea de t-plot, cuya ordenada en el origen es el volumen de microporos. El volumen de poros total se determina en 0,98 P/P₀. UZM-44 de la presente invención tiene un volumen de microporos inferior a 0,155 ml/g, normalmente inferior a 0,150 ml/g y frecuentemente inferior a 0,145 ml/g. Adicionalmente, observando la representación de dV/dlog D frente al diámetro de poro (el volumen diferencial de nitrógeno adsorbido en función del diámetro de poro), como se muestra en la Figura 3, UZM-44 de la presente invención no contiene característica a aproximadamente 200-300 Å. Como puede apreciarse en la FIG. 3, el material del Ejemplo 2, no según la invención, contiene una característica de adsorción a aproximadamente 200-300 Å. En su lugar, UZM-44 tiene una característica de adsorción que se produce a más de 450 Å. En una realización, se adsorbe diferencialmente más de 0,1 ml de N₂/gÅ en un diámetro de poro de 475 Å. Preferentemente, se adsorbe diferencialmente más de 0,1 ml de N₂/gÅ en los diámetros de poro superiores a 475 Å donde diferencialmente adsorbido indica el volumen diferencial de nitrógeno adsorbido en un diámetro de poro particular.

En la especificación de las proporciones del material de partida de zeolita o propiedades de adsorción del producto de zeolita y similares en el presente documento, estará previsto el "estado anhidro" de la zeolita, a menos que se establezca de otro modo. El término "estado anhidro" se emplea en el presente documento para referirse a una zeolita que carece sustancialmente de tanto agua físicamente adsorbida como químicamente adsorbida.

La zeolita UZM-44 y modificaciones de la misma también pueden usarse como catalizador o componente de catalizador en materiales compuestos catalíticos para procesos de transalquilación aromática. Como se usa en el presente documento, el término "transalquilación" engloba transalquilación entre dos y entre varios compuestos aromáticos de alquilo, entre benceno y compuestos aromáticos de alquilo, e incluye la desalquilación y desproporción, por ejemplo, de tolueno a benceno y xileno. Los hidrocarburos aromáticos también pueden comprender naftaleno y otros compuestos aromáticos C₁₀ y C₁₁. En el presente documento, las moléculas de hidrocarburo pueden abreviarse C₁, C₂, C₃, ... C_n, donde "n" representa el número de átomos de carbono en la molécula de hidrocarburo. Tales abreviaturas, seguidas de un "+" se usan para indicar el número de átomos de carbono o más por molécula, y se usa un "-" para indicar el número de átomos de carbono o menos por molécula. El material compuesto de catalizador de UZM-44 puede comprender además un aglutinante de óxido inorgánico refractario y un componente de metal. El catalizador también puede someterse a una etapa de sulfurización previa para incorporar azufre.

Como se estableció, la zeolita como se explica resumidamente anteriormente o una modificación de la misma puede estar en un material compuesto con aglutinantes comúnmente conocidos. UZM-44 se usa como catalizador o soporte de catalizador en diversas reacciones. UZM-44 puede mezclarse con un aglutinante para la conveniente formación de partículas de catalizador en una proporción del 5 al 100 % en masa de zeolita UZM-44 y 0 al 95 % en masa de aglutinante, comprendiendo la zeolita UZM-44 del 5 al 100 % en masa del material compuesto. En una realización, el aglutinante es poroso, tiene un área superficial de 5 a 800 m²/g, y es relativamente refractario a las condiciones utilizadas en el proceso. Ejemplos no limitantes de aglutinantes son sílice, alúminas, titanía, circonia, óxido de cinc, magnesita, boria, toria, cromita, óxido estánico, además de combinaciones y materiales compuestos de los mismos, por ejemplo, sílice-alúmina, sílice-magnesita, sílice-circonia, cromita-alúmina, alúmina-boria, alúmina-titanía, aluminofosfatos, sílice-circonia, gel de sílice, y arcillas. En una realización, el aglutinante es uno o más de sílice amorfa y alúmina, que incluye gamma-, eta- y theta-alúmina. En otra realización, el aglutinante es gamma- y o eta-alúmina. La alúmina puede emplearse como el óxido inorgánico refractario para su uso en el presente documento, y la alúmina puede ser cualquiera de los diversos óxidos de aluminio o geles de alúmina hidratados tales como alfa-alúmina monohidratada de la estructura boehmita, alfa-alúmina trihidratada de la estructura gibbsita, beta-alúmina trihidratada de la estructura bayerita, y similares.

El aglutinante y la zeolita pueden combinarse de cualquier manera convencional o de otro modo conveniente para formar esferas, píldoras, pellas, gránulos, extruidos, u otra forma de partícula adecuada. Por ejemplo, pueden dispersarse zeolita finamente dividida y partículas de sal metálica en un sol de alúmina, y la mezcla se dispersa a su vez como gotitas en un baño de aceite caliente por el cual se produce la gelificación con formación de partículas de gel esferoides. El método se describe en mayor detalle en el documento US 2.620.314. Un método comprende combinar 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 píldoras o pellas de tamaño y forma uniformes. Alternativamente, y todavía más preferentemente, la zeolita, óxido inorgánico refractario y sal metálica se combinan y se mezclan con un agente peptizante en un mix-muller, siendo un ácido nítrico diluido un ejemplo del agente peptizante adecuado. La masa resultante puede ser comprimida a través de una boquilla u orificio de tamaño predeterminado para formar partículas de extruido que pueden secarse y calcinarse y utilizarse como tales. Son posibles una multitud de diferentes formas de extruido, que incluyen, pero no se limitan a, cilindros, hoja de trébol, mancuerna y polilobulares simétricas y asimétricas, estando favorecida una forma trilobular. Los extruidos también pueden formarse en esferas por medio de un disco o tambor giratorio y luego secarse y calcinarse.

En una realización, las formas son extruidos y o esferas. Los extruidos se preparan mediante medios convencionales que implican mezclar la composición o bien antes o bien después de añadir componentes metálicos, con el aglutinante y un agente peptizante adecuado para formar una masa homogénea o pasta densa que tiene el contenido de humedad correcto para permitir la formación de extruidos con integridad aceptable para resistir la calcinación directa. La masa se extruye entonces a través de una boquilla para dar el extruido formado. Son posibles una multitud de diferentes formas de extruido, que incluyen, pero no se limitan a, cilindros, hoja de trébol, mancuerna y polilobulares simétricas y asimétricas. También está dentro del alcance de la presente invención que los extruidos puedan ser además formados en cualquier forma deseada, tal como esferas, mediante cualquier medio conocido en la técnica.

Pueden prepararse esferas por el método de gota de aceite muy conocido que se describe en el documento US 2.620.314. El método implica dejar caer una mezcla de zeolita, y por ejemplo, sol de alúmina, y gelificante en un baño de aceite mantenido a temperaturas elevadas. Las gotitas de la mezcla permanecen en el baño de aceite hasta que endurecen y forman esferas de hidrogel. Las esferas se extraen entonces continuamente del baño de aceite y normalmente se someten a tratamientos de envejecimiento específicos en aceite y una disolución amoniacal para mejorar adicionalmente sus características físicas. Las partículas envejecidas y gelificadas resultantes se lavan entonces y se secan a una temperatura relativamente baja de 50 °C a 200 °C y se someten a un procedimiento de calcinación a una temperatura de 450 °C a 700 °C durante un periodo de 1 a 20 horas. Este tratamiento afecta la conversión del hidrogel en la matriz de alúmina correspondiente.

El catalizador de la invención opcionalmente puede comprender un componente zeolítico adicional. El componente de zeolita adicional está preferentemente seleccionado de una o más zeolitas que tienen la estructura de armazón de MFI, MEL, EUO, FER, MFS, MOR, MTT, MTW, MWW, MAZ, TON y FAU (Atlas of Zeolite Framework Types) y UZM-8 como en el documento US 6.756.030. En una realización, la zeolita MOR puede ser UZM-14 como en el documento US 7.687.423. En una realización, el componente zeolítico adicional consiste esencialmente en UZM-14. Cantidades de zeolita total adecuadas en el catalizador oscilan del 1 al 100 % en peso, preferentemente del 10 al 95 % en peso, y más preferentemente entre el 60 y el 90 % en peso.

El catalizador puede comprender además un componente de metal 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. El componente de metal está seleccionado de uno o más de renio, níquel, cobalto, molibdeno y tungsteno, cuando el catalizador se usa en un proceso de transalquilación. El catalizador puede contener fósforo. Cantidades de metal adecuadas en el catalizador de transalquilación oscilan del 0,01 al 15 % en peso en una base elemental, siendo preferido el intervalo del 0,1 al 12 % en peso, y siendo altamente preferido el intervalo del 0,1 al 10 % en peso. El catalizador también ha sido preferentemente sometido a una etapa de sulfurización previa para incorporar del 0,05 al 2 % en peso de azufre en una base elemental. Esta etapa de sulfurización previa puede tener lugar ya sea durante la fabricación del catalizador o después de que el catalizador haya sido cargado en una unidad de proceso.

El material compuesto acabado puede ser calcinado en una atmósfera de aire a una temperatura de 425 °C a 750 °C, o en otra realización a una temperatura de 475 °C a 6000 °C, durante un periodo de 0,5 a 10 horas.

La corriente de alimentación rica en compuestos aromáticos a un proceso de transalquilación o desproporcionación puede derivar de una variedad de fuentes, que incluyen sin limitación reformado catalítico, pirólisis de nafta, destilados u otros hidrocarburos para dar olefinas ligeras y subproductos ricos en compuestos aromáticos más pesados, y craqueo catalítico o térmico de aceites pesados para dar productos en el rango de las gasolinas. Los productos de la pirólisis u otras operaciones de craqueo generalmente serán hidrotratados según procesos muy conocidos en la industria antes de ser cargados al complejo con el fin de eliminar el azufre, olefinas y otros compuestos que afectarían la calidad del producto. El aceite de ciclo ligero también puede ser beneficiosamente hidrocraqueado para dar componentes más ligeros que pueden ser reformados catalíticamente para dar la corriente de alimentación rica en compuestos aromáticos. Si la corriente de alimentación es reformado catalítico, el reformador puede ser operado a alta gravedad para un alto rendimiento de compuestos aromáticos con una baja concentración de compuestos no aromáticos en el producto. El reformado también se somete ventajosamente a saturación de olefinas para eliminar los posibles contaminantes de producto y materiales que podrían polimerizar en no convertibles pesados en un proceso de transalquilación. Tales etapas de procesamiento se describen en el documento US 6.740.788 B1.

La corriente de alimentación a un proceso de transalquilación o desproporcionación puede ser un hidrocarburo alquilaromático sustancialmente puro de 6 a 15 átomos de carbono, una mezcla de tales hidrocarburos alquilaromáticos, o un fracción de hidrocarburo rica en dichos compuestos alquilaromáticos. La corriente de alimentación comprende hidrocarburos alquilaromáticos de la fórmula general $C_6H_{(6-n)}R_n$, donde n es un número entero de 1 a 5 y R es uno o más de CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , o C_5H_{11} en cualquier combinación. La corriente de alimentación también puede comprender benceno y compuestos aromáticos que tienen de 2 a 4 anillos. Componentes adecuados de la corriente de alimentación incluyen así generalmente, por ejemplo, pero sin limitar así la invención, benceno, tolueno, etilbenceno, meta-xileno, orto-xileno, para-xileno, etil-toluenos, trimetilbencenos, dietil-bencenos, trietilbencenos, propilbencenos, metilpropilbencenos, etilpropilbencenos, diisopropilbencenos, butilbencenos, indanos, naftalenos, tetralinas, decalinas, bifenilos, difenilos y fluorenos. La corriente de alimentación también puede contener menores concentraciones de compuestos no aromáticos tales como pentanos, hexanos,

heptanos y parafinas más pesadas junto con metilciclopentano, ciclohexano y naftenos más pesados; los pentanos y las parafinas más ligeras generalmente habrán sido eliminados antes del procesamiento en el complejo aromático. La alimentación de transalquilación combinada preferentemente contiene no más del 10 % en peso de compuestos no aromáticos; las olefinas preferentemente están limitadas a un índice de bromo de no más de 1000, y preferentemente no más de 500.

En una realización, un componente de la materia prima es una corriente de compuestos aromáticos pesados que comprende aromáticos pesados C9, efectuando así la transalquilación de tolueno y compuestos aromáticos pesados C9 para dar xilenos adicionales. El benceno también puede ser transalquilado para dar tolueno adicional. El indano puede estar presente en la corriente de compuestos aromáticos pesados, aunque no es un componente deseable para efectuar altos rendimientos del producto aromático C8. En una realización, también pueden estar presentes compuestos aromáticos C10+ en una cantidad del 30 % o menos de la alimentación. La corriente de compuestos aromáticos pesados preferentemente comprende al menos el 90 % en masa de compuestos aromáticos, y puede derivar de los mismos procesos de refinería y petroquímicos conocidos o diferentes como materia prima de benceno y tolueno y/o puede recircularse de la separación del producto de transalquilación.

En una realización, la materia prima es transalquilada en fase vapor y en presencia de hidrógeno. Si se transalquila en fase líquida, entonces la presencia de hidrógeno es opcional. Si está presente, el hidrógeno libre está asociado a la materia prima e hidrocarburos recirculados en una cantidad de 0,1 moles por mol de compuestos alquilaromáticos hasta 10 moles por mol de compuesto alquilaromático. Esta relación de hidrógeno con respecto a compuesto alquilaromático también se denomina relación de hidrógeno con respecto a hidrocarburo. La reacción de transalquilación da un producto que tiene un elevado contenido de compuestos aromáticos C8 con respecto a la de la corriente de alimentación. En otra realización, la reacción de transalquilación también da tolueno.

La alimentación a una zona de reacción de transalquilación normalmente se calienta primero por intercambio de calor indirecto contra el efluente de la zona de reacción y luego se calienta a la temperatura de reacción por intercambio con una corriente más caliente, vapor o un horno. La alimentación se pasa entonces a través de una zona de reacción, que puede comprender uno o más reactores individuales. El paso de la alimentación combinada a través de la zona de reacción efectúa la producción de una corriente de efluente que comprende alimentación sin convertir e hidrocarburos producto. Este efluente normalmente se enfría por intercambio de calor indirecto contra la corriente que entra en la zona de reacción y luego se enfría adicionalmente mediante el uso de aire o agua de refrigeración. El efluente puede ser pasado a una columna de arrastre en la que sustancialmente todos los hidrocarburos C5 y más ligeros presentes en el efluente se concentran en una corriente de cabeza y se sacan del proceso. Se recupera una corriente rica en compuestos aromáticos como colas de separador netas, que se denomina en el presente documento el efluente de transalquilación.

La reacción de transalquilación o desproporcionación puede efectuarse en contacto con el material compuesto catalítico de la presente invención en cualquier modo convencional o de otro modo conveniente y puede comprender un tipo discontinuo o continuo de operación, siendo preferida una operación continua. El catalizador puede utilizarse como un lecho fijo en una zona de reacción de un reactor tubular vertical con la materia prima alquilaromática cargada a través en el lecho en una forma de flujo ascendente o flujo descendente. Las condiciones empleadas en la zona de transalquilación normalmente incluyen una temperatura de 200 °C a 540 °C, preferentemente entre 200 °C y 480 °C. La zona de transalquilación es operada a presiones moderadamente elevadas que oscilan ampliamente de 100 kPa a 6 MPa absolutos. La reacción de transalquilación puede efectuarse a lo largo de un amplio intervalo de velocidades espaciales, es decir, volumen de carga por volumen de catalizador por hora, la velocidad espacial líquido-horario generalmente está en el intervalo de 0,1 a 20 h⁻¹.

El efluente de transalquilación se separa en una corriente de recirculación de ligeros, un producto aromático C8 mixto y una corriente de productos aromáticos pesados. El producto aromático C8 mixto puede ser enviado para recuperación de para-xileno y otros isómeros valiosos. La corriente de recirculación de ligeros puede ser desviada a otros usos tales como a la recuperación de benceno y tolueno, pero alternativamente se recircula parcialmente a la zona de transalquilación. Para sus usos donde se recupera benceno, la pureza del benceno es preocupante. La separación de benceno se realiza normalmente por punto de ebullición, tal como en una columna de fraccionamiento, de manera que se prefiere la ausencia sustancial de compuestos tales como compuestos no aromáticos C₆ y C₇ con puntos de ebullición próximos a los del benceno en el efluente de transalquilación. La pureza del benceno se calcula como benceno / (benceno + compuestos no aromáticos C₆ y C₇) en una base en porcentaje en peso. En una realización, la pureza del benceno es superior al 99 %, normalmente es superior al 99,3 %, y es preferentemente superior al 99,5 %. La corriente de compuestos aromáticos pesados contiene sustancialmente todos los compuestos aromáticos C9 y más pesados y puede ser parcialmente o totalmente recirculada a la zona de reacción de transalquilación. En términos generales, el efluente de transalquilación puede separarse en una corriente enriquecida en benceno y una o más corrientes residuales en las que la corriente enriquecida en benceno comprende al menos el 99,3 % en peso de benceno.

Los siguientes ejemplos se presentan en ilustración de la presente invención y no están previstos como limitaciones excesivas del alcance generalmente amplio de la invención como se explica en las reivindicaciones adjuntas.

La estructura de la zeolita UZM-44 de la presente invención se determinó por análisis de rayos X. Los patrones de rayos X presentados en los siguientes ejemplos se obtuvieron usando técnicas de difracción de rayos X de polvo convencionales. La fuente de radiación fue un tubo de rayos X de alta intensidad operado a 45 kV y 35 mA. El patrón de difracción de la radiación K-alfa de cobre se obtuvo por técnicas basadas en ordenador apropiadas. Se barrieron continuamente muestras de polvo comprimidas planas a 2° a 56° (2 θ). Se obtuvieron las separaciones interplanares (d) en unidades de Angstrom de la posición de los picos de difracción expresados como θ donde θ es el ángulo de Bragg que se observó de los datos digitalizados. Las intensidades se determinaron del área integrada de los picos de difracción después de restar el fondo, siendo "I₀" la intensidad de la línea más fuerte o pico, y siendo "I" la intensidad de cada uno de los otros picos.

Como se entenderá por aquellos expertos en la materia, la determinación del parámetro 2 θ está sometida a tanto error humano como mecánico, que en combinación pueden imponer una incertidumbre de $\pm 0,4^\circ$ en cada valor informado de 2 θ . Esta incertidumbre es, por supuesto, también manifestada en los valores informados de las separaciones d, que se calculan a partir de los valores de 2 θ . Esta imprecisión es general en toda la materia y no es suficiente para descartar la diferenciación de los presentes materiales cristalinos entre sí y de las composiciones del estado de la técnica. En algunos de los patrones de rayos X informados, las intensidades relativas de las separaciones d se indican por las notaciones vs, s, m, w y vw que representan muy fuerte, fuerte, medio, débil y muy débil, respectivamente. En términos de $100 \times I/I_0$, las designaciones anteriores se definen como:

$$vw = < 5; w = 6 - 15; m = 16 - 50; s = 51 - 80; y vs = 80 - 100.$$

En ciertos casos, la pureza de un producto sintetizado puede evaluarse con referencia a su patrón de difracción de rayos X de polvo. Así, por ejemplo, si se establece que una muestra es pura, está previsto solo que el patrón de rayos X de la muestra esté libre de líneas atribuibles a impurezas cristalinas, no que no haya materiales amorfos presentes.

Con el fin de ilustrar más completamente la invención, se exponen los siguientes ejemplos. Debe entenderse que los ejemplos son solo a modo de ilustración y no están previstos como una limitación excesiva al amplio alcance de la invención como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLO 1

Se disolvieron 5,28 g de NaOH, (97 %) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,16 g de Al(OH)₃, (29,32 % en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico. Después de que la mezcla se convirtiera en una disolución, se añadieron 33,75 g de Ludox AS-40 y la disolución se agitó vigorosamente durante 1-2 horas y luego se enfrió a 0 °C-4 °C. Por separado, se mezclaron 8,89 g de 1,5-dibromopentano, (97 %) con 9,56 g de 1-metilpirrolidina, (97 %) para formar una segunda mezcla. La segunda mezcla se añadió a la mezcla enfriada para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente y se transfirió a un autoclave con agitación de 300 cm³. La mezcla de reacción final se digirió a 170 °C durante 120 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-44 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares, Si/Al de 11,77, Na/Al de 0,21, N/Al de 1,02, C/N de 7,75. El producto generado por esta síntesis se calcinó bajo aire en circulación a 600° durante 6 horas. Entonces se sometió a intercambio iónico cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75 °C, seguido de una calcinación a 500 °C bajo aire durante 2 horas para convertir NH₄⁺ en H⁺. El análisis para la muestra de intercambio iónico calcinada muestra 39,1 % de Si, 3,26 % de Al, 90 ppm de Na con un área superficial de BET de 299 m²/g, volumen de poros de 0,239 cm³/g y volumen de microporos de 0,139 cm³/g.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se añadieron 10,8 g de Aerosil 200, mientras se agitaba, a una disolución de 12,24 g de dibromuro de 1,5-bis(N-metilpirrolidinio)pentano en 114 g de H₂O. Se formó un gel muy denso. Por separado, se preparó una disolución a partir de 60 g de H₂O, 3,69 g de NaOH (99 %), 0,95 g de aluminato de sodio (26,1 % de Al por análisis) y 1,86 g de NaBr (99 %). Esta segunda disolución se añadió a la mezcla anterior. La mezcla final se dividió igualmente entre 7 recipientes de Parr de 45 cm³. Un recipiente, que se digirió durante 12 días a 170 °C en un horno de asador a 15 rpm, dio un producto que se determinó por XRD que tenía la estructura IMF. El producto se aisló por filtración. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares, Si/Al de 12,12, Na/Al de 0,08, N/Al de 1,03, C/N de 7,43. El producto generado por esta síntesis se calcinó bajo aire en circulación a 600° durante 6 horas. Entonces se sometió a intercambio iónico cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75 °C, seguido de una calcinación a 500 °C bajo aire durante 2 horas para convertir NH₄⁺ en H⁺. El análisis para la muestra de intercambio iónico calcinada muestra 38,8 % de Si, 2,99 % de Al, 190 ppm de Na con un área superficial de BET de 340 m²/g, volumen de poros de 0,260 cm³/g y volumen de microporos de 0,160 cm³/g.

EJEMPLO 3

Se disolvieron 544 g de NaOH, (97 %) en 9,53 kg de agua. Se añadieron 118 g de Al(OH)₃ a la disolución de hidróxido sódico mientras se agitaba. De Ludox AS-40 se añadieron 3,83 kg y la disolución se agitó vigorosamente durante 2 horas y luego se enfrió a 0 °C-5 °C. Se añadió una disolución que contenía 941 g de H₂O, 453 g de 1,5-dibromopentano y 325 g de N-metilpirrolidina a la mezcla enfriada para crear la mezcla de reacción final. La mezcla

de reacción final se agitó vigorosamente y se transfirió a un autoclave con agitación de 5 galones (18,9 l) antes de la digestión a 160 °C durante 11 días. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-44 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares, Si/Al de 11,77, Na/Al de 0,21, N/Al de 1,02, C/N de 7,75. El producto generado por esta síntesis se calcinó bajo aire en circulación a 600° durante 6 horas. El análisis para la muestra calcinada muestra un área superficial de BET de 301 m²/g, volumen de poros de 0,238 cm³/g y volumen de microporos de 0,142 cm³/g.

EJEMPLO 4

Se cargó UZM-44 en la forma H⁺ en un vaporizador vertical. Se expuso UZM-44 al 100 % de vapor a 725 °C durante 12 horas o 24 horas. UZM-44 de partida tenía un área superficial de BET de 340 m²/g, volumen de poros de 0,301 cm³/g y volumen de microporos de 0,154 cm³/g. Después de 12 horas de vaporización, UZM-44 todavía se identificó como UZM-44 por XRD, aunque la intensidad de los primeros 3 picos había aumentado a muy fuerte, muy fuerte – fuerte y muy fuerte – fuerte, respectivamente. Todos los otros picos estuvieron en las posiciones e intensidades descritas en la Tabla B. El material tuvo un área superficial de BET de 274 m²/g, volumen de poros de 0,257 cm³/g y volumen de microporos de 0,127 cm³/g. Después de 24 horas de vaporización, UZM-44 todavía fue identificado como UZM-44 por XRD, aunque la intensidad de los primeros 3 picos había aumentado a muy fuerte, muy fuerte – fuerte y muy fuerte – fuerte, respectivamente. Todos los otros picos estuvieron en las posiciones e intensidades descritas en la Tabla B. El material tuvo un área superficial de BET de 276 m²/g, volumen de poros de 0,262 cm³/g y volumen de microporos de 0,128 cm³/g.

EJEMPLO 5

Se sintetizó UZM-44 a partir de un gel de composición 1 de Al₂O₃: 43,6 de SiO₂: 11,6 de Na₂O : 6,52 de 1,5-dibromopentano : 18,95 de N-metilpirrolidina : 1321 de H₂O disolviendo NaOH en agua y luego añadiendo aluminato de sodio líquido a la disolución de hidróxido sódico. Entonces se añadió Ultrasil VN3 como la fuente de sílice, seguido de 1,5-dibromopentano y N-metilpirrolidina para formar la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente y se transfirió a un autoclave con agitación de 2 l. La mezcla de reacción final se digirió a 50 °C durante 24 h, luego a 160 °C durante 12 días mientras se agitaba. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-44 por XRD. El producto generado por esta síntesis se calcinó bajo aire en circulación a 600° durante 6 horas. Entonces se sometió a intercambio iónico con disolución 1 M de nitrato de amonio.

EJEMPLO 6

Se sintetizó UZM-44 a partir de un gel de composición 1 de Al₂O₃ : 43,6 de SiO₂ : 11 de Na₂O : 6,52 de 1,5-dibromopentano : 18,95 de N-metilpirrolidina : 900 de H₂O disolviendo NaOH en agua, luego añadiendo aluminato de sodio líquido a la disolución de hidróxido sódico. Entonces se añadió Ultrasil VN3 como la fuente de sílice antes de la adición de 1,5-dibromopentano (Aldrich) y N-metilpirrolidina (Aldrich) para formar la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente y se transfirió a un autoclave con agitación de 2 l. La mezcla de reacción final se digirió a 50 °C durante la noche, luego a 160 °C durante 9 días mientras se agitaba. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-44 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares, Si/Al de 12,14, Na/Al de 0,54, 6,95 de C/N y 1,0 de N/Al. El producto generado por esta síntesis se calcinó bajo aire en circulación a 600° durante 6 horas. Entonces se sometió a intercambio iónico con disolución 1 M de nitrato de amonio.

El análisis para la muestra de intercambio iónico calcinada muestra un área superficial de BET de 327 m²/g, volumen de poros de 0,373 cm³/g y volumen de microporos de 0,152 cm³/g.

EJEMPLO 7

Se sintetizó UZM-14 por los métodos descritos en el documento US 7.687.423. Después del intercambio iónico con una disolución de nitrato de amonio, la zeolita se secó a una temperatura de 100 °C. Entonces se formó UZM-14 en un catalizador, denominado en lo sucesivo el Catalizador A, mezclando una mezcla de 75 % de UZM-14 y 25 % de la boehmita peptizada Catapal B con una disolución de heptamolibdato de amonio para obtener una formulación de catalizador con 5 % de molibdeno. Después de la extrusión como cilindros de 1/16" (1,6 mm), el catalizador se calcinó durante 2 horas a 2 condiciones diferentes: 500 °C con 0 % de vapor y 540 °C con 15 % de vapor.

El catalizador que contenía UZM-44, denominado en lo sucesivo el Catalizador B, se preparó por el mismo procedimiento, sustituyendo UZM-44 del Ejemplo 6 con un tercio de UZM-14 para obtener un catalizador con 5 % de Mo sobre un soporte de 50 % de UZM-14 / 25 % de UZM-44 / 25 % de Al₂O₃.

Estos catalizadores se usaron entonces para transalquilar tolueno y compuestos aromáticos C₉+ con un protocolo de ensayo estándar. La composición de alimentación mostrada en la Tabla 1 contuvo 75 % en peso de tolueno y 25 % en peso de compuestos aromáticos C₉+ y la prueba se realizó a una presión del reactor de 1725 kPa (250 psig), a la velocidad espacial horaria en peso = 4, y H₂:HC=6. Los catalizadores se sulfuraron en la unidad de prueba dopando la alimentación con exceso de disulfuro de dimetilo (150 ppm) durante las primeras 40 horas de la

prueba. La relación molar S/Mo en el catalizador gastado estuvo normalmente en el intervalo 0,6-0,9. Los datos se recogieron a 4 temperaturas diferentes y se informan en la Tabla 2.

TABLA 1

Componente	% en peso
Tolueno	75
Propilbenceno	2
metiletilbenceno	10
trimetilbenceno	9,7
indano	0,8
metilpropilbenceno	1,0
dietilbenceno	0,4
dimetiletilbenceno	1,0
compuestos aromáticos C11 ⁺	0,1

TABLA 2

	Catalizador A	Catalizador B	Catalizador A	Catalizador B
	500 °C, 0 % de vapor	500 °C, 0 % de vapor	540 °C, 15 % de vapor	540 °C, 15 % de vapor
Conversión global a 350 °C	48,9	44,8	46,8	42,2
Conversión global a 365 °C	51,1	49,6	50,2	48,2
Conversión global a 385 °C	52,5	52,0	51,9	51,5
Conversión global a 405 °C	54,3	53,5	53,4	53,2
Pureza de benceno a 350 °C (% en peso)	99,34	99,41	99,08	99,38
Pureza de benceno a 365 °C (% en peso)	99,42	99,54	99,13	99,56
Pureza de benceno a 385 °C (% en peso)	99,60	99,74	99,35	99,75
Pureza de benceno a 405 °C (% en peso)	99,74	99,84	99,57	99,84
Conv. de metiletilbenceno a 350 °C	80,4	88,0	74,4	89,4
Conv. de metiletilbenceno a 365 °C	91,5	95,9	87,5	96,2
Conv. de metiletilbenceno a 385 °C	96,1	98,4	94,8	98,6
Conv. de metiletilbenceno a 405 °C	96,7	98,7	96,6	98,9
Rendimiento de xileno a 350 °C	26,83	25,55	26,00	24,33
Rendimiento de xileno a 365 °C	26,89	27,14	26,76	26,70
Rendimiento de xileno a 385 °C	26,09	26,97	26,43	27,01
Rendimiento de xileno a 405 °C	24,53	25,71	25,18	26,08

5 La Figura 4 muestra una representación de la pureza de benceno en función de la conversión de tolueno para el Catalizador A (triángulos blancos) y Catalizador B (cuadrados rellenos) en las dos calcinaciones, 500 °C y 0 % de vapor (líneas continuas) y 540 °C y 15 % de vapor (líneas de puntos). Como puede apreciarse de los ejemplos, los catalizadores que contienen UZM-44 en el material compuesto catalítico con UZM-14 tienen elevada conversión de metiletilbenceno (MEB), rendimiento de xileno más alto a niveles de conversión equivalentes y pureza de benceno mejorada a niveles de conversión equivalentes.

10

EJEMPLO 8

5 Se comprimieron 250 mg de H⁺-UZM-44 y se tamizaron a 40-60 de malla antes de cargar en un aparato de ensayo catalítico. El material compuesto catalítico se calentó bajo flujo de N₂ de 50 ml/min a 550 °C y se mantuvo durante 60 min. El aparato se enfrió entonces a 400 °C antes de que la alimentación se cambiara de N₂ a N₂ saturado con tolueno al mismo caudal. La transalquilación de tolueno se realizó a temperaturas que oscilaban de 400 °C a 550 °C. El experimento se repitió entonces con una zeolita MFI con relación molar de SiO₂/Al₂O₃ igual a 38.

TABLA 3

Temperatura	UZM-44	MFI
	Rendimiento de xileno	Rendimiento de xileno
400 °C	12,9	1,9
425 °C		2,1
450 °C	15,5	2,5
475 °C		3,6
500 °C	18,4	5,2
550 °C	19,2	

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la transalquilación de una corriente de alimentación que comprende uno o más de los compuestos aromáticos C₇, C₉, C₁₀ y C₁₁₊ para obtener una corriente de producto de transalquilación que tiene una elevada concentración de compuestos aromáticos C₈ con respecto a la de la corriente de alimentación, que comprende poner en contacto la corriente de alimentación en las condiciones de transalquilación con un material compuesto catalítico seleccionado del grupo que consiste en

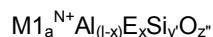
a. una primera zeolita cristalina microporosa, UZM-44, que tiene un armazón tridimensional de al menos unidades tetraédricas de AlO₂ y SiO₂ y una composición empírica en la forma tal y como se sintetizó y en base anhidra expresada por una fórmula empírica de:



donde "n" es la relación molar de Na con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0,05 a 0,5, M representa un metal o metales seleccionados del grupo que consiste en cinc, grupo 1 (IUPAC 1), grupo 2 (IUPAC 2), grupo 3 (IUPAC 3), las series de los lantánidos de la tabla periódica, y cualquier combinación de los mismos, "m" es la relación molar de M con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0 a 0,5, "k" es la carga promedio del metal o metales M, T es el agente o agentes determinantes de la estructura orgánicos derivados de los reactantes R y Q donde R es un alcano sustituido por A,Ω-dihalogeno que tiene 5 átomos de carbono y Q es al menos una monoamina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono, "t" es la relación molar de N del agente o agentes determinantes de la estructura orgánicos con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0,5 a 1,5, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro y combinaciones de los mismos, "x" es la fracción molar de E y tiene un valor de 0 a 1,0, "y" es la relación molar de Si con respecto a (Al + E) y varía de más de 9 a 25 y "z" es la relación molar de O con respecto a (Al + E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (n + k \cdot m + 3 + 4 \cdot y)/2$$

b. una segunda zeolita cristalina microporosa, UZM-44 modificada, que tiene un armazón tridimensional de al menos unidades tetraédricas de AlO₂ y SiO₂ y una composición empírica en la forma de hidrógeno expresada por una fórmula empírica de



donde M1 es al menos un catión intercambiable seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinos, alcalinotérreos, metales de las tierras raras, ión amonio, ión hidrógeno y combinaciones de los mismos, "a" es la relación molar de M1 con respecto a (Al + E) y varía de 0,05 a 50, "N" es la valencia promedio ponderada de M1 y tiene un valor de +1 a +3, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro y combinaciones de los mismos, x es la fracción molar de E y varía de 0 a 1,0, y' es la relación molar de Si con respecto a (Al + E) y varía de más de 9 a prácticamente sílice pura y z' es la relación molar de O con respecto a (Al + E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z' = (a \cdot N + 3 + 4 \cdot y')/2$$

en el que la segunda zeolita cristalina microporosa, UZM-44 modificada, se caracteriza además por que tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las separaciones d y las intensidades expuestas en la Tabla B:

TABLA B

2-Theta	d (Å)	% de I/I ₀
7,71	11,47	m-s
8,84	10,00	m-s
9,24	9,56	m
11,76	7,52	vw-w
12,46	7,10	m
14,38	6,15	vw
14,64	6,05	w
15,26	5,80	w

2-Theta	d (Å)	% de I/I ₀
15,52	5,70	w-m
16,58	5,34	w
17,72	5,00	w-m
18,64	4,76	w
22,56	3,94	w-m
23,06	3,85	vs
23,40	3,80	s
24,12	3,69	m
25,06	3,55	m
26,16	3,40	vw-w
26,74	3,33	w-m
28,82	3,10	w-m
30,12	2,96	w
35,86	2,50	vw-w
45,32	2,00	w
46,05	1,97	vw-w
46,92	1,93	vw-w

y

c. combinaciones de las mismas.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la primera zeolita cristalina microporosa, UZM-44, se caracteriza además por que tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las separaciones d y las intensidades expuestas en la Tabla A:

5

TABLA A

2-Theta	d (Å)	% de I/I ₀
7,72	11,45	m
8,88	9,95	m
9,33	9,47	m
12,47	7,09	w-m
12,85	6,88	vw
14,62	6,05	vw-w
15,27	5,80	w
15,57	5,68	w
16,60	5,34	w
17,70	5,01	vw-w
18,71	4,74	w-m

2-Theta	d (Å)	% de I/I ₀
19,30	4,59	w
22,55	3,94	m
23,03	3,86	vs
23,39	3,80	s
24,17	3,68	m
25,01	3,56	m
26,19	3,40	vw-w
26,68	3,34	w-m
28,76	3,10	w-m
30,07	2,97	w
35,72	2,51	vw-w
45,08	2,01	w
45,83	1,98	vw-w
46,77	1,94	vw-w

3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el material compuesto catalítico no presenta característica a 200-300 Å en una representación de dV/dlog D frente al diámetro de poro del volumen diferencial de nitrógeno adsorbido en función del diámetro de poro.
- 5 4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la zeolita presenta una característica de adsorción que se produce a más de 450 Å en una representación de dV/dlog D frente al diámetro de poro del volumen diferencial de nitrógeno adsorbido en función del diámetro de poro.
- 10 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el volumen diferencial de nitrógeno adsorbido por la zeolita a un diámetro(s) de poro de, o superior a, 475 Å es mayor que 0,1 ml de N₂/gÅ en una representación de dV/dlog D frente al diámetro de poro del volumen diferencial de nitrógeno adsorbido en función del diámetro de poro.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que la corriente de alimentación comprende además un componente seleccionado del grupo que consiste en benceno, compuestos aromáticos C₈, compuestos aromáticos que tienen de 2 a 4 anillos, y combinaciones de los mismos.
- 15 7. El proceso de la reivindicación 1, en el que la corriente de alimentación comprende además una corriente de cola de un fraccionamiento de los compuestos aromáticos C₈ de la corriente de producto de transalquilación.
8. El proceso de la reivindicación 1, en el que las condiciones de transalquilación comprenden una temperatura de 200 °C a 540 °C, una presión de 100 kPa a 6 MPa absolutos y una velocidad espacial de 0,1 a 20 h⁻¹.
9. El proceso de la reivindicación 1, en el que el material compuesto catalítico comprende además una zeolita que tiene la estructura de armazón MOR o en el que el material compuesto catalítico comprende además UZM-14.
- 20 10. El proceso de la reivindicación 1, en el que la corriente de producto de transalquilación se separa en una corriente enriquecida en benceno que comprende al menos el 99,3 % en peso de benceno y al menos una corriente residual.

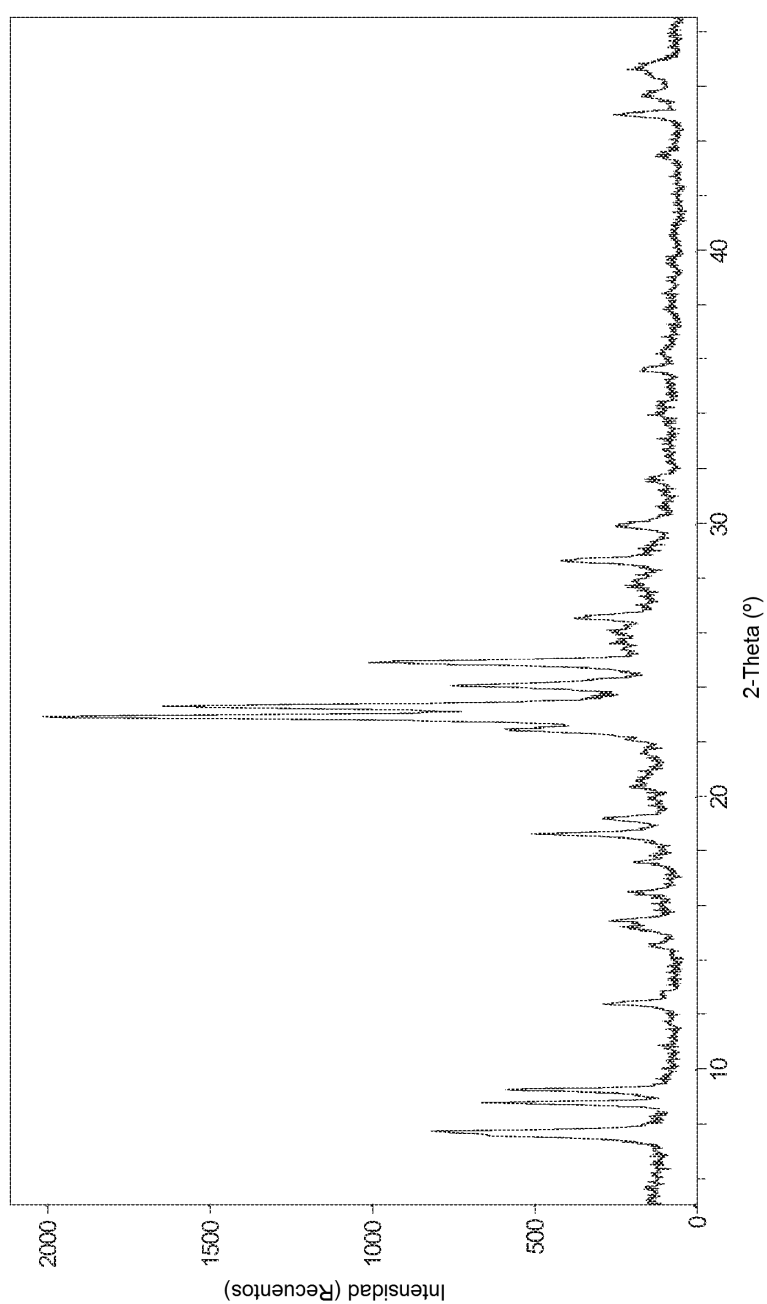


FIG. 1

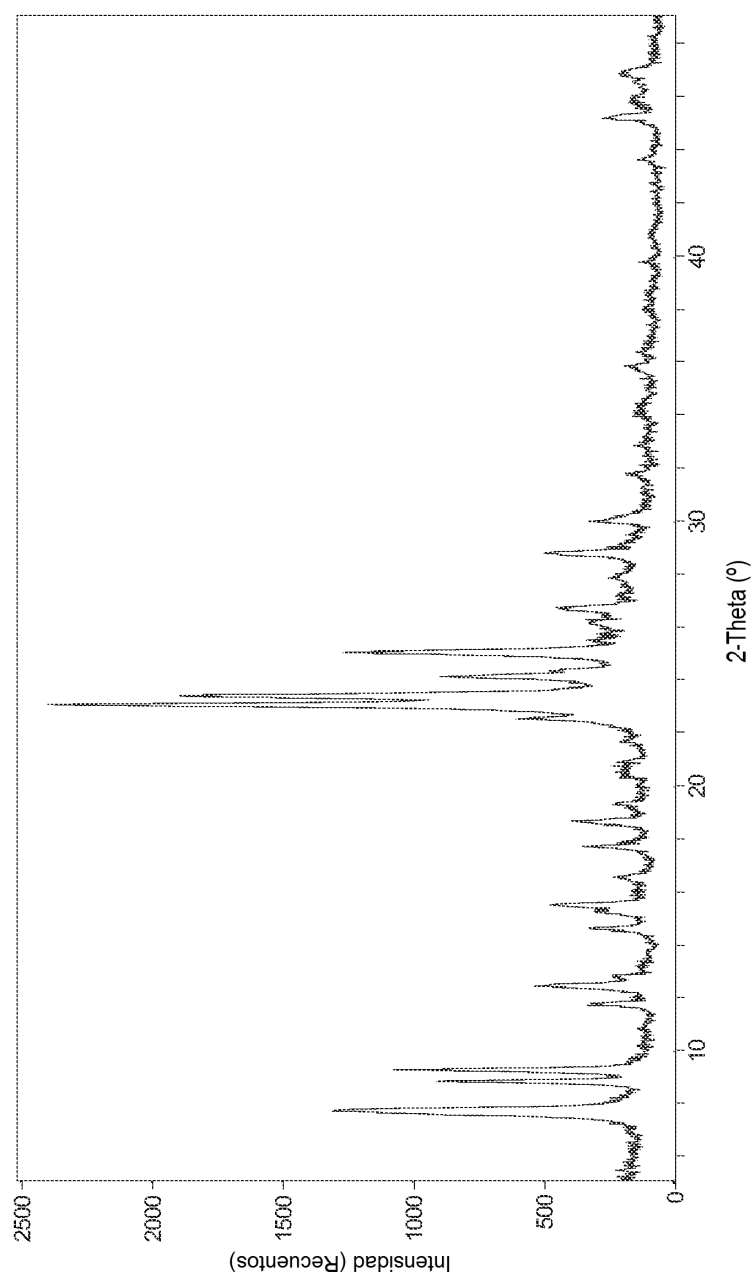


FIG. 2

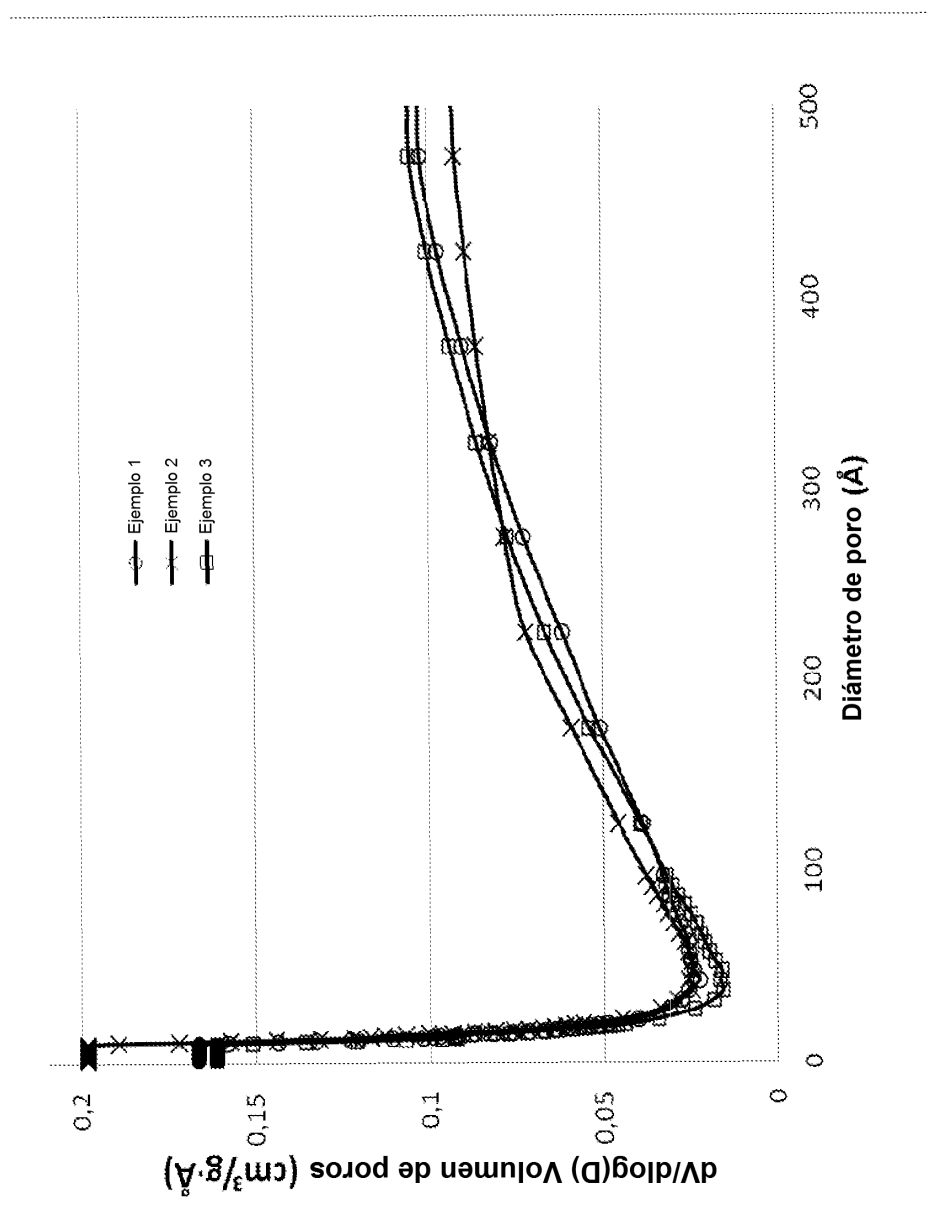


FIG. 3

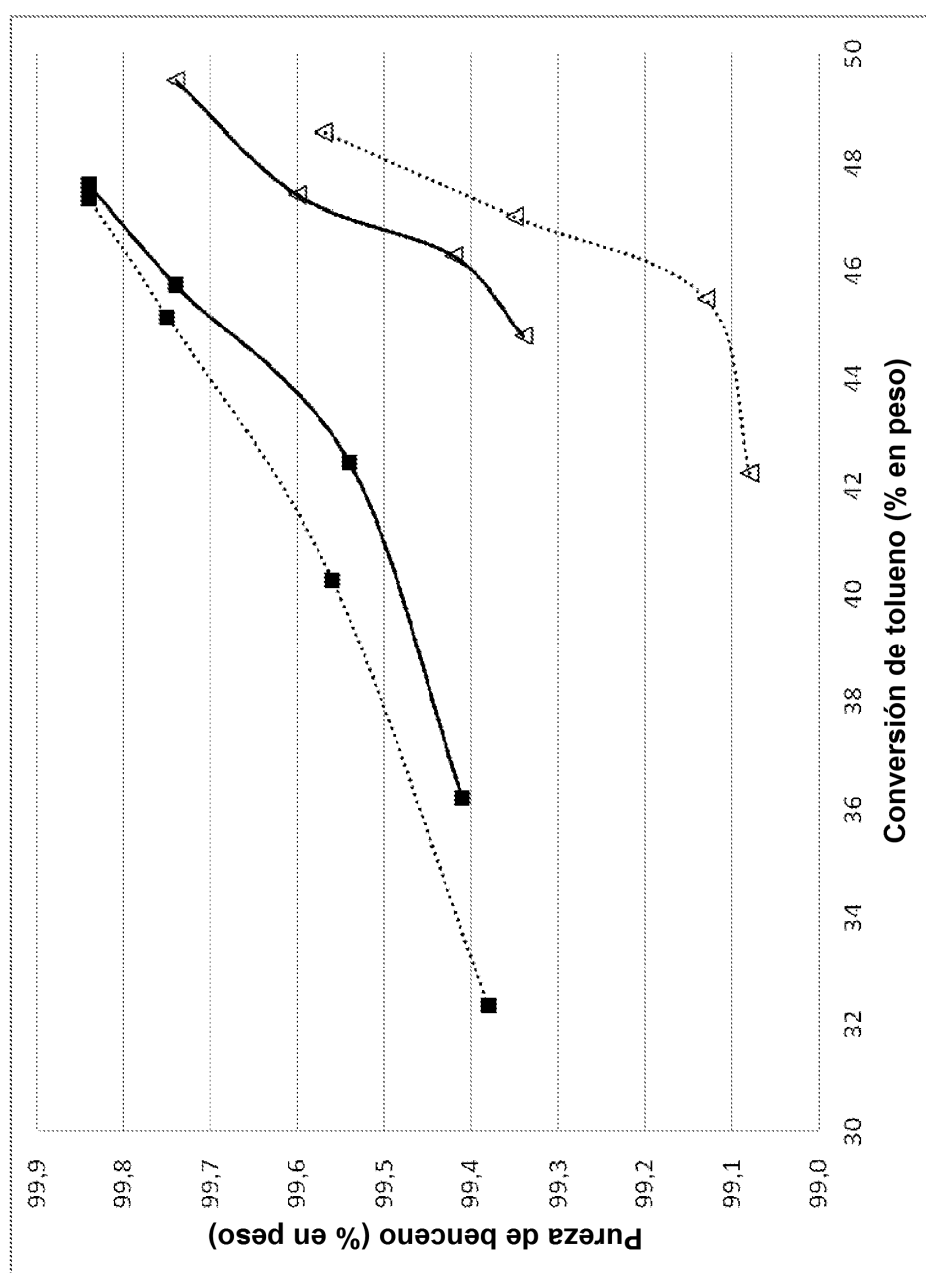


FIG. 4