

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 498**

51 Int. Cl.:

C07C 2/66 (2006.01)

C07C 15/085 (2006.01)

C07C 15/073 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2013 PCT/US2013/064495**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14066066**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2013 E 13848560 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2911999**

54 Título: **Procedimiento de alquiler muy selectivo con composición de catalizador de bajo contenido en zeolita**

30 Prioridad:

26.10.2012 US 201213661200

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

10.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JAN, DENG-YANG;
SCHMIDT, ROBERT, J. y
COX, PELIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 719 498 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de alquilación muy selectivo con composición de catalizador de bajo contenido en zeolita

Declaración de prioridad

Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud de EE.UU. Nº 13/661.200 que se presentó el 26 de octubre de 2012.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la alquilación de un material de alimentación, y más específicamente a un procedimiento de alquilación altamente activo, estable y selectivo con una composición de catalizador de bajo contenido en zeolita.

Antecedentes de la invención

10 La alquilación de compuestos aromáticos con una olefina C_2 a C_4 y la transalquilación de compuestos polialquil-aromáticos son dos reacciones comunes para producir compuestos aromáticos monoalquilados. Ejemplos de estas dos reacciones que se practican industrialmente para producir etilbenceno son la alquilación de benceno con etileno y la transalquilación de benceno y dietilbenceno.

15 La combinación de alquilación y transalquilación puede maximizar la producción de etilbenceno. Una combinación de este tipo se puede llevar a cabo en un procedimiento que tiene dos zonas de reacción, una para la alquilación y la otra para la transalquilación, o en un procedimiento que tiene una única zona de reacción en la que se producen la alquilación y la transalquilación.

20 Una variable operativa clave relacionada directamente con la eficiencia operativa del procedimiento de alquilación es la relación molar de grupos arilo por grupo alquilo. Cuanto más bajas sean las relaciones, menores serán las cantidades de benceno requeridas para recuperar/reciclar y menores serán los costos de capital y servicios públicos. El numerador de esta relación es el número de moles de grupos arilo que pasan a través de la zona de reacción durante un periodo de tiempo específico. El número de moles de grupos arilo es la suma de todos los grupos arilo, independientemente del compuesto en el que se encuentre el grupo arilo. En el contexto de la producción de etilbenceno, por ejemplo, un mol de benceno, un mol de etilbenceno y un mol de dietilbenceno contribuyen cada uno con un mol de grupo arilo a la suma de los grupos arilo. El denominador de esta relación es el número de moles de grupos alquilo que tienen el mismo número de átomos de carbono que el del grupo alquilo en el compuesto aromático monoalquilado deseado y que pasan a través de la zona de reacción durante el mismo periodo de tiempo especificado. El número de moles de grupos alquilo es la suma de todos los grupos alquilo y alquenoilo con el mismo número de átomos de carbono que la del grupo alquilo en el compuesto aromático monoalquilado deseado, independientemente del compuesto en el que esté el grupo alquilo o alquenoilo, excepto que las parafinas no están incluidas. En el contexto de la producción de etilbenceno, el número de moles de grupos etilo es la suma de todos los grupos etilo y etenilo, independientemente del compuesto en el que se encuentre el grupo etilo o etenilo, excepto que las parafinas, tales como etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos y parafinas superiores se excluyen del cómputo del número de moles de grupos etilo. Por ejemplo, un mol de etileno y un mol de etilbenceno contribuyen cada uno con un mol de grupo etilo a la suma de los grupos etilo, mientras que un mol de dietilbenceno contribuye con dos moles de grupos etilo y un mol de trietilbenceno contribuye con tres moles de grupos etilo. El butilbenceno y el octilbenceno no contribuyen con moles de grupos etilo.

40 Avances en zeolitas y catalizadores han permitido que el procedimiento de alquilación aromática funcione en relaciones más bajas de arilo a alquilo. Los catalizadores incluyen típicamente un contenido relativamente alto de zeolita con el fin de asegurar una buena actividad, una estabilidad de la actividad y funcionamiento estable a largo plazo. Actualmente, los catalizadores de alquilación aromáticos que incluyen zeolita UZM-8 tienen un contenido en zeolita superior al 50 % en peso.

45 La zeolita se sintetiza utilizando plantillas orgánicas, que se eliminan mediante calcinaciones en la preparación del catalizador. Debido al calor y al vapor que se desprendieron durante la calcinación, la zeolita incurriría en daños estructurales e infraestructurales considerables. El grado de daño está relacionado con el grado de gravedad hidrotérmica, que es proporcional a la cantidad de zeolita en el catalizador. Además, a altos contenidos de zeolita, la zeolita en el catalizador tiende a aglomerarse, reduciendo la utilización efectiva de la zeolita. Por último, debido al alto costo de las zeolitas, los catalizadores que contienen altos niveles de zeolitas y los procedimientos que utilizan esos catalizadores también son costosos.

El documento US 2004/0199036 describe procedimientos de conversión de hidrocarburos que utilizan catalizadores que comprenden composiciones de UZM-8 y UZM-8HS.

El documento WO 2010/080190 describe la alquilación de compuestos aromáticos con alta actividad.

Sumario de la invención

- 5 Un aspecto de la invención es un método para la alquilación de un material de alimentación tal como se define en la reivindicación 1. El método incluye poner en contacto el material de alimentación que comprende al menos un compuesto aromático alquilable y un agente alquilante con una primera composición de catalizador de alquilación en condiciones de alquilación, comprendiendo la composición de catalizador de alquilación zeolita UZM-8 y un aglutinante, teniendo la primera composición de catalizador alquilante menos de 50 % en peso de zeolita UZM-8; en donde una selectividad alquilada total a una temperatura y una relación molar de compuesto aromático alquilable a agente alquilante es mayor que 99,0%.

Breve descripción de los dibujos

La Figura es una gráfica que muestra el efecto del contenido en zeolita en la actividad del catalizador medida por la posición del final de la zona activa (EAZ, por sus siglas en inglés).

- 15 Descripción detallada de la invención

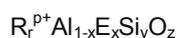
Para garantizar una alta conversión de olefinas, mantener la estabilidad de la actividad y lograr una alta selectividad del producto alquilado y una estabilidad operativa a largo plazo, el catalizador de alquilación contiene típicamente un contenido de zeolita superior al 50%. La actividad se mide como la conversión de olefina determinada por la cantidad de olefina en la entrada del reactor y que no se convierte en la salida del reactor. Alternativamente, la actividad del catalizador se mide por el tamaño de la zona activa requerida para alcanzar las temperaturas máximas, y la estabilidad de la actividad se mide por la estabilidad del tamaño de la zona activa en función del tiempo en la corriente. En operaciones comerciales, el tamaño de la zona activa es una fracción del lecho de catalizador total en un reactor de lecho fijo, mientras que el lecho de catalizador restante funciona como la zona de vida del catalizador. Es ventajoso tener un catalizador altamente activo, que garantiza un tamaño mínimo de la zona activa y la zona de vida máxima para lograr un funcionamiento estable a largo plazo. La zona activa no debe ser más del 50% del lecho total del catalizador. La selectividad total alquilada se define como la producción de benceno mono- y poli-alquilado a partir del benceno y la olefina totales consumidos sobre una base de carbono. La selectividad total alquilada representa las cantidades posiblemente máximas de productos alquilados recuperables a través del reactor de alquilación y de trans-alquilación, una medida de la eficiencia de la utilización de la alimentación. Nuevamente, para mantener una producción comercial de cumeno estable y eficiente a largo plazo, se requiere una cantidad mínima de zeolita.

Se encontró inesperadamente que los catalizadores de alquilación que contenían significativamente menos del 50% de zeolita UZM-8 mantenían una actividad y una estabilidad de actividad elevadas en condiciones de procedimiento de bajas relaciones de benceno a olefina y temperaturas, que son severas, pero económicamente ventajosas. La actividad medida sobre la base de las conversiones de olefinas permanece sin cambios, cuando los contenidos en zeolita del catalizador se reducen a cantidades muy bajas. De la manera más inesperada, la actividad medida por el tamaño de EAZ permanece sin cambios. También se encontró inesperadamente que la selectividad total del producto alquilado permanece sin cambios con catalizadores que contienen contenidos de zeolita UZM-8 muy bajos. Por ejemplo, la selectividad total alquilada puede ser mayor que 99,0%, o mayor que 99,1%, o mayor que 99,2%, o mayor que 99,3%, o mayor que 99,4%, o mayor que 99,5%, o mayor que 99,6%, o mayor que 99,7%.

En una realización de la invención, el reactor de alquilación se compone enteramente de un catalizador que contiene menos de 50 % en peso de zeolita UZM-8 a una temperatura dada y una relación molar de compuesto aromático a agente alquilante. El catalizador de alquilación comprende una zeolita UZM-8 y un aglutinante. La zeolita está presente en una cantidad de al menos 1 % en peso y menos de 50 % en peso de la composición de catalizador, siendo el resto el aglutinante. Puede haber menos del 40 % en peso de zeolita, o menos del 30 % en peso de zeolita, o menos del 25 % en peso de zeolita, o menos del 20 % en peso de zeolita, o menos del 15 % en peso de zeolita, o menos del 10 % en peso de zeolita, o 2 por ciento a 10 % en peso de zeolita. El aglutinante comprende uno o más materiales aglutinantes de zeolita convencionales, tales como los descritos más adelante.

En otra realización de la invención, el reactor de alquilación está formado por dos catalizadores, conteniendo el catalizador de plomo menos del 50 % en peso de zeolita UZM-8 y conteniendo el catalizador de retardo más del 50 % en peso de zeolita UZM-8. El catalizador de alquilación de plomo comprende una zeolita UZM-8 y un aglutinante con la zeolita presente en una cantidad de al menos 1 % en peso y menos de 50 % en peso de la composición del

- 5 catalizador, siendo el resto el aglutinante. Puede haber menos del 40 % en peso de zeolita, o menos del 30 % en peso de zeolita, o menos del 25 % en peso de zeolita, o menos del 20 % en peso de zeolita, o menos del 15 % en peso de zeolita, o menos del 10 % en peso de zeolita, o 2 por ciento a 10 % en peso de zeolita. El aglutinante comprende uno o más materiales aglutinantes de zeolita convencionales tales como los descritos más adelante. El catalizador de retardo contiene más del 50 % en peso de zeolita UZM-8, y el resto comprende uno o más materiales aglutinantes convencionales, tales como los que se describen a continuación. En esta realización, el catalizador que contiene menos del 50 % en peso de zeolita UZM-8 está compuesto de al menos el 30% y preferiblemente al menos el 50% del reactor alquilante, siendo el resto catalizador que contiene más del 50 % en peso de zeolita UZM-8.
- 10 En etilbenceno (EB), cumeno y alquilatos más pesados, tales como alquilbencenos lineales utilizados en la fabricación de detergentes, el contenido de zeolita UZM-8 más bajo mantiene una alta actividad del catalizador, estabilidad de la actividad y selectividad total del alquilato. A medida que se reducía el contenido en zeolita, los catalizadores no mostraban débitos en la actividad, estabilidad de la actividad o selectividad alquilada total en base a las cantidades de benceno y propileno convertidas sobre una base de carbono. El catalizador mostró más del 90% de conversión de propileno y una actividad estable en condiciones relativamente severas de bajas temperaturas de entrada y bajas relaciones de benceno a olefina para contenidos en zeolita superiores al 2 % en peso. Esto es en comparación con las condiciones de procesamiento normales de más del 90% de conversión alcanzada a 130°C y un contenido de zeolita mucho mayor del 50% o más. La conversión (p. ej., etileno, propileno o buteno) fue típicamente mayor que 90%, o mayor que 95%, o mayor que 96%, o mayor que 97%, o mayor que 98%, o mayor que 99%.
- 15 En otra realización preferida de la invención, el procedimiento comprende el reactor de alquilación compuesto por los catalizadores que contienen menos del 50 % en peso de contenido de zeolita UZM-8 o una combinación de dos catalizadores, uno que contiene menos del 50 % en peso y el otro que contiene más del 50 % en peso de zeolita UZM-8 y lechos de protección para separar contaminantes de las corrientes de alimentación. La desactivación a largo plazo de catalizadores basados en UZM-8 es provocada generalmente por contaminantes, específicamente compuestos nitrogenados básicos, oxígeno que incluye compuestos oxigenados e hidrocarburos alifáticos altamente insaturados en el benceno. El azufre también puede tener un impacto sobre la actividad y/o la estabilidad de la actividad en UZM-8 y catalizadores que contienen beta. Los metales, incluidos, pero no limitados a As, Hg y Pb, también pueden afectar el comportamiento en los niveles bajos de zeolita.
- 20 Al incorporar uno o más lechos de protección para separar especies oxigenadas, los compuestos que contienen nitrógeno y azufre y/o los hidrocarburos alifáticos altamente insaturados y metales, se puede utilizar un procedimiento de alquilación con bajos contenidos en zeolita. El lecho de protección elimina esencialmente contaminantes de la corriente de alimentación de benceno, protegiendo el catalizador de alquilación. La importancia de proteger el catalizador de alquilación de los contaminantes aumenta en importancia a medida que el contenido de zeolita disminuye, porque los contaminantes pueden reducir la actividad del catalizador.
- 25 El procedimiento reduce significativamente el costo global del adsorbente y el catalizador. El costo de fabricación del material del lecho de protección es mucho menor que el catalizador de alquilación, debido a la síntesis presurizada del catalizador UZM-8.
- 30 Lechos de protección adecuados para nitrógeno, compuestos oxigenados, compuestos que contienen azufre y/o hidrocarburos acíclicos y cíclicos altamente insaturados y metales son conocidos en la técnica. En una realización, el lecho de protección puede utilizar un adsorbente hecho de zeolita Y/Al₂O₃ modificada al vapor. En otra realización, el lecho de protección está formado por Ni-Mo-O sobre un soporte de zeolita Y/Al₂O₃ modificado al vapor. En otra realización, el adsorbente puede ser Ni-Mo-O en un soporte de zeolita X e Y de intercambio catiónico, siendo los cationes Mg, Y (itrio) y elementos de tierras raras. El lecho de protección puede hacerse funcionar a una temperatura en el intervalo de 25°C a 260°C, y una presión de 0.7 MPa (100 psig) a 4.1 MPa (600 psig).
- 35 El catalizador para el procedimiento descrito en esta memoria contiene uno o más miembros de la familia de las zeolitas de aluminosilicato y aluminosilicato sustituido designadas UZM-8 y UZM-8HS, que se describen en los documentos US 6.756.030; US 7.091.390; US 7.268.267; y 7.638.667, por ejemplo, el documento US 6.756.030 describe UZM-8 y su preparación y, por lo tanto, no es necesario describir aquí en detalle. Brevemente, las zeolitas UZM-8 se preparan en un medio de reacción libre de álcalis, en el que solo se utilizan una o más especies de organoamonio como agentes que dirigen la estructura. En este caso, la zeolita cristalina microporosa (UZM-8) tiene una composición en la forma sintetizada y en una base anhidra expresada por la fórmula empírica:
- 40
- 45
- 50

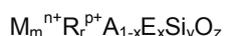


en que R es al menos un catión de organoamonio seleccionado del grupo que consiste en aminas protonadas, diaminas protonadas, iones amonio cuaternario, iones amonio dicuaternarios, alcanolaminas protonadas e iones

alcanolamonio cuaternizados. Cationes de organoamonio preferidos son aquellos que no son cíclicos o aquellos que no contienen un grupo cíclico como un sustituyente. De estos, se prefieren especialmente aquellos que contienen al menos dos grupos metilo como sustituyentes. Ejemplos de cationes preferidos incluyen, sin limitación, DEDMA, ETMA, HM y mezclas de los mismos. La relación de R a (Al + E) está representada por "r" que varía de 0,05 a 5. El valor de "p", que es la valencia media ponderada de R varía de 1 a 2. La relación de Si a (Al + E) está representada por "y" que varía de 6,5 a 35. E es un elemento coordinado tetraédricamente, está presente en el marco y se selecciona del grupo que consiste en galio, hierro, cromo, indio y boro. La fracción molar de E está representada por "x" y tiene un valor de 0 a 0,5, mientras que "z" es la relación molar de O a (Al + E) y está dada por la ecuación

$$z = (rp+3+4y)/2.$$

Las zeolitas UZM-8 pueden prepararse utilizando tanto cationes de organoamonio como cationes alcalinos y/o alcalinotérreos como agentes que dirigen la estructura. Como en el caso anterior sin álcali, se pueden utilizar aquí los mismos cationes de organoamonio. Se observa que los cationes alcalinos o alcalinotérreos aceleran la cristalización de UZM-8, a menudo cuando están presentes en cantidades menores que 0,05 M⁺/Si. Para los sistemas que contienen metales alcalinos y/o alcalinotérreos, la zeolita cristalina microporosa (UZM-8) tiene una composición en la forma sintetizada y sobre una base anhidra expresada por la fórmula empírica:



en que M es al menos un catión intercambiable y se selecciona del grupo que consiste en metales alcalinos y alcalinotérreos. Ejemplos específicos de los cationes M incluyen, pero no se limitan a litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, calcio, estroncio, bario y mezclas de los mismos. Cationes R preferidos incluyen, sin limitación, DEDMA, ETMA, HM y mezclas de los mismos. El valor de "m", que es la relación de M a (Al + E), varía de 0,01 a 2. El valor de "n" que es la valencia media ponderada de M varía de 1 a 2. La relación de R a (Al + E) está representada por "r", que varía de 0,05 a 5. El valor de "p" que es la valencia media ponderada de R varía de 1 a 2. La relación de Si a (Al + E) se representa por "y" que varía de 6,5 a 35. E es un elemento coordinado tetraédricamente, está presente en el marco y se selecciona del grupo que consiste en galio, hierro, cromo, indio y boro. La fracción molar de E está representada por "x" y tiene un valor de 0 a 0,5, mientras que "z" es la relación molar de O a (Al + E) y está dada por la ecuación

$$z = (mn+rp+3+4y)/2$$

en que M es solo un metal, entonces la valencia media ponderada es la valencia de ese metal, es decir, +1 o +2. Sin embargo, cuando está presente más de un metal M, la cantidad total de

$$M_m^{n+} = M_{m1}^{(n1)+} + M_{m2}^{(n2)+} + M_{m3}^{(n3)+}$$

y la valencia media ponderada "n" viene dada por la ecuación:

$$n = \frac{m1 \cdot n1 + m2 \cdot n2 + m3 \cdot n3 + \dots}{m1 + m2 + m + \dots}$$

De manera similar, cuando solo está presente un catión R orgánico, la valencia media ponderada es la valencia del catión R único, es decir, +1 o +2. Cuando está presente más de un catión R, la cantidad total de R viene dada por la ecuación.

$$R_r^{p+} = R_{r1}^{(p1)+} + R_{r2}^{(p2)+} + R_{r3}^{(p3)+}$$

y la valencia media ponderada "p" viene dada por la ecuación

$$p = \frac{p1 \cdot r1 + p2 \cdot r2 + p3 \cdot r3 + \dots}{p1 + p2 + p3 + \dots}$$

Las zeolitas cristalinas microporosas utilizadas en el procedimiento descrito en esta memoria se preparan mediante una cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada combinando fuentes reactivas de R, aluminio, silicio y opcionalmente M y E. Las fuentes de aluminio incluyen, pero no se limitan a alcóxidos de aluminio. alúminas precipitadas, aluminio metálico, aluminato de sodio, aluminatos de organoamonio, sales de aluminio y soles de alúmina. Ejemplos específicos de alcóxidos de aluminio incluyen, pero no se limitan a orto-sec.-butóxido de aluminio y orto-isopropóxido de aluminio. Fuentes de sílice incluyen, pero no se limitan a, ortosilicato de tetraetilo, sílice coloidal, sílice precipitada, silicatos alcalinos y silicatos de organoamonio. Un reactivo especial que consiste en una

ES 2 719 498 T3

5 solución de aluminosilicato de organoamonio también puede servir como fuente simultánea de Al, Si y R. Fuentes de los elementos E incluyen, pero no se limitan a boratos alcalinos, ácido bórico, oxihidróxido de galio precipitado, sulfato de galio, sulfato férrico, cloruro férrico, nitrato de cromo y cloruro de indio. Fuentes de los metales M incluyen las sales de haluro, sales de nitrato, sales de acetato e hidróxidos de los respectivos metales alcalinos o alcalinotérreos. R se puede introducir como un catión de organoamonio o una amina. Cuando R es un catión de amonio cuaternario o un catión de alcanolamonio cuaternizado, las fuentes incluyen pero no se limitan a los compuestos de hidróxido, cloruro, bromuro, yoduro y fluoruro. Ejemplos específicos incluyen, sin limitación, hidróxido de DEDMA, hidróxido de ETMA, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, bromuro de hexametonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de metiltrietilamonio, cloruro de tetrametilamonio y cloruro de colina. R también se puede introducir como una amina, diamina o alcanolamina que posteriormente se hidroliza para formar un catión de organoamonio. Ejemplos no limitativos específicos son N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, trietilamina y trietanolamina. Fuentes preferidas de R sin limitación son ETMAOH, DEDMAOH y dihidróxido de hexametonio (HM(OH)₂).

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



20 en que "a" varía de 0 a 25, "b" varía de 1,5 a 80, "c" varía de 0 a 1,0, "d" varía de 10 a 100 y "e" varía de 100 a 15000. Si se utilizan alcóxidos, se prefiere incluir una etapa de destilación o evaporación para separar los productos de hidrólisis del alcohol. La mezcla de reacción se hace reaccionar ahora a una temperatura de 85°C. a 225°C. (185 a 437°F) y preferiblemente de 125°C a 150°C (257 a 302°F) durante un período de 1 día a 28 días y preferiblemente por un tiempo de 5 días a 14 días en un recipiente de reacción sellado a presión autógena. Una vez que se completa la cristalización, el producto sólido se aísla de la mezcla heterogénea por medio de filtración o centrifugación, y luego se lava con agua desionizada y se seca al aire a temperatura ambiente hasta 100°C (212°F).

25 La zeolita de aluminosilicato UZM-8, que se obtiene a partir del procedimiento arriba descrito, se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X, que tiene al menos las separaciones d y las intensidades relativas expuestas en la Tabla A que figura a continuación

TABLA A

Separaciones d e Intensidades Relativas para UZM-8 tal como es sintetizada

2-θ	d(Å)	I/I ₀ %
6,40-6,90	13,80-12,80	a-c
6,95-7,42	12,70-11,90	m-c
8,33-9,11	10,60-9,70	a-mc
19,62-20,49	4,52-4,33	m-mc
21,93-22,84	4,05-3,89	m-mc
24,71-25,35	3,60-3,51	a-m
25,73-26,35	3,46-3,38	m-mc

30 Las composiciones de UZM-8 son estables a al menos 600°C (1112°F) (y habitualmente a al menos 700°C (1292°F)). Las líneas de difracción características asociadas con las muestras de UZM-8 calcinadas típicas se muestran a continuación en la Tabla B. La forma de UZM-8 tal como es sintetizada se puede expandir con cationes orgánicos, lo que indica una estructura en capas.

Tabla B

Separaciones d e Intensidad Relativa para UZM-8 calcinado

2-θ	d (Å)	I/I ₀ %
4,05-4,60	21,80-19,19	a-m
7,00-7,55	12,62-11,70	m-mc

8,55-9,15	10,33-9,66	a-mc
12,55-13,15	7,05-6,73	a
14,30-14,90	6,19-5,94	m-mc
19,55-20,35	4,54-4,36	a-m
22,35-23,10	3,97-3,85	m-mc
24,95-25,85	3,57-3,44	a-m
25,95-26,75	3,43-3,33	m-c

5 Un aspecto de la síntesis de UZM-8 que contribuye a algunas de sus propiedades únicas es que se puede sintetizar a partir de una solución homogénea. En esta química, precursores de aluminosilicato solubles se condensan durante la digestión para formar cristalitas extremadamente pequeños que tienen una gran cantidad de superficie externa y vías cortas de difusión dentro de los poros de los cristalitas. Esto puede afectar tanto a la adsorción como a las propiedades catalíticas del material.

10 Tal como se sintetizó, el material UZM-8 contendrá algunos de los cationes de equilibrio de carga en sus poros. En el caso de síntesis a partir de mezclas de reacción que contienen metales alcalinos o alcalinotérreos, algunos de estos cationes pueden ser cationes intercambiables que pueden intercambiarse por otros cationes. En el caso de los cationes de organoamonio, se pueden eliminar calentando en condiciones controladas. En los casos en que UZM-8 se prepara en un sistema libre de álcalis, los cationes de organoamonio se separan mejor mediante calcinación controlada, generando así la forma ácida de la zeolita sin ninguna intervención intermedia de intercambio iónico. Las condiciones de calcinación controlada incluyen las condiciones de calcinación descritas a continuación en esta memoria para el catalizador compuesto, y algunas veces puede ser deseable realizar la calcinación controlada de la zeolita después de que la zeolita se haya combinado con un aglutinante. Por otro lado, a veces puede ser posible separar una porción del organoamonio a través del intercambio iónico. En un caso especial de intercambio iónico, la forma de amonio de UZM-8 puede generarse a través de la calcinación de la forma de organoamonio de UZM-8 en una atmósfera de amoníaco.

20 El catalizador utilizado en el procedimiento descrito en esta memoria contiene preferiblemente UZM-8 calcinada. La calcinación de UZM-8 tal como es sintetizada, tal como en el patrón de difracción de rayos X. La zeolita UZM-8 utilizada en el catalizador utilizado en el procedimiento descrito en esta memoria contiene preferiblemente menos de 0,1 % en peso, más preferiblemente menos de 0,05 % en peso, e incluso más preferiblemente menos de 0,02 % en peso de metales alcalinos y alcalinotérreos. Los metales alcalinos o alcalinotérreos se pueden separar de la UZM-8 tal como es sintetizada o se pueden calcinar como UZM-8 sintetizada antes de formular la zeolita en los catalizadores. Los metales alcalinos o alcalinotérreos también se pueden separar después de que la UZM-8 tal como es sintetizada o se calcine como la zeolita UZM-8 tal como es sintetizada se formule en el catalizador y se calcine. La separación de elementos alcalinos o alcalinotérreos se realiza utilizando intercambio de amonio utilizando soluciones de sales de amonio al 0,1 a 20 % en peso a temperaturas que oscilan entre 20 y 95°C.

30 Para su uso en el procedimiento descrito en esta memoria, la zeolita se mezcla preferiblemente con un aglutinante para la formación conveniente de partículas de catalizador en una proporción de 1 a 100 % en masa de zeolita y 0 a 99 % en masa de aglutinante, comprendiendo la zeolita preferiblemente de 2 a 50 % en masa del material compuesto. El aglutinante debe ser preferiblemente poroso, tener un área superficial de 5 a 800 m²/g, y ser relativamente refractario a las condiciones utilizadas en el procedimiento de conversión de hidrocarburos. Ejemplos no limitantes de aglutinantes son alúminas, titania, zirconia, óxido de zinc, magnesia, boria, sílice-alúmina, sílice-magnesia, cromia-alúmina, alúmina-boria, sílice-zirconia, etc.; sílice, gel de sílice y arcillas. Aglutinantes preferidos son sílice y alúmina amorfas, que incluyen gamma-, eta- y teta-alúmina, siendo especialmente preferidas la gamma- y la eta-alúmina.

40 La zeolita con o sin un aglutinante se puede conformar en diversas formas tales como píldoras, gránulos, productos extrudidos, esferas, etc. Las formas preferidas son productos extrudidos y esferas. Los productos extrudidos se preparan por medios convencionales que implican la mezclado de zeolita antes o después de añadir componentes metálicos, con el aglutinante y un agente peptizante adecuado para formar una masa homogénea o una pasta espesa que tiene el contenido de humedad correcto para permitir la formación de productos extrudidos con una integridad aceptable para soportar la calcinación directa. La masa se extrude luego a través de un troquel para dar el producto extrudido conformado. Son posibles una multitud de formas de productos extrudidos diferentes, que incluyen, pero no se limitan a cilindros, hoja de trébol, mancuerna y polilobatos simétricos y asimétricos. También

está dentro del alcance de esta invención que los productos extrudidos pueden conformarse adicionalmente para cualquier forma deseada, tal como esferas, por cualquier medio conocido en la técnica.

5 Las esferas pueden prepararse mediante el método bien conocido de gota de aceite, el cual se describe en la patente de EE.UU. N° 2.620.314. El método implica dejar caer una mezcla de zeolita y, por ejemplo, sol de alúmina y agente gelificante en un baño de aceite mantenido a temperaturas elevadas. Las gotas de la mezcla permanecen en el baño de aceite hasta que se depositan y forman esferas de hidrogel. Luego, las esferas se retiran continuamente del baño de aceite y, por lo general, se someten a tratamientos específicos de envejecimiento en aceite y una solución amoniacal para mejorar adicionalmente sus características físicas. Las partículas envejecidas y gelificadas resultantes se lavan y se secan luego a una temperatura relativamente baja de 50-200°C (122-392°F) y se someten a un procedimiento de calcinación a una temperatura de 450-700°C (842-1292°F) durante un período de 1 a 20 horas. Este tratamiento efectúa la conversión del hidrogel a la matriz de alúmina correspondiente.

15 El material compuesto catalítico se seca a una temperatura de 100° a 320°C (212 a 608°F) durante un período de 2 a 24 horas o más y, generalmente, se calcina a una temperatura de 400° a 650°C (752 a 1202°F) en una atmósfera de aire durante un período de 1 a 20 horas. La calcinación en aire puede ser precedida calentando el material compuesto de catalizador en nitrógeno hasta el intervalo de temperaturas para la calcinación y manteniendo el material compuesto de catalizador en ese intervalo de temperaturas durante 1 a 10 horas. Un material compuesto de catalizador utilizado en el procedimiento descrito en esta memoria tiene preferiblemente un patrón de difracción de rayos x que tiene al menos las separaciones d y las intensidades relativas expuestas en la Tabla B.

20 El aglutinante utilizado en el material compuesto catalítico para el procedimiento descrito en esta memoria contiene preferiblemente menos metales alcalinos y alcalinotérreos que la zeolita UZM-8 utilizada en el material compuesto catalítico, y más preferiblemente contiene poco o nada de metales alcalinos y alcalinotérreos. Por lo tanto, el material compuesto de catalizador tiene un contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos menor que el de la zeolita UZM-8 utilizada en la formación del material compuesto de catalizador, debido a que el aglutinante reduce de manera eficaz el contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos del compuesto de catalizador como un todo.

25 Se puede esperar que el procedimiento descrito en esta memoria sea aplicable, en general, a la alquilación de un sustrato de alquilación con un agente de alquilación. El procedimiento descrito en esta memoria es más específicamente aplicable a la producción de un compuesto alquil-aromático por alquilación de un compuesto aromático de alimentación con una olefina de alimentación. Aunque el benceno es el principal compuesto aromático de alimentación de interés, pueden utilizarse compuestos aromáticos de alimentación, tales como bencenos sustituidos con alquilo, sistemas de anillo condensado en general, y derivados alquilados de los mismos. Ejemplos de compuestos aromáticos de alimentación de este tipo son tolueno, etilbenceno, propilbenceno y similares; xileno, mesitileno, metiletilbenceno y similares; naftaleno, antraceno, fenantreno, metilnaftaleno, dimetil-naftaleno y tetralina. Se puede utilizar más de un compuesto de alimentación aromático. El compuesto de alimentación aromático puede introducirse en un lecho de catalizador de alquilación en una o más corrientes de alimentación aromáticas. Cada una de las corrientes de alimentación aromáticas puede contener uno o más compuestos de alimentación aromáticos. Además de la o las alimentaciones aromáticas, una corriente de alimentación aromática puede contener compuestos no aromáticos, que incluyen, pero no se limitan a hidrocarburos cíclicos saturados e insaturados que tienen el mismo número, uno más o uno menos átomos de carbono, que el compuesto de alimentación aromático. Por ejemplo, una corriente de alimentación aromática que contiene benceno también puede contener ciclohexano, cicloheptano, ciclohexenos o cicloheptenos, así como versiones metiladas de cualquiera de estos hidrocarburos, o mezclas de los mismos. La concentración de cada uno de los compuestos de alimentación aromáticos en cada una de las corrientes de alimentación aromáticas puede oscilar entre 0,01 y 100 % en peso.

45 Las olefinas de alimentación que contienen de 2 a 6 átomos de carbono son los principales agentes alquilantes contemplados para el procedimiento descrito en esta memoria. Ejemplos de olefinas de alimentación de este tipo incluyen olefinas de C₂-C₄, es decir, etileno, propileno, buteno-1, cis-buteno-2, trans-buteno-2 e isobuteno. Sin embargo, las olefinas de alimentación que tienen de 2 a 20 átomos de carbono se pueden utilizar de manera eficaz en el procedimiento descrito en esta memoria. Se puede utilizar más de una alimentación de olefina. La olefina de alimentación puede introducirse en un lecho de catalizador de alquilación en una o más corrientes de alimentación olefínicas. Cada una de las corrientes de alimentación olefínicas puede contener una o más olefinas de alimentación. Además de la o las olefinas de alimentación, una corriente de alimentación olefínica puede contener no olefinas, tales como parafinas que tienen el mismo número de átomos de carbono que la olefina. Por ejemplo, una corriente de alimentación olefínica que contiene propileno también puede contener propano, mientras que una corriente de alimentación olefínica que contiene etileno también puede contener etano. La concentración de cada una de las olefinas de alimentación en cada una de las corrientes de alimentación olefínicas puede oscilar entre 0,01 y 100 % en peso.

Los procedimientos de conversión de hidrocarburos más ampliamente practicados a los que se aplica la presente invención son la alquilación catalítica de benceno con etileno para producir etilbenceno, la alquilación catalítica de benceno con propileno para producir cumeno y la alquilación catalítica de benceno con buteno para producir butilbenceno. Aunque la discusión en esta memoria de la presente invención se refiere a un sistema de reacción de cumeno catalítico, la discusión también se refiere a su aplicación a un sistema de reacción de etilbenceno catalítico. No se pretende que esta discusión limite el alcance de la presente invención tal como se establece en las reivindicaciones.

Al poner en práctica el procedimiento descrito en esta memoria, una parte del efluente de la zona de reacción de alquilación se reintroduce en la zona de reacción de alquilación. A menos que se indique lo contrario en esta memoria descriptiva, el término "parte", cuando describe una corriente del procedimiento, se refiere a una parte alícuota de la corriente o a una fracción diferente de la corriente que tiene una composición diferente a la de la corriente total de la cual se derivó. Una parte alícuota de la corriente es una parte de la corriente que tiene esencialmente la misma composición que la corriente de la que se derivó. Las relaciones del efluente a las alimentaciones recientes combinadas varían de 0,5 a 20 y preferiblemente de 1,0 a 10 en base al peso. La alquilación se realiza preferiblemente en la fase mixta o líquida. Por consiguiente, la presión de la reacción debe ser lo suficientemente alta para garantizar al menos una fase líquida parcial. En los casos en los que el etileno es la olefina, el intervalo de presiones para las reacciones es habitualmente de 1379 a 6985 kPa(g) (200 a 1000 psi(g)), más comúnmente de 2069 a 4137 kPa(g) (300 a 600 psi(g)), e incluso más comúnmente de 3103 a 4137 kPa(g) (450 a 600 psi(g)). Preferiblemente, las condiciones de reacción son suficientes para mantener el benceno en una fase líquida y son condiciones supercríticas para el etileno. Sin embargo, la presión no es una variable crítica en el éxito del procedimiento descrito en esta memoria, y el único criterio es que la presión sea lo suficientemente grande como para garantizar al menos una fase líquida parcial. Para olefinas distintas del etileno, el procedimiento descrito en esta memoria puede ponerse en práctica generalmente a una presión de 345 a 6985 kPa(g) (50 a 1000 psi(g)).

La velocidad espacial horaria en peso (WHSV, por sus siglas en inglés) de la olefina de alimentación puede oscilar entre 0,01 y 8,0 h⁻¹. Tal como se utiliza en esta memoria, la velocidad espacial horaria en peso de un componente significa el caudal en peso del componente por hora dividido por el peso del catalizador, en que el caudal en peso del componente por hora y el peso del catalizador están en las mismas unidades de peso. El WHSV de compuestos aromáticos, incluido benceno y un compuesto polialquil-aromático que tiene al menos dos grupos C₂⁺, si corresponde, es generalmente de 0,3 a 480 h⁻¹. En una realización preferida, en la que el polialquil aromático es un dietilbenceno o un trietilbenceno, la relación molar de benceno a etileno es de 1,5:1 a 6:1, el WHSV de etileno es de 0,1 a 6,0 h⁻¹, y la WHSV de compuestos aromáticos, incluidos benceno y los polietilbencenos, es de 0,5 a 70 h⁻¹.

Ejemplos:

UZM-8 tal como es sintetizada de relación molar Si/Al₂ de 20 se prepara según el siguiente método. En un vaso de precipitados grande se añaden 160,16 gramos de hidróxido de dietildimetilamonio a 1006,69 gramos de agua desionizada, seguidos de 2,79 gramos de solución de NaOH al 50 % en peso. A continuación, se añaden lentamente 51,48 gramos de aluminato de sodio líquido y se agita durante 20 minutos. Luego, 178,89 gramos de SiO₂ (vendido en el comercio como Ultrasil) se añade lentamente al gel y se agita durante 20 minutos. A continuación, se añaden 24 gramos de semilla de UZM-8 al gel y se agita durante 20 minutos adicionales. El gel se transfiere luego a un reactor agitado de 2 litros y se calienta a 160°C en 2 horas y luego se cristaliza durante 115 horas. Después de la digestión, el material se filtra y se lava con agua desionizada y se seca a 100°C. El análisis por XRD (Difracción de Rayos X) del material resultante muestra UZM-8 pura. El análisis elemental mediante plasma acoplado por inducción - espectroscopia de emisión atómica (ICP-AES, por sus siglas en inglés) muestra una relación molar de Si/Al₂ de 20.

El Ejemplo 1 es un ejemplo comparativo que está constituido por 70 % en peso de UZM-8 y 30 % en peso de alúmina. Al preparar el catalizador, la UZM-8 tal como es sintetizada se mezcla primero y se tritura con alúmina Catapal C peptizada con HNO₃ (fabricada utilizando una relación ponderal de HNO₃ a alúmina de 0,17) para lograr la consistencia de la masa para extruirla fácilmente en gránulos de forma cilíndrica de 1/16" de diámetro. El producto extrudido se calcinó a 600°C en aire en circulación durante 1 hora. El catalizador calcinado se intercambió con ion amonio para separar el sodio utilizando una solución de nitrato de amonio al 10 % en peso a una dosis de 1 gramo de nitrato de amonio por gramo de catalizador calcinado a 60°C.

El Ejemplo 2 también es un ejemplo comparativo que se realiza de la misma manera que el Ejemplo 1, con la excepción de que contiene 50 % en peso de UZM-8 y 50 % en peso de alúmina en una forma trilobulada de 1/16" de circunferencia.

Los Ejemplos 3 y 4 representan los utilizados en esta invención, y contienen 30 y 12 % en peso de zeolita UZM-8, respectivamente, siendo el resto alúmina en una forma trilobulada de 1/16" de circunferencia.

Para testar el comportamiento del catalizador, 25 gramos de catalizador se mezclaron con arena de cuarzo para llenar los huecos intersticiales para asegurar la distribución del flujo adecuada antes de ser cargado en un reactor de acero estándar de 7/8" de D.I. El catalizador se secó con benceno fluyente pretratado utilizando un secador 3A a 200°C durante 12 horas. Después del secado, se introdujo el benceno reciclado seguido de propileno. La relación molar benceno a propileno para el ensayo se estableció en 2,0, con una relación de efluente del producto a alimentación reciente combinada de 7,4 sobre una base en peso, una velocidad espacial horaria en peso de propileno de 1.04 h⁻¹, una temperatura de entrada de 115°C y una presión de salida de 3549 kPa (500 psig). El efluente del producto se controló mediante GC en línea. El comportamiento de los ejemplos de catalizador 1 a 4 se resume en la siguiente tabla. La actividad del catalizador medida por las conversiones de olefinas a través del reactor está consistentemente cerca del 100% y no muestra indicios de actividad disminuida con contenidos reducidos de zeolita de 70 a 12 % en peso. Además, la selectividad total del producto alquilado está consistentemente cercana al 100%, incluso con contenidos muy bajos de zeolita bajo condiciones de procedimiento muy rigurosas pero económicas de una relación molar de benceno a olefina de 2,0 y una temperatura de entrada de 115°C.

15 Tabla 1

Ejemplos	Zeolita UZM-8 %	% C3 Conversión	= Selectividad alquilada,%	total	Tamaño de la zona activa, pulgadas (cm)	% de zona activa
Nº 1	70	99,8	99,76		1,75 (4,45)	28
Nº 2	50	99,86	99,7		2,5 (6,35)	41
Nº 3	30	99,86	99,75		1,5 (3,81)	27
Nº 4	12	99,87	99,75		1,75 (4,45)	37

La actividad del catalizador medida por el tamaño de la zona activa se resume en la Figura 1. Es inesperado descubrir que el tamaño de la zona activa que va de 70 a 12 % en peso de zeolita se mantiene relativamente constante y la variabilidad está dentro de la reproducibilidad de ubicaciones de lecho catalítico.

Aunque se ha presentado al menos una forma de realización a modo de ejemplo en la descripción detallada anterior de la invención, debe apreciarse que existe un amplio número de variaciones. También debe apreciarse que la realización a modo de ejemplo o las realizaciones a modo de ejemplo son solo ejemplos, y no pretenden limitar el alcance, la aplicabilidad o la configuración de la invención de modo alguno. Más bien, la descripción detallada anterior proporcionará a los expertos en la técnica una hoja de ruta conveniente para implementar una realización a modo de ejemplo de la invención. Se entiende que pueden realizarse diversos cambios en la función y la disposición de los elementos descritos en una realización a modo de ejemplo sin apartarse del alcance de la invención tal como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la alquilación de material de alimentación, que comprende:

poner en contacto el material de alimentación que comprende al menos un compuesto aromático alquilable y un agente alquilante con una primera composición de catalizador alquilante en condiciones de alquilación, en donde las condiciones de alquilación incluyen una temperatura de 90°C a 230°C, una presión de 1,3 MPa a 4,8 MPa, una relación molar de compuesto aromático alquilable a agente alquilante de 1 a 3 y una velocidad espacial horaria en peso de alimentación basada en el agente alquilante de 0,5 a 10 h⁻¹;

la primera composición de catalizador alquilante que comprende zeolita UZM-8 y un aglutinante, teniendo la primera composición de catalizador alquilante menos de 50 % en peso de zeolita UZM-8;

en el que una selectividad alquilada total a una temperatura y una relación molar de compuesto aromático alquilable a agente alquilante es mayor que 99,0%; y

en el que una zona activa en un lecho de catalizador que contiene el primer catalizador alquilante no es más del 50% de una longitud total del lecho de catalizador.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la primera composición de catalizador alquilante tiene menos de 30 % en peso de zeolita UZM-8.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la primera composición de catalizador alquilante tiene 2 % en peso a 10 % en peso de zeolita UZM-8.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende, además, poner en contacto el material de alimentación con al menos una composición de catalizador adicional antes de poner en contacto el material de alimentación con la primera composición de catalizador de alquilación, siendo la al menos una composición de catalizador adicional capaz de reaccionar con uno o más de nitrógeno, especies oxigenadas, azufre o metales, para reducir el nivel de nitrógeno, oxígeno, azufre o metales en la materia prima.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende, además, poner en contacto el material de alimentación con una segunda composición de catalizador alquilante después de poner en contacto el material de alimentación con la primera composición de catalizador alquilante, comprendiendo la segunda composición de catalizador alquilante una zeolita y un aglutinante, teniendo la segunda composición de catalizador de alquilación más de 50 % en peso de zeolita.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el compuesto aromático alquilable es benceno, el agente alquilante es propileno y la conversión de propileno es mayor que 95%.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el compuesto aromático alquilable es benceno, el agente alquilante es etileno, y la conversión de etileno es mayor que 95%.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el compuesto aromático alquilable es benceno, el agente alquilante es buteno, y la conversión de buteno es mayor que 95%.

