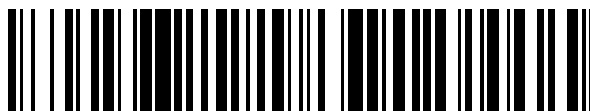


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 631**

51 Int. Cl.:

**B01J 29/70** (2006.01)

**C07C 2/66** (2006.01)

**C01B 39/46** (2006.01)

**C01B 39/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2009 PCT/US2009/050727**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2010 WO10014405**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2009 E 09790481 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 2334601**

54 Título: **Procedimiento de preparación de compuestos alquilaromáticos usando tamiz molecular EMM-12**

30 Prioridad:

**02.10.2008 EP 08165750**  
**28.07.2008 US 84166**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.08.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HELTON, TERRY, E. y**  
**VINCENT, MATTHEW J.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 722 631 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 preparación de compuestos alquilaromáticos usando tamiz molecular EMM-12

**Campo de la invención**

5 La presente descripción se refiere a un procedimiento para producir compuestos alquilaromáticos, especialmente compuestos monoalquilaromáticos, por ejemplo etilbenceno, cumeno y sec-butilbenceno, utilizando una composición de tamiz molecular designada como EMM-12 que es un material de la familia MCM-22 que tiene características únicas de DRX.

**Antecedentes de esta descripción**

10 Se ha demostrado en el pasado que los materiales de tamiz molecular, tanto naturales como sintéticos, tienen propiedades catalíticas para varios tipos de conversión de hidrocarburos. Los tamices moleculares que se utilizan en catálisis incluyen cualquiera de los tamices moleculares cristalinos sintéticos o naturales. Ejemplos de estas zeolitas incluyen zeolitas de poro grande, zeolitas de tamaño de poro intermedio, y zeolitas de poro pequeño. Estas zeolitas y sus isotipos se describen en "Atlas of Zeolite Framework Types ", ed., W. H. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, Elsevier, Quinta Edición, 2001. Una zeolita de poro grande generalmente tiene un tamaño de poro de al menos aproximadamente 7 Å e incluye zeolitas de tipo estructural LTL, VFI, MAZ, FAU, OFF, \*BEA y MOR (Comisión de la IUPAC de Nomenclatura de Zeolita). Los ejemplos de zeolitas de poros grandes incluyen mazzita, offretita, zeolita L, VPI-5, zeolita Y, zeolita X, omega y Beta. Una zeolita de tamaño de poro intermedio generalmente tiene un tamaño de poro de aproximadamente 5 Å a menos de aproximadamente 7 Å e incluye, por ejemplo, zeolitas de tipo estructural MFI, MEL, EUO, MTT, MFS, AEL, AFO, HEU, FER, MWW y TON (Comisión de la IUPAC de Nomenclatura de Zeolita). Los ejemplos de zeolitas de tamaño de poro intermedio incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, MCM-22, silicalita 1 y silicalita 2. Una zeolita de tamaño de poro pequeño tiene un tamaño de poro de aproximadamente 3 Å a menos de aproximadamente 5,0 Å e incluye, por ejemplo, zeolitas de tipo estructural CHA, ERI, KFI, LEV, SOD y LTA (Comisión de la IUPAC de Nomenclatura de Zeolita). Ejemplos de zeolitas de poro pequeño incluyen ZK-4, ZSM-2, SAPO-34, SAPO-35, ZK-14, SAPO-42, ZK-21, ZK-22, ZK-5, ZK-20, zeolita A, chabazita, zeolita T, gmelinita, ALPO-17 y clinoptilolita.

15 La Patente de EE.UU. N° 4.439.409 se refiere a una composición de tamiz molecular cristalina de materia denominada PSH-3 y su síntesis a partir de una mezcla de reacción para una reacción hidrotérmica que contiene hexametilénimina, un compuesto orgánico que actúa como agente director para la síntesis de los MCM-56 (Patente de EE.UU. N° 5.362.697). La hexametilénimina también se muestra para uso en la síntesis de tamices moleculares cristalinos MCM-22 (Patente de EE.UU. N° 4.954.325) y MCM-49 (Patente de EE.UU. N° 5.236.575). Una composición de tamiz molecular de materia denominada zeolita SSZ-25 (Patente de EE.UU. N° 4.826.667) se sintetiza a partir de una mezcla de reacción para la reacción hidrotérmica que contiene un ion amonio cuaternario adamantano. La Patente de EE.UU. N° 6.077.498 se refiere a una composición de tamiz molecular cristalina de materia denominada ITQ-1 y su síntesis a partir de una mezcla de reacción para una reacción hidrotérmica que contiene uno o una pluralidad de aditivos orgánicos.

20 La publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0027259A describe una composición de tamiz molecular designada como EMM-10-P, que tiene, en su forma sintetizada, un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de distancia interplanar  $d$  a  $13,18 \pm 0,25$  y  $12,33 \pm 0,23$  Angstroms, en donde el pico de intensidad del máximo de distancia interplanar  $d$  a  $13,18 \pm 0,25$  Angstroms es al menos tan grande como el 90% del pico de intensidad del máximo de distancia interplanar  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  Angstroms. La publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0027256A describe una composición de tamiz molecular designada como EMM-10, en su forma intercambiada con amonio o en su forma calcinada, que comprende celdas unidad con topología MWW, dicho tamiz molecular cristalino se caracteriza además por rayos de difracción de la disposición de la celda unidad en la dirección  $c$ . El tamiz molecular cristalino se caracteriza por los patrones  $hk0$  arqueados del patrón de difracción de electrones. El tamiz molecular cristalino se caracteriza además por los rayos en el patrón de difracción de electrones a lo largo de la dirección  $c^*$ . La publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0045768A describe un tamiz molecular de la familia MCM-22 cristalino que tiene, en su forma sintetizada, un patrón de difracción de rayos X que incluye un pico con un máximo de distancia interplanar  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  Angstroms, un pico distinguible con un máximo de distancia interplanar  $d$  entre 12,57 hasta aproximadamente 14,17 Angstroms y un pico no discreto en un máximo de distancia interplanar  $d$  entre 8,8 a 11 Angstroms, en donde la intensidad del pico del máximo de distancia interplanar  $d$  entre 12,57 a aproximadamente 14,17 Angstroms es menor que el 90% de la intensidad del pico del máximo de distancia interplanar a  $12,33 \pm 0,23$  Angstroms.

25 El término "material de la familia MCM-22" (o "material de la familia MCM-22" o "tamiz molecular de la familia MCM-22"), como se usa en el presente documento, incluye:

55 (i) tamices moleculares hechos a partir de un bloque de construcción cristalino de primer grado común "celda unidad que tiene la topología de estructura MWW". Una celda unidad es una disposición espacial de átomos que se organiza en mosaico en un espacio tridimensional para describir el cristal como se describe en " Atlas of Zeolite Framework Types ", Quinta Edición, 2001;

(ii) tamices moleculares hechos a partir de un bloque de construcción común de segundo grado, un mosaico bidimensional de dichas celdas unidad tipo MWW, que forman una "monocapa de un grosor de celda unidad", preferiblemente un grosor de celda de unidad-c;

5 (iii) tamices moleculares hechos de bloques de construcción comunes de segundo grado, "capas de uno o más de un grosor de celda unidad", donde la capa de más de un grosor de celda unidad está hecha de apilar, empaquetar o unir al menos dos monocapas de celda de una unidad de grosor de celdas unidad con la topología de estructura MWW. El apilamiento de dichos bloques de construcción de segundo grado puede ser de manera regular, de manera irregular, de manera aleatoria o cualquier combinación de estas; o

10 (iv) tamices moleculares hechos de cualquier combinación bidimensional o tridimensional regular o aleatoria de celdas unidad que tienen la topología de estructura MWW.

Los materiales de la familia MCM-22 se caracterizan por tener un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de distancia interplanar  $d$  a  $12,4 \pm 0,25$ ,  $3,57 \pm 0,07$  y  $3,42 \pm 0,07$  Angstroms (ya sea calcinado o sintetizado). Los materiales de la familia MCM-22 también se pueden caracterizar por tener un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de distancia interplanar  $d$  a  $12,4 \pm 0,25$ ,  $6,9 \pm 0,15$ ,  $3,57 \pm 0,07$  y  $3,42 \pm 0,07$  Angstroms (ya sea calcinado o sintetizado). Los datos de difracción de rayos X utilizados para caracterizar el tamiz molecular se obtienen mediante técnicas estándar que utilizan el doblete K-alfa de cobre como radiación incidente y un difractor equipado con un contador de centelleo y un ordenador asociado como sistema de recolección. Los materiales que pertenecen a la familia MCM-22 incluyen MCM-22 (descrito en la Patente de EE.UU. N° 4.954.325), PSH-3 (descrito en la Patente de EE.UU. N° 4.439.409), SSZ-25 (descrito en la Patente de EE.UU. N° 4.826.667), ERB-1 (descrito en la Patente Europea N° 0293032), ITQ-1 (descrito en la Patente de EE.UU. N° 6.077.498), ITQ-2 (descrito en la publicación de Patente Internacional N° WO97/17290), ITQ-30 (descrito en la publicación de Patente Internacional N° WO2005118476), MCM-36 (descrito en la Patente de EE.UU. N° 5.250.277), MCM-49 (descrito en la Patente de EE.UU. N° 5.236.575), MCM-56 (descrito en la Patente de EE.UU. N° 5.362.697), EMM-10-P (descrito en la publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0027259A) y EMM-10 (descrito en la publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0027256A).

Debe apreciarse que los tamices moleculares de la familia MCM-22 descritos anteriormente se distinguen de los catalizadores de alquilación de zeolita de poros grandes convencionales, tales como mordenita, en que los materiales MCM-22 tienen cavidades de superficie de 12 anillos que no se comunican con el sistema de poros interno de 10 anillos del tamiz molecular.

30 Los materiales zeolíticos designados por IZA-SC como de la topología de MWW son materiales de múltiples capas que tienen dos sistemas de poros que surgen de la presencia de anillos de 10 y 12 miembros. El Atlas of Zeolite Framework Types clasifica cinco materiales denominados diferentemente que tienen esta misma topología: MCM-22, ERB-1, ITQ-1, PSH-3 y SSZ-25.

35 Se ha encontrado que los tamices moleculares de la familia MCM-22 son útiles en una variedad de procedimientos de conversión de hidrocarburos. Ejemplos de tamices moleculares de la familia MCM-22 son MCM-22, MCM-49, MCM-56, ITQ-1, PSH-3, SSZ-25 y ERB-1. Dichos tamices moleculares son útiles para la alquilación de compuestos aromáticos. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 6.936.744 describe un procedimiento para producir un compuesto monoalquilaromático, particularmente cumeno, que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto aromático polialquilado con un compuesto aromático alquilable en condiciones de fase líquida al menos parcial y en presencia de un catalizador de transalquilación para producir el compuesto monoalquilaromático, en donde el catalizador de transalquilación comprende una mezcla de al menos dos tamices moleculares cristalinos diferentes, en donde cada uno de los tamices moleculares se selecciona de zeolita beta, zeolita Y, mordenita y un material que tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de distancia interplanar  $d$  a  $12,4 \pm 0,25$ ,  $6,9 \pm 0,15$ ,  $3,57 \pm 0,07$  y  $3,42 \pm 0,07$  Angstroms.

45 Un informe de J. Ruan, P. Wu, B. Slater, L. Wu, J. Xiao, Y. Liu, M. He, O. Terasaki en la 15 Conferencia de IZA en Beijing en 2007 describió los materiales ISE-MWW e ISE-FER, el primero hecho de material MCM-22-P como material de partida. La publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2005/0158238 a Tatsumi et al. describió la sustancia de tipo zeolita MWW. La publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2004/0092757 de Oguchi et al. describió el catalizador de tipo titanosilicato MWW cristalino. Un informe de W. Fan, P. Wu, S. Namba y T. Tatsumi (J. Catalyst 50 243 (2006) 183-191) describió un nuevo tamiz molecular de titanosilicato con una estructura análoga al precursor laminar de tipo MWW. J. Ruan, P. Wu B. Slater y O. Terasaki describieron la estructura detallada de Ti-YNU-1 (Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 6719) similar a ISE-MWW. El documento US 5.401.896 describe el uso de MCM-49 para preparar compuestos alquilaromáticos de cadena larga.

55 Estos materiales estrechamente relacionados pueden distinguirse además comparando los patrones de difracción de DRX para los máximos de distancia interplanar  $d$  correspondientes a las reflexiones (002), (100), (101) y (102) para materiales tanto sintetizados como calcinados. El máximo de distancia interplanar  $d$  que corresponde a la reflexión (002) está típicamente en el intervalo de 14,17 a 12,57 Angstroms ( $\sim 6,15$ - $7,05$  grados  $2-\theta$  radiación Cu K $\alpha$ ). El máximo de distancia interplanar  $d$  correspondiente a la reflexión (100) está típicamente en el intervalo de 12,1 a 12,56 Angstroms ( $\sim 7,3$ - $7,05$  grados  $2-\theta$ ). El máximo de distancia interplanar  $d$  correspondiente a la reflexión (101) está

5

típicamente en el intervalo de 10,14 a 12,0 Angstroms (8,7-7,35 grados  $2-\theta$ ). El máximo de distancia interplanar  $d$  correspondiente a la reflexión (102) está típicamente en el intervalo de 8,66 a 10,13 Angstroms (10,2-8,7 grados  $2-\theta$ ). La siguiente tabla (Tabla 1) resume las diferencias entre MCM-22, MCM-49, EMM-10, MCM-56 y el material de titanosilicato descrito por Tatsumi et al. basado en la existencia y/o la característica del patrón de difracción de DRX para los máximos de distancia interplanar  $d$  correspondientes a las reflexiones (002), (100), (101) y (102) para materiales tanto sintetizados como calcinados.

Tabla 1

DRX	Sintetizado				Calcinado			
	(002)	(100)	(101)	(102)	(002)	(100)	(101)	(102)
MCM-22	MCM-22-P				MCM-22			
	Sí	Sí	Sí	Sí	No	Sí	Sí	Sí
	Los cuatro picos están resueltos. Existe un valle entre (101) y (102), en donde la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo es menor que el 50% del punto a la misma distancia interplanar $d$ de DRX en la línea que conecta los máximos para (101) y (102).				El pico correspondiente a (002) no es visible. Los otros tres picos están resueltos. Existe un valle entre (101) y (102), en donde la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo es menor que el 50% del punto a la misma distancia interplanar $d$ de DRX en la línea que conecta los máximos para (101) y (102).			
EMM-10	EMM-10-P				EMM-10			
	Sí	Sí	No discreto		Sí	Sí	No discreto	
	Tanto el pico (002) como el pico (100) están resueltos, en donde la intensidad máxima para (002) es al menos tan grande como el 90% de la intensidad máxima de la distancia interplanar $d$ para (100). Además, los picos correspondientes a (101) y (102) no son discretos o exhiben un valle, pero con la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo que no es menor que el 50% del punto a la misma distancia interplanar $d$ de DRX en la línea que conecta los máximos para (101) y (102).				El pico correspondiente a (002) no es visible. El pico correspondiente a (100) está bien resuelto. Y, los picos correspondientes a (101) y (102) no son discretos o exhiben un valle, pero con la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo que no es menor que el 50% del punto a la misma distancia interplanar $d$ de DRX en la línea que conecta los máximos para (101) y (102).			
Material de la familia MCM-22 como se describe en la publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0045768A	Sintetizado				Calcinado			
	Sí	Sí	Sí	Sí	No	Sí	Sí	Sí
	Los picos correspondientes a (002) y (100) están bien resueltos. Y, los picos correspondientes a (101) y (102) son picos no discretos con un máximo de distancia interplanar $d$ entre 8,8 y 11 Angstroms, en donde la intensidad máxima de (002) es menor que el 90% de la intensidad del pico de (100).				El pico correspondiente a (002) no es visible. Los otros tres picos están resueltos. Existe un valle entre (101) y (102), en donde la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo es menor que el 50% del punto en la misma distancia interplanar $d$ de DRX en la línea que conecta los máximos para (101) y (102).			
MCM-49	MCM-49-P				MCM-49			
	No	Sí	Sí	Sí	No	Sí	Sí	Sí

	<p>El pico correspondiente a (002) no es visible o como un pico de hombro. El pico correspondiente a (100) está bien resuelto.</p> <p>Y, los picos correspondientes a (101) y (102) están resueltos o exhiben un valle pero con la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo que no es mayor que el 50% del punto en el mismo distancia interplanar d de DRX en la línea que conecta los máximos para (101) y (102).</p>	<p>El pico correspondiente a (002) no es visible o como un pico de hombro. El pico correspondiente a (100) está bien resuelto.</p> <p>Y, los picos correspondientes a (101) y (102) están resueltos o exhiben un valle pero con la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo que no es mayor que el 50% del punto en el mismo distancia interplanar d de DRX en la línea que conecta los máximos para (101) y (102).</p>							
MCM-56	MCM-56-P	MCM-56							
	<table border="1"> <tr> <td>No</td> <td>Sí</td> <td>No discreto</td> </tr> </table> <p>El pico correspondiente a (002) no es visible. El pico correspondiente a (100) está bien resuelto. Los picos correspondientes a (101) y (102) son dispersiones no discretas.</p>	No	Sí	No discreto	<table border="1"> <tr> <td>No</td> <td>Sí</td> <td>No discreto</td> </tr> </table> <p>El pico correspondiente a (002) no es visible. El pico correspondiente a (100) está bien resuelto. Los picos correspondientes a (101) y (102) no son discretos o exhiben un valle, pero con la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo que no es menor que el 50% del punto en la misma distancia interplanar d de DRX en la línea que conecta los máximos para (101) y (102).</p>	No	Sí	No discreto	
No	Sí	No discreto							
No	Sí	No discreto							
Material MWW	Precursor (Publicación de patente de EE.UU. 20050158238, Fig. 4)	Calcinado (Publicación de patente de EE.UU. 20050158238 Fig. 2)							
	<table border="1"> <tr> <td>Sí</td> <td>Sí</td> <td>Sí</td> <td>Sí</td> </tr> </table> <p>Los cuatro picos están resueltos. Existe un valle entre (101) y (102), en donde la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo es menor que el 50% del punto a la misma distancia interplanar d de DRX en la línea que conecta los máximos para (101) y (102).</p>	Sí	Sí	Sí	Sí	<table border="1"> <tr> <td>No</td> <td>Sí</td> <td>Sí</td> <td>Sí</td> </tr> </table> <p>Sólo se resuelven tres picos. Existe un valle entre (101) y (102), en donde la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo es menor que el 50% del punto en la misma distancia interplanar d de DRX en la línea que conecta los máximos para (101) y (102).</p>	No	Sí	Sí
Sí	Sí	Sí	Sí						
No	Sí	Sí	Sí						
Ti-MCM-22	Precursor (J. Catal., Tabla 1)	Calcinado (US20050158238 Figura 1)							
	<table border="1"> <tr> <td>Sí</td> <td>Sí</td> <td>Sí</td> <td>Sí</td> </tr> </table> <p>Los cuatro picos reportados para Si/Ti = 106.</p>	Sí	Sí	Sí	Sí	<table border="1"> <tr> <td>Si no</td> <td>Sí</td> <td>Sí</td> <td>Sí</td> </tr> </table> <p>Los cuatro picos se resuelven para Si/Ti superior a 70. Sólo tres picos para Si/Ti menos de 70. Existe un valle entre (101) y (102), en donde la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo es menor que el 50% del punto en la misma distancia interplanar d de DRX en la línea que conecta los máximos para (101) y (102).</p>	Si no	Sí	Sí
Sí	Sí	Sí	Sí						
Si no	Sí	Sí	Sí						

Se sabe que la morfología del cristal, el tamaño y la agregación/aglomeración, o la nueva difracción de rayos X pueden afectar al comportamiento del catalizador, especialmente con respecto a la actividad y estabilidad del catalizador.

5 Los compuestos alquilaromáticos etilbenceno y cumeno, por ejemplo, son productos químicos valiosos que se utilizan industrialmente para la producción de monómero de estireno y la coproducción de fenol y acetona, respectivamente. De hecho, una ruta común para la producción de fenol comprende un procedimiento que implica la alquilación de benceno con propileno para producir cumeno, seguido de la oxidación del cumeno al hidroperóxido correspondiente, y después la escisión del hidroperóxido para producir cantidades molares iguales de fenol y acetona. El etilbenceno puede producirse por varios procedimientos químicos diferentes. Un procedimiento que ha alcanzado un grado

10 significativo de éxito comercial es la alquilación en fase de vapor de benceno con etileno en presencia de un catalizador de zeolita ZSM-5 sólido y ácido. Ejemplos de dichos procedimientos de producción de etilbenceno se describen en las Patentes de EE.UU. N° 3.751.504 (Keown), 4.547.605 (Kresge) y 4.016.218 (Haag).

Otro procedimiento que ha logrado un éxito comercial significativo es el procedimiento en fase líquida para producir etilbenceno a partir de benceno y etileno, ya que opera a una temperatura más baja que la contraparte de la fase de

vapor y, por lo tanto, tiende a dar como resultado rendimientos más bajos de los subproductos. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 4.891.458 (Innes) describe la síntesis en fase líquida de etilbenceno con zeolita Beta, mientras que la Patente EE.UU. N° 5.334.795 (Chu) describe el uso de MCM-22 en la síntesis en fase líquida de etilbenceno.

5 El cumeno se ha producido comercialmente durante muchos años mediante la alquilación en fase líquida de benceno con propileno sobre un catalizador de Friedel-Crafts, particularmente ácido fosfórico sólido o cloruro de aluminio. Más recientemente, sin embargo, se ha encontrado que los sistemas catalíticos basados en zeolita son más activos y selectivos para la propilación de benceno a cumeno. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 4.992.606 (Kushnerick) describe el uso de MCM-22 en la alquilación en fase líquida de benceno con propileno.

10 Los procedimientos de alquilación existentes para producir compuestos alquilaromáticos, por ejemplo, etilbenceno y cumeno, producen inherentemente especies polialquiladas así como el producto monoalquilado deseado. Por lo tanto, es normal transalquilar las especies polialquiladas con una alimentación aromática adicional, por ejemplo, benceno, para producir un producto monoalquilado adicional, por ejemplo etilbenceno o cumeno, ya sea reciclando la especie polialquilada al reactor de alquilación o, más frecuentemente, alimentando las especies polialquiladas a un reactor de transalquilación separado. Ejemplos de catalizadores que se han utilizado en la alquilación de especies aromáticas, tales como la alquilación de benceno con etileno o propileno, y en la transalquilación de especies polialquiladas, tales como polietilbencenos y poliisopropilbencenos, se enumeran en la Patente de EE.UU. N° 5.557.024 (Cheng) e incluyen MCM-49, MCM-22, PSH-3, SSZ-25, zeolita X, zeolita Y, zeolita Beta, mordenita desaluminada con ácido y mordenita TEA. La transalquilación sobre una forma de cristal pequeño (<0.5 micras) de mordenita TEA también se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.984.764 (Roth et al).

20 Cuando la etapa de alquilación se realiza en fase líquida, también es deseable realizar la etapa de transalquilación en condiciones de fase líquida. Sin embargo, al operar a temperaturas relativamente bajas, los procedimientos en fase líquida imponen mayores requisitos sobre el catalizador, particularmente en la etapa de transalquilación donde las especies polialquiladas voluminosas deben convertirse en productos monoalquilados adicionales sin producir subproductos no deseados. Esto ha demostrado ser un problema importante en el caso de la producción de cumeno, donde los catalizadores existentes carecen de la actividad deseada o han dado como resultado la producción de cantidades significativas de subproductos tales como etilbenceno y n-propilbenceno.

25 Existe, por lo tanto, la necesidad de un nuevo procedimiento para producir compuestos alquilaromáticos, especialmente compuestos monoalquilaromáticos, con tamiz molecular cristalino.

#### Compendio de esta descripción

30 Esta descripción se refiere a un procedimiento de alquilación para producir compuestos monoalquilaromáticos, utilizando un catalizador que comprende un tamiz molecular EMM-12, en donde el tamiz molecular EMM-12 tiene, en su forma sintetizada y en forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye picos que tienen un máximo de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de  $13,5 \pm 0,25$  Angstroms, un máximo de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de  $12,1$  a  $12,56$  Angstroms ( $\sim 7,3$ - $7,05$  grados  $2-\theta$  Cu  $K\alpha$ ), y dispersiones no discretas entre  $8,66$  y  $12,0$  Angstroms o exhiben un valle entre los picos que tienen un máximo de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de  $10,14$  a  $12,0$  Angstroms ( $8,7$ - $7,35$  grados  $2-\theta$  Cu  $K\alpha$ ) y un máximo de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de  $8,66$  a  $10,13$  Angstroms ( $10,2$ - $8,7$  grados  $2-\theta$ ) pero con la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo que no es menor que el 50% del punto en la misma distancia interplanar  $d$  de DRX en la línea que conecta los máximos en el intervalo de  $10,14$  a  $12,0$  Angstroms ( $8,7$ - $7,35$  grados  $2-\theta$  Cu  $K\alpha$ ) y en el intervalo de  $8,66$  a  $10,13$  Angstroms ( $10,2$ - $8,7$  grados  $2-\theta$  Cu  $K\alpha$ ).

45 En algunas realizaciones, esta descripción se refiere a un procedimiento de alquilación para producir compuestos monoalquilaromáticos utilizando un catalizador que comprende un tamiz molecular EMM-12, en donde el tamiz molecular EMM-12 tiene, en su forma sintetizada y en forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye picos con máximos de distancia interplanar  $d$  a  $13,5 \pm 0,25$ ,  $12,33 \pm 0,23$ , y dispersiones no discretas entre  $8,66$  a  $12,0$  Angstroms o exhiben un valle entre los picos a  $11,05 \pm 0,3$  y  $9,31 \pm 0,3$  Angstroms pero con la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo que no es menor que el 50% del punto en la misma distancia interplanar  $d$  de DRX en la línea que conecta los máximos en el intervalo alrededor de  $11,05 \pm 0,18$  y  $9,31 \pm 0,13$  Angstroms.

En todavía otras realizaciones, los compuestos monoalquilaromáticos comprenden al menos uno de etilbenceno, cumeno y sec-butilbenceno.

50 El procedimiento de esta descripción comprende poner en contacto un agente alquilante con una materia prima que comprende un compuesto aromático alquilable en presencia de un catalizador que comprende EMM-12 en condiciones de alquilación para formar compuestos monoalquilaromáticos.

Y otras facetas de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, figuras y reivindicaciones adjuntas.

#### 55 Breve descripción de la figura

La Figura 1 muestra el patrón de DRX entre 5 y 11 grados  $2-\theta$  del Ejemplo 1.

## Descripción detallada

### Introducción

Cuando se enumeran los límites inferiores numéricos y los límites superiores numéricos, se contemplan los intervalos desde cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior.

- 5 Tal como se usa en esta memoria descriptiva, el término "tipo de estructura" se usa en el sentido descrito en " Atlas of Zeolite Framework Types ", 2001.

Como se usa en el presente documento, el esquema de numeración para los grupos de la tabla periódica se usa como en Chemical and Engineering News, 63 (5), 27 (1985).

### Patrón de difracción de rayos X en polvo

- 10 Las distancias interplanares,  $d$ , se calcularon en unidades Angstrom ( $\text{\AA}$ ), y las intensidades relativas de las líneas,  $I/I_0$ , donde la intensidad de la línea más fuerte sobre el fondo,  $I_0$ , se cuenta como 100, se derivaron con el uso de una rutina de ajuste de perfil (o algoritmo de segunda derivada). Las intensidades están sin corregir por los efectos de Lorentz y polarización. Las intensidades relativas se dan en términos de los símbolos VS = muy fuerte (mayor que 60 a 100), S = fuerte (mayor que 40 a 60), M = medio (mayor que 20 a 40) y W = débil (0 a 20). Debe entenderse que los
- 15 datos de difracción enumerados como líneas simples pueden consistir en múltiples líneas superpuestas que, en ciertas condiciones, tales como las diferencias en los cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Normalmente, los cambios cristalográficos pueden incluir cambios menores en los parámetros de las celdas unidad y/o un cambio en la simetría del cristal, sin un cambio en la estructura. Estos efectos menores, incluidos los cambios en las intensidades relativas, también pueden ocurrir como resultado de las diferencias en el
- 20 contenido de cationes, la composición de la estructura, la naturaleza y el grado de llenado de los poros, y los antecedentes térmicos y/o hidrotérmicos. Otros cambios en los patrones de difracción pueden ser indicativos de importantes diferencias entre los materiales, como es el caso de la comparación de MCM-22 con materiales similares, por ejemplo, MCM-49, MCM-56 y PSH-3.

- 25 Las distancias interplanares,  $d$ , se consideraban anchas si exhibían un ancho de pico de aproximadamente  $1,5^\circ$  o más a media altura determinado como un valor de intensidad del 50% desde el máximo hasta la línea base.

El término "pico distinguible de DRX" como se usa en el presente documento se define como un pico de DRX con un pico máximo claramente definido, que es al menos dos veces el nivel de ruido de fondo promedio.

- 30 El término picos "no discretos" (también picos "no resueltos") en DRX como se usa en el presente documento significa picos que tienen un perfil monótono entre ellos (los puntos sucesivos aumentan constantemente (o permanecen uniformes) o disminuyen (o permanecen uniformes) dentro del ruido).

El término picos "discretos" (también picos "resueltos") en DRX como se usa en el presente documento significa picos de DRX que no son no discretos (no resueltos).

- 35 La Figura 1 muestra gráficamente el patrón DRX entre 5 y 11 grados  $2\theta$  del producto del Ejemplo 1. La intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo entre los máximos de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de 10,14 a 12,0 Angstroms y en el intervalo de 8,66 a 10,13 Angstroms, representados como B, es la distancia entre el punto más bajo (punto a) y el punto (punto b) en la línea de la línea de corrección de fondo en la misma distancia interplanar  $d$  de DRX del punto más bajo (punto a). La distancia entre el punto b y el punto (punto c) en la línea que conecta los máximos de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de 10,14 a 12,0 Angstroms y en el intervalo de 8,66 a 10,13 Angstroms en la misma distancia interplanar  $d$  de DRX del punto más bajo es representado como A.

- 40 Materia de la composición de EMM-12

- La materia de la composición de EMM-12 tiene, en su forma sintetizada y en forma calcinada un patrón de difracción de rayos X que incluye picos que tienen un máximo de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de  $13,5 \pm 0,25$ , un máximo de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de 12,1 a 12,56 Angstroms ( $\sim 7,3\text{-}7,05$  grados  $2\theta$ ), tal como  $12,33 \pm 0,23$ , y dispersiones no discretas entre 8,66 y 12,0 Angstroms o exhiben un valle entre los picos que tiene un máximo de
- 45 distancia interplanar  $d$  en el intervalo de 10,14 a 12,0 Angstroms ( $8,7\text{-}7,35$  grados  $2\theta$ ), tal como, a  $11,05 \pm 0,03$ , y un máximo de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de 8,66 a 10,13 Angstroms ( $10,2\text{-}8,7$  grados  $2\theta$ ) tal como, a  $9,31 \pm 0,3$  Angstroms, con una intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo que no es menor que el 50% del punto en la misma distancia interplanar  $d$  de DRX en la línea que conecta los máximos de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de 10,14 a 12,0 Angstroms ( $8,7\text{-}7,35$  grados  $2\theta$ ) y un máximo de distancia interplanar  $d$  en el intervalo
- 50 de 8,66 a 10,13 Angstroms ( $10,2\text{-}8,7$  grados  $2\theta$ ).

En algunas realizaciones, la materia de la composición de EMM-12 tiene, en forma sintetizada y en forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye picos en los máximos de distancia interplanar  $d$  a  $13,5 \pm 0,25$ ,  $12,33 \pm 0,23$ , y dispersiones no discretas entre 8,85 y 11,05 Angstroms o muestran un valle entre los picos a  $11,05 \pm 0,3$  y  $9,31 \pm 0,3$  Angstroms pero con la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo que no es menor

que el 50% del punto en la misma distancia interplanar  $d$  de DRX en la línea que conecta el máximo a  $11,05 \pm 0,18$  y  $9,31 \pm 0,13$  Angstroms.

- 5 En realizaciones adicionales, la materia de la composición de EMM-12 tiene además, en forma sintetizada y en forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye picos en los máximos de distancia interplanar  $d$  a  $3,57 \pm 0,06$  y  $3,43 \pm 0,06$  Angstroms. En todavía otras realizaciones adicionales, la materia de la composición de EMM-12 tiene además, en forma sintetizada y en forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye un pico en el máximo de distancia interplanar  $d$  a  $6,9 \pm 0,15$  Angstroms. En todavía otras realizaciones adicionales, la materia de la composición de EMM-12 tiene además, en forma sintetizada y en forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye un pico en el máximo de distancia interplanar  $d$  a  $3,96 \pm 0,08$  Angstroms.
- 10 En otras realizaciones, la materia de la composición de EMM-12 tiene, en forma sintetizada y en forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye picos en los máximos de distancia interplanar  $d$  e intensidades relativas a  $13,5 \pm 0,25$  (M-VS),  $12,33 \pm 0,23$  (M-VS), y dispersiones no discretas entre  $8,85$  y  $11,05$  Angstroms (W-S) o muestra un valle entre los picos a  $11,05 \pm 0,18$  (W-S) y  $9,31 \pm 0,13$  (W-S) Angstroms pero con la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo que es menor que el 50% del punto en la misma distancia interplanar  $d$  de DRX en la línea que conecta los máximos a  $11,05 \pm 0,18$  y  $9,31 \pm 0,13$  Angstroms.

Tabla 2

Distancia interplanar $d$ (Å)	Intensidad relativa, $I/I_0 \times 100$
$13,5 \pm 0,25$	M-VS
$12,56 > d > 12,1$	M-VS
$12,0 > d > 10,14$	W-S
$10,13 > d > 8,66$	W-S
$6,9 \pm 0,15$	W-M, ancha
$3,96 \pm 0,08$	W-VS, ancha
$3,57 \pm 0,06$	W-M
$3,43 \pm 0,06$	M-VS

- 20 En otras realizaciones, la composición de la materia de EMM-12 tiene además, en forma sintetizada y en forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye picos en los máximos de distancia interplanar  $d$  a  $3,57 \pm 0,06$  (W-M) y  $3,43 \pm 0,06$  (M-VS) Angstroms. En todavía otras realizaciones adicionales, la materia de composición de EMM-12 tiene además, en forma sintetizada y en forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye un pico en el máximo de distancia interplanar  $d$  a  $6,9 \pm 0,15$  Angstroms (W-M, ancho). En todavía otras realizaciones adicionales, la composición de la materia de EMM-12 tiene además, en forma sintetizada y en forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye un pico en el máximo de distancia interplanar  $d$  a  $3,96 \pm 0,08$  Angstroms (W-VS, ancho).

En algunas realizaciones preferidas, el patrón de difracción de rayos X del tamiz molecular cristalino EMM-12 tiene además picos en los máximos de distancia interplanar  $d$  e intensidades enumeradas en la Tabla 2.

En algunas realizaciones, el patrón de difracción de rayos X del tamiz molecular cristalino EMM-12 de esta descripción incluye además un máximo de distancia interplanar  $d$  a  $28 \pm 2$  Angstroms.

- 30 En algunas realizaciones, el EMM-12 exhibe un número extraordinariamente alto de colidina mayor que  $150 \mu\text{moles/g}$ , preferiblemente mayor que  $200 \mu\text{moles/g}$ , más preferiblemente mayor que  $250 \mu\text{moles/g}$ , aún más preferiblemente mayor que  $300 \mu\text{moles/g}$ , y lo más preferiblemente mayor que  $350 \mu\text{moles/g}$ , en comparación con hasta aproximadamente  $200 \mu\text{moles/g}$  para EMM-10 y  $120 \mu\text{moles/g}$  para MCM-22.

Composición química de EMM-12 sintetizado y EMM-12 calcinado

- 35 El material de tamiz molecular EMM-12 sintetizado de esta descripción puede tener una composición, en términos de razones molares de óxidos:

$YO_2/X_2O_3$  en el intervalo de 10 a infinito o en el intervalo de 10 a 50;

$M/X_2O_3$  en el intervalo de 0,005-0,1; y

$R/X_2O_3$  en el intervalo de 1-4.

- 40 El material de tamiz molecular EMM-12 calcinado de esta descripción se puede preparar calcinando el EMM-12



sintetizado en condiciones de calcinación para eliminar al menos la mayoría de la plantilla orgánica R del EMM-12 sintetizado.

Procedimiento de preparación de EMM-12

5 En algunas realizaciones, esta descripción se refiere a un método para fabricar un tamiz molecular cristalino sintetizado EMM-12, el método que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar una mezcla que comprende una composición de la familia EMM-10-P y una composición ácida, opcionalmente un agente espaciador;
- (b) tratar la mezcla en condiciones de tratamiento para formar un producto que comprende EMM-12 sintetizado; y
- (c) recuperar el tamiz molecular cristalino tratado con ácido.

10 En algunas realizaciones preferidas, el EMM-12 sintetizado está hecho mediante un procedimiento que comprende:

- (1) proporcionar una mezcla que comprende EMM-10-P que tiene Si/Al<sub>2</sub> en el intervalo de 10-infinito, preferiblemente de aproximadamente 10 a 150, y composición ácida que comprende al menos uno de ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico; ácido oxálico, en donde dicho ácido tiene una concentración menor o igual a 10 N, preferiblemente menor que 1 N, opcionalmente un agente espaciador que comprende al menos uno de dimetildietoxi silano, dietildietoxi silano y tetraetil silano (TEOS), preferiblemente TEOS; y
- (2) tratar la mezcla de la etapa (1) en las condiciones de tratamiento, en donde las condiciones de tratamiento comprenden una temperatura en el intervalo de 50-170°C durante un tiempo en el intervalo de 1-24 h, opcionalmente con una velocidad de agitación en el intervalo de 0 -1000 RPM.

20 La mezcla de la etapa (a) comprende una composición de la familia EMM-10-P, una composición ácida y, opcionalmente un agente espaciador, en donde razón en peso del contenido sólido de la composición de la familia EMM-10-P sobre la composición ácida y la razón en peso del agente espaciador sobre el contenido de sólidos de la composición de la familia EMM-10-P se enumeran en la siguiente tabla (Tabla 3). Los intervalos útiles y preferidos de la temperatura de tratamiento y el tiempo de tratamiento se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Intervalo útil	Intervalo preferido	Intervalo más preferido
<u>Contenido sólido (peso)</u> Composición ácida	0,001-1000	0,01-100	0,1-10
<u>Agente espaciador (peso)</u> Contenido sólido (peso)	0-2	0-1	0,01-0,5
Concentración de ácido (N)	0,001-10	0,001-5	0,01-2
Temperatura (°C)	25-250	50-200	90-170
Tiempo (h)	0,01-240	1-48	1-24

25 Las siguientes razones en peso del contenido sólido sobre la composición ácida son límites inferiores útiles: 0,001, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 50, 100 y 500. Las siguientes razones en peso del contenido sólido sobre la composición ácida son límites superiores útiles: 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 50, 100, 500 y 1000. La razón en peso del contenido sólido sobre la composición ácida se encuentra en un intervalo entre cualquiera de los límites inferiores mencionados anteriormente y cualquiera de los límites superiores mencionados anteriormente, siempre que el límite inferior sea inferior o igual al límite superior. La razón en peso del contenido sólido sobre la composición ácida puede estar presente en una cantidad que varía de 0,01 a 100 en una realización, alternativamente de 0,1 a 10, alternativamente de 0,1 a 5.

35 Las siguientes razones son agentes espaciadores inferiores útiles sobre los límites de razón en peso de contenido sólido: 0, 0,001, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1 y 1,5. Las siguientes razones son agentes espaciadores superiores útiles sobre límites de razón en peso de contenido sólido: 0,001, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 1,5 y 2. La razón en peso de agentes espaciadores sobre contenido sólido se encuentra en un intervalo entre cualquiera de los agentes espaciadores inferiores sobre contenido sólido mencionados anteriormente y cualquiera de los agentes espaciadores superiores sobre contenido sólido mencionados anteriormente, siempre que la razón en peso límite del agente espaciador inferior sobre contenido sólido sea menor o igual a la razón en peso límite del agente espaciador superior sobre contenido sólido. El espaciado sobre la razón en peso de contenido sólido puede estar presente en una cantidad que varía de 0

a 2 en una realización, alternativamente 0 a 1, y alternativamente 0,1 a 0,5.

Las siguientes temperaturas (°C) son límites útiles de temperatura de tratamiento inferiores: 25, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 y 200. Las siguientes temperaturas (°C) son útiles límites de temperatura de tratamiento superior: 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, y 250. La temperatura de tratamiento (°C) se encuentra en un intervalo entre cualquiera de los límites de temperatura de tratamiento inferiores mencionados anteriormente y cualquiera de los límites de temperatura de tratamiento superiores mencionados anteriormente, siempre que el límite de temperatura de tratamiento más bajo sea menor que o igual al límite superior de temperatura de tratamiento. La temperatura de tratamiento puede estar presente en una cantidad que varía de 25 °C a 250 °C en una realización, alternativamente de 70 °C a 200 °C, y alternativamente de 90 °C a 170 °C.

Los siguientes tiempos (h) son límites de tiempo inferiores útiles para el tratamiento: 0,01, 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100 y 150. Los siguientes tiempos (h) son límites de tiempo superiores útiles para el tratamiento: 1, 5, 10, 20, 40, 50, 70, 100, 150, 200 y 240. El tiempo (h) para el tratamiento se encuentra en un intervalo entre cualquiera de los límites de tiempo inferiores mencionados anteriormente para el tratamiento y cualquiera de los límites de tiempo superiores mencionados anteriormente para el tratamiento, siempre que el límite de tiempo inferior para el tratamiento sea menor o igual que el límite de tiempo superior para el tratamiento. El tiempo para el tratamiento puede estar presente en una cantidad que varía de 1 a 100 en una realización, alternativamente de 1 a 48, y alternativamente de 1 a 24.

(1) Composición de la familia EMM-10-P

La composición de la familia EMM-10-P como se usa en el presente documento comprende al menos uno de la composición EMM-10-P descrito en la publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0027259A y una composición del tamiz molecular de la familia MCM-22 sintetizado descrito en la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 11/827,953 2008/0045768A.

La composición EMM-10-P se refiere a un tamiz molecular cristalino, designado como EMM-10-P, que tiene, en su forma sintetizada un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de distancia interplanar  $d$  a  $13,18 \pm 0,25$  Angstroms y  $12,33 \pm 0,23$  Angstroms, en donde la intensidad del pico del máximo de distancia interplanar a  $13,18 \pm 0,25$  Angstroms es al menos tan grande como el 90% de la intensidad del pico del máximo de distancia interplanar  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  Angstroms. Además, el patrón de difracción de rayos X del tamiz molecular EMM-10-P además incluye dos picos distinguibles DRX con máximos de distancia interplanar  $d$  a  $11,06 \pm 0,18$  y  $9,25 \pm 0,13$  Angstroms, en donde el máximo de distancia interplanar  $d$  a  $11,06 \pm 0,18$  Angstroms es al menos tan grande como la intensidad del pico del máximo de distancia interplanar  $d$  a  $9,25 \pm 0,13$  Angstroms. Adicionalmente, los picos con máximos de distancia interplanar  $d$  de  $11,06 \pm 0,18$  y  $9,25 \pm 0,13$  Angstroms pueden ser picos no discretos.

Además el EMM-10-P se refiere a un tamiz molecular de la familia MCM-22 cristalino que tiene un área superficial total de más de  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , medido por el método  $\text{N}_2$  BET, y preferiblemente tiene una razón de área superficial externa sobre al área superficial total menor que 0,15 después de la conversión a la forma H por intercambio con nitrato de amonio y calcinación, en donde el área superficial externa se determina a partir de un gráfico-t del  $\text{N}_2$  BET.

Adicionalmente, el EMM-10-P se refiere a un tamiz molecular cristalino de la familia MCM-22 que tiene una morfología de hábito tabular, en donde al menos el 50% en peso del tamiz molecular cristalino tiene un diámetro de cristal mejor que  $1 \mu\text{m}$  según lo medido por el SEM, preferiblemente mejor que  $2 \mu\text{m}$  según lo medido por el SEM, preferiblemente al menos el 50% en peso del tamiz molecular cristalino tiene un grosor de cristal de aproximadamente  $0,025 \mu\text{m}$  según lo medido por el SEM.

La publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0045768A describe un nuevo tamiz molecular de la familia MCM-22 cristalino que tiene, en su forma sintetizada un patrón de difracción de rayos X que incluye un pico con un máximo de distancia interplanar  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  Angstroms, un pico distinguible con un máximo de distancia interplanar  $d$  entre 12,57 a 14,17 Angstroms y un pico no discreto a un máximo de distancia interplanar entre 8,8 a 11 Angstroms, en donde la intensidad del pico del máximo de distancia interplanar  $d$  entre 12,57 y 14,17 Angstroms es menor que el 90% de la intensidad del pico del máximo de distancia interplanar  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  Angstroms.

El EMM-10-P como se describe en la publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0045768A, se puede hacer por cristalización de una mezcla que tiene una composición en la razón molar enumerada en la Tabla 4.

Tabla 4

Reactivos	Útil	Preferido
$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$	10 hasta infinito	15-55
$\text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2$	1 a 10000	5-35
$\text{OH}/\text{YO}_2^*$	0,001-0,39	0,1-0,35
$\text{OH}/\text{YO}_2^{**}$	0,001-0,59	0,1-05

Reactivos	Útil	Preferido
M/YO <sub>2</sub>	0,001-2	0,1-1
R/YO <sub>2</sub>	0,001-2	0,01-0,5
Semilla***	0-25% en peso	1-5% en peso
R	Sal(es) Me <sub>6</sub> -diquat-5	Sal(es) Me <sub>6</sub> -diquat-5

Después de la cristalización, el producto MCM-22-P tiene una composición en la razón molar enumerada en la Tabla 5.

Tabla 5

Reactivos	Útil	Preferido
YO <sub>2</sub> /X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 hasta infinito	
M/X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005-0,1	
R/X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-4	
R	Sal(es) Me <sub>6</sub> -diquat-5	Sal(es) Me <sub>6</sub> -diquat-5

- 5 La publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0045768A describe un nuevo tamiz molecular de la familia MCM-22 cristalino. La composición sintetizada descrita en la publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0045768A es un nuevo tamiz molecular de la familia MCM-22 cristalino que tiene, en su forma sintetizada, un patrón de difracción de rayos X que incluye un pico con un máximo de distancia interplanar  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  Angstroms, un pico distinguible con un máximo de distancia interplanar  $d$  entre 12,57 y 14,17 Angstroms y un pico no discreto a un máximo de distancia interplanar  $d$  entre 8,8 y 11 Angstroms, en donde la intensidad del pico del máximo de distancia interplanar entre 12,57 y 14,17 Angstroms es menor que el 90% de la intensidad del pico del máximo de distancia interplanar a  $12,33 \pm 0,23$  Angstroms. La composición sintetizada de la publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0045768A puede comprender además picos de DRX con máximos de distancia interplanar  $d$  a  $3,57 \pm 0,06$  y  $3,43 \pm 0,06$  Angstroms y/o un máximo de distancia interplanar  $d$  a  $28 \pm 1$  Angstroms.
- 10
- 15 Además, el patrón de difracción de rayos X de la composición sintetizada de la publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0045768A incluye valores e intensidades relativas sustancialmente como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6

Distancia interplanar $d$ (Å)	Intensidad relativa, $I/I_0 \times 100$
$14,17 > d > 12,57$	M-VS
$12,33 \pm 0,23$	M-VS
11,1 a 8,8	W-S
$4,41 \pm 0,1$	W-M, ancha
$3,96 \pm 0,08$	W-VS, ancha
$3,57 \pm 0,06$	W-M
$3,43 \pm 0,06$	M-VS

- 20 El contenido sólido de la composición de la familia EMM-10-P usada en la razón en peso del contenido sólido de la composición de la familia EMM-10-P sobre la composición ácida y la razón en peso del agente espaciador sobre el contenido sólido de la composición de la familia EMM-P se calcula por el peso total del óxido elemento tetravalente y del óxido elemento trivalente en una composición de la familia EMM-10-P.

(2) Composiciones ácidas

La composición ácida útil para esta descripción comprende un soluto ácido y un disolvente. El soluto ácido comprende al menos uno de ácido inorgánico, tal como ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, y ácido orgánico, como ácido oxálico y ácido acético, o cualquier combinación de ácido inorgánico y ácido orgánico. Preferiblemente, el soluto ácido es ácido nítrico. El disolvente comprende al menos uno de agua, metanol, etanol, acetona y dimetilsulfóxido (DMSO).

La concentración de ácido de la composición ácida está en el intervalo de 0,001 a 10. Las siguientes concentraciones de ácido son límites inferiores útiles: 0,001, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9. Las siguientes concentraciones de ácido son límites superiores útiles: 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10. La concentración de ácido se encuentra en un intervalo entre cualquiera de los límites inferiores mencionados anteriormente y cualquiera de los límites superiores mencionados anteriormente, siempre que el límite inferior sea inferior o igual al límite superior. La concentración de ácido puede estar presente en una cantidad que varía de 0,001 a 5 en una realización, alternativamente de 0,01 a 4, y alternativamente de 0,1 a 2.

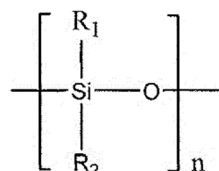
El peso de la composición ácida como se usa en la razón en peso del contenido de sólidos sobre la composición ácida se calcula en base al peso total de soluto ácido y disolvente.

(3) Agente espaciador opcional

Opcionalmente, la etapa de tratamiento ácido también comprende un agente espaciador. El agente espaciador útil es cualquier agente capaz de proporcionar un resto de silicio que pueda estabilizar el precursor en forma expandida (es decir, que tiene el pico distinto (002) a  $13,5 \pm 0,25$  en formas tanto sintetizadas como calcinadas).

Ejemplos de compuestos para el espaciado incluyen compuestos orgánicos de un elemento tetravalente, un elemento trivalente y/o compuestos pentavalentes, tales como, un compuesto de organosilicio, un compuesto de organogermanio, compuestos de organotitanio, compuestos de organoboro, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de organofósforo. Los compuestos de silicio organosilícico pueden comprender un polisiloxano que incluye siliconas, un siloxano y un silano que incluye disilanos y alcoxisilanos.

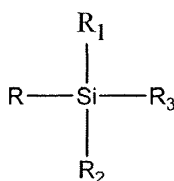
Los compuestos de silicona que se pueden usar en la presente invención incluyen los siguientes:



en donde  $R_1$  es hidrógeno, flúor, hidroxilo, alquilo, aralquilo, alcarilo o fluoroalquilo. Los sustituyentes hidrocarbonados generalmente contienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y preferiblemente son grupos metilo o etilo.  $R_2$  se selecciona del mismo grupo que  $R_1$ , y  $n$  es un número entero de al menos 2 y generalmente en el intervalo de 2 a aproximadamente 1000. El peso molecular del compuesto de silicona empleado está generalmente entre aproximadamente 80 a aproximadamente 20000 y preferiblemente aproximadamente 150 a aproximadamente 10000. Los compuestos de silicona representativos incluyen dimetilsilicona, dietilsilicona, fenilmetilsilicona, metilhidrogensilicona, etilhidrogensilicona, fenilhidrogensilicona, fluoropropilsilicona, etiltrifluoropropilsilicona, tetraclorofenil metil metiletilsilicona, feniletilsilicona, difenilsilicona, metiltrisilicona, tetraclorofeniletilsilicona, metilvinilsilicona y etilvinilsilicona. El compuesto de silicona no tiene que ser lineal sino que puede ser cíclico como por ejemplo hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, hexafenil ciclotrisiloxano y octafenilciclotetrasiloxano. También se pueden usar mezclas de estos compuestos, así como siliconas con otros grupos funcionales.

Los siloxanos y polisiloxanos útiles incluyen, como ejemplo no limitante, hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametil ciclopentasiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, hexaetilciclotrisiloxano, octaetil ciclotetrasiloxano, hexafenilciclotrisiloxano y octafenilciclotetrasiloxano.

Los silanos, disilanos o alcoxisilanos útiles incluyen silanos orgánicos sustituidos que tienen la fórmula general:



en donde  $R$  es un grupo reactivo tal como hidrógeno, alcoxi, halógeno, carboxi, amino, acetamida, trialquilsiloxi,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  puede ser lo mismo que  $R$  o puede ser un radical orgánico que puede incluir alquilo de 1 a aproximadamente

40 átomos de carbono, ácido alquil o arilcarboxílico en donde la porción orgánica del alquilo contiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono y el grupo arilo contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 24 carbonos que pueden estar sustituidos adicionalmente, grupos alquilarilo y arilalquilo que contienen de aproximadamente 7 a aproximadamente 30 átomos de carbono. Preferiblemente, el grupo alquilo para un alquil silano tiene entre aproximadamente 1 y aproximadamente 4 átomos de carbono en longitud de cadena. También se pueden usar mezclas.

Los silanos o disilanos incluyen, como ejemplos no limitantes, dimetilfenilsilano, feniltrimetilsilano, trietilsilano y hexametildisilano. Los alcoxisilanos útiles son aquellos con al menos un enlace de silicio-hidrógeno.

#### Procedimiento de alquilación

El término "aromático" en referencia a los compuestos aromáticos alquilables que pueden ser útiles como materia prima en el presente documento debe entenderse de acuerdo con su alcance reconocido en la técnica. Esto incluye compuestos mono y polinucleares sustituidos con alquilo y sin sustituir. Los compuestos de un carácter aromático que poseen un heteroátomo también pueden ser útiles siempre que se mantenga una actividad catalítica suficiente en las condiciones de reacción seleccionadas.

Los compuestos aromáticos sustituidos que pueden alquilarse en el presente documento deben poseer al menos un átomo de hidrógeno unido directamente al núcleo aromático. Los anillos aromáticos pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo, arilo, alcarilo, alcoxi, ariloxi, cicloalquilo, haluro y/u otros que no interfieran con la reacción de alquilación.

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

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

Los compuestos aromáticos sustituidos con alquilo adecuados incluyen tolueno, xileno, isopropilbenceno, n-propilbenceno, alfa-metilnaftaleno, etilbenceno, mesitileno, dureno, cimeno, butilbenceno, pseudocumeno, o-dietilbenceno, m-dietilbenceno, p-dietilbenceno, isoamilbenceno, isohexilbenceno, pentaetilbenceno, pentametilbenceno; 1,2,3,4-tetraetilbenceno; 1,2,3,5-tetrametilbenceno; 1,2,4-trietilbenceno; 1,2,3-trimetilbenceno, m-butiltolueno; p-butiltolueno; 3,5-dietiltolueno; o-etiltolueno; p-etiltolueno; m-propiltolueno; 4-etil-m-xileno; dimetilnaftaleno; etilnaftaleno; 2,3-dimetilantreno; 9-etilantraceno; 2-metilantraceno; o-metilantraceno; 9,10-dimetilfenantreno; y 3-metil-fenantreno. Los compuestos alquilaromáticos de peso molecular más alto también pueden usarse como materiales de partida e incluyen compuestos orgánicos aromáticos, tales como los producidos por la alquilación de compuestos orgánicos aromáticos con oligómeros de olefinas. Dichos productos se denominan frecuentemente en la técnica como alquilatos e incluyen hexilbenceno, nonilbenceno, dodecilbenceno, pentadecilbenceno, hexiltolueno, noniltolueno, dodeciltolueno, pentadeciltolueno, etc. Muy a menudo se obtiene alquilato en una fracción en ebullición en la que el grupo alquilo enlazado al núcleo aromático varía en tamaño desde aproximadamente C<sub>6</sub> a aproximadamente C<sub>12</sub>. Cuando cumeno o etilbenceno es el producto deseado, el procedimiento actual produce subproductos aceptablemente pequeños, tales como n-propilbenceno y xilenos respectivamente. Estos subproductos hechos en tales casos pueden ser menores que aproximadamente 100 wppm.

El reformado que contiene una mezcla de benceno, tolueno y/o xileno constituye un alimento particularmente útil para el procedimiento de alquilación de esta descripción.

Los agentes alquilantes que pueden ser útiles en el procedimiento de esta descripción incluyen generalmente cualquier compuesto orgánico alifático o aromático que tiene uno o más grupos alifáticos alquilantes disponibles capaces de reaccionar con el compuesto aromático alquilable, preferiblemente con el grupo alquilante que posee de 1 a 5 átomos de carbono. Ejemplos de agentes alquilantes adecuados son olefinas tales como etileno, propileno, los butenos tales como, por ejemplo, 1-buteno, 2-buteno o isobutileno, y los pentenos; alcoholes (incluidos monoalcoholes, dialcoholes, trialcoholes, etc.) tales como metanol, etanol, los propanoles, los butanoles y los pentanoles; aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído y n-valeraldehído; y haluros de alquilo tales como cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruros de propilo, cloruros de butilo y cloruros de pentilo, compuestos alquilaromáticos, tales como trimetilbencenos, di-etilbencenos y así sucesivamente. Las mezclas de estos compuestos también pueden ser útiles, tales como, por ejemplo, mezclas de propileno y propanol.

Las mezclas de olefinas ligeras son útiles como agentes alquilantes en el procedimiento de alquilación de esta descripción. Por consiguiente, mezclas de etileno, propileno, butenos y/o pentenos que son constituyentes principales de una variedad de corrientes de refinería, por ejemplo, gas combustible, gas de escape de la planta de gas que contiene etileno, propileno, etc., gas de escape de craqueo de nafta que contiene olefinas ligeras, las corrientes de propano/propileno FCC de refinería, etc., son agentes alquilantes útiles. Por ejemplo, una corriente de olefina ligera FCC típica posee la siguiente composición:

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

Los productos de reacción que se pueden obtener a partir del procedimiento de la presente descripción incluyen etilbenceno de la reacción de benceno con etileno, cumeno de la reacción de benceno con propileno, etiltolueno de la reacción de tolueno con etileno, cumenos de la reacción de tolueno con propileno, y sec-butilbenceno de la reacción de benceno y n-butenos. Los mecanismos de procedimiento particularmente preferidos de la descripción se refieren a la producción de cumeno por la alquilación de benceno con propileno y la producción de etilbenceno por la alquilación de benceno con etileno.

Los reactivos pueden estar parcial o completamente en la fase líquida y pueden estar limpios, es decir, sin mezcla o dilución intencional con otro material, o pueden ponerse en contacto con la composición del catalizador con la ayuda de gases portadores o diluyentes tales como, por ejemplo, hidrógeno, metano y/o nitrógeno.

El procedimiento de alquilación de esta descripción se puede llevar a cabo de modo que los reactivos orgánicos, es decir, el compuesto aromático alquilable y el agente alquilante, se pongan en contacto con el catalizador requerido en una zona de reacción adecuada en condiciones de alquilación efectivas. Dichas condiciones incluyen una temperatura de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 500 °C, preferiblemente de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 260 °C, una presión de aproximadamente 20 a aproximadamente 25000 kPa-a, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 5500 kPa -a, una razón molar de compuesto aromático alquilable a agente alquilante de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 50:1, preferiblemente de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 10:1, y una velocidad espacial horaria másica de alimentación (WHSV, por sus siglas en inglés) basada en el agente alquilante de aproximadamente 0,1 a 500 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 h<sup>-1</sup>.

Cuando el benceno se alquila con etileno para producir etilbenceno, la reacción de alquilación se lleva a cabo preferiblemente en la fase líquida en condiciones que incluyen una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 300 °C, más preferiblemente de aproximadamente 170 °C a aproximadamente 260 °C; una presión de hasta aproximadamente 20400 kPa-a, más preferiblemente de aproximadamente 2000 kPa-a a aproximadamente 5500 kPa-a; una velocidad espacial horaria másica (WHSV) basada en el agente alquilante de etileno de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 h<sup>-1</sup>, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6 h<sup>-1</sup>; y una razón de benceno a etileno en la zona de reacción de alquilación de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 100:1 molar, preferiblemente de 0,5:1 a 50:1 molar, más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1 molar, lo más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 molar.

Cuando el benceno se alquila con propileno para producir cumeno, la reacción también puede tener lugar en condiciones de fase líquida que incluyen una temperatura de hasta aproximadamente 250 °C, preferiblemente hasta aproximadamente 150 °C, por ejemplo, de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 125 °C; una presión de aproximadamente 25000 kPa-a o menos, por ejemplo, de aproximadamente 100 a aproximadamente 3000 kPa-a; una velocidad espacial horaria másica (WHSV) basada en un agente alquilante de propileno de aproximadamente 0,1 h<sup>-1</sup> a aproximadamente 250 h<sup>-1</sup>, preferiblemente desde aproximadamente 1 h<sup>-1</sup> a aproximadamente 50 h<sup>-1</sup>; y una razón de benceno a propileno en la zona de reacción de alquilación de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 100:1 molar, preferiblemente de 0,5:1 a 50:1 molar, más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1 molar, lo más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 molar.

Cuando el benceno se alquila con un buteno para producir sec-butilbenceno, la reacción también puede tener lugar en condiciones de fase líquida que incluyen una temperatura de hasta aproximadamente 250 °C, preferiblemente hasta aproximadamente 150 °C, por ejemplo, de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 125 °C; una presión de aproximadamente 25000 kPa-a o menos, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 3000 kPa-a; una velocidad espacial horaria másica (WHSV) basada en el agente alquilante de buteno de aproximadamente 0,1 h<sup>-1</sup> a aproximadamente 250 h<sup>-1</sup>, preferiblemente desde aproximadamente 1 h<sup>-1</sup> a aproximadamente 50 h<sup>-1</sup>; y una razón de benceno a buteno en la zona de reacción de alquilación de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 100:1 molar, preferiblemente de 0,5:1 a 50:1 molar, más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1 molar, lo más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 molar.

- Un resumen de los tamices moleculares y/o zeolitas, en términos de producción, modificación y caracterización de los tamices moleculares, se describe en el libro "Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification"; (R. Szostak, Blackie Academic & Professional, Londres, 1998, Segunda Edición). Además de tamices moleculares, se han utilizado materiales amorfos, principalmente sílice, silicato de aluminio y óxido de aluminio, como adsorbentes y soportes catalíticos. Se han utilizado y se están utilizando varias técnicas de conformación conocidas desde hace tiempo, como el secado por pulverización, el frizado, la granulación y la extrusión, para producir macroestructuras en forma de, por ejemplo, partículas esféricas, material extruido, aglomerados y comprimidos de microporos y otros tipos de materiales porosos para uso en catálisis, adsorción e intercambio iónico. Un resumen de estas técnicas se describe en "Catalyst Manufacture," A. B. Stiles y T. A. Koch, Marcel Dekker, Nueva York, 1995.
- En la medida deseada, los cationes metálicos originales del material sintetizado pueden reemplazarse de acuerdo con técnicas bien conocidas en la técnica, al menos en parte, por intercambio iónico con otros cationes. Los cationes de reemplazo preferidos incluyen iones metálicos, iones de hidrógeno, precursores de hidrógeno, por ejemplo, amonio, iones y mezclas de los mismos. Los cationes particularmente preferidos son aquellos que adaptan la actividad catalítica para ciertas reacciones de conversión de hidrocarburos. Estos incluyen hidrógeno, metales de tierras raras y metales de los Grupos 1-17, preferiblemente los Grupos 2-12 de la Tabla Periódica de los Elementos.
- El tamiz molecular cristalino EMM-12 de esta descripción debe estar generalmente deshidratado, al menos parcialmente. Esto se puede hacer calentando a una temperatura en el intervalo de, por ejemplo, 200 °C a 595 °C en una atmósfera tal como aire o nitrógeno, y a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas, por ejemplo, entre 30 minutos y 48 horas. El grado de deshidratación se mide por el porcentaje de pérdida de peso en relación con la pérdida de peso total de una muestra de tamiz molecular a 595 °C en atmósfera de nitrógeno seco (menos de 0,001 kPa de presión parcial de vapor de agua) durante 48 horas. La deshidratación también se puede realizar a temperatura ambiente (~25 °C) simplemente colocando el silicato a vacío, pero se requiere un tiempo más largo para obtener una cantidad suficiente de deshidratación.
- El tamiz molecular cristalino EMM-12 de esta descripción especialmente en sus formas de metal, hidrógeno y amonio, se puede convertir de manera beneficiosa en otra forma mediante tratamiento térmico. Este tratamiento térmico generalmente se realiza calentando una de estas formas a una temperatura de al menos 370 °C durante al menos un minuto y generalmente no más de 1000 horas. Mientras que la presión subatmosférica se puede emplear para el tratamiento térmico, la presión atmosférica se requiere por razones de conveniencia. El tratamiento térmico se puede realizar a una temperatura de hasta aproximadamente 925 °C. El producto tratado térmicamente es particularmente útil en la catálisis de ciertas reacciones de conversión de hidrocarburos. El producto tratado térmicamente, especialmente en sus formas de metal, hidrógeno y amonio, es particularmente útil en la catálisis de ciertas reacciones de conversión orgánicas, por ejemplo, de hidrocarburos. Ejemplos no limitantes de tales reacciones incluyen los descritos las Patentes de EE.UU. N° 4.954.325; 4.973.784; 4.992.611; 4.956.514; 4.962.250; 4.982.033; 4.962.257; 4.962.256; 4.992.606; 4.954.663; 4.992.615; 4.983.276; 4.982.040; 4.962.239; 4.968.402; 5.000.839; 5.001.296; 4.986.894; 5.001.295; 5.001.283; 5.012.033; 5.019.670; 5.019.665; 5.019.664; y 5.013.422.
- El tamiz molecular cristalino EMM-12 de esta descripción puede moldearse en una amplia variedad de tamaños de partículas. En términos generales, las partículas pueden estar en forma de un polvo, un gránulo o un producto moldeado, tal como un material extruido. En los casos donde el catalizador se moldea, como por ejemplo por extrusión, los cristales pueden extraerse antes del secado o secarse parcialmente y después extraerse.
- Se desea incorporar el tamiz molecular EMM-12 con otro material resistente a las temperaturas y otras condiciones empleadas en los procedimientos de alquilación. Dichos materiales incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas sintéticas o naturales, así como materiales inorgánicos tales como arcillas, sílice y/u óxidos metálicos tales como alúmina. Los últimos pueden ser naturales o en forma de precipitados gelatinosos o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. El uso de un material junto con el tamiz molecular EMM-12, es decir, combinado con el mismo o presente durante la síntesis del tamiz molecular EMM-12, que está activo, tiende a cambiar la conversión y/o selectividad del catalizador. Los materiales inactivos sirven adecuadamente como diluyentes para controlar la cantidad de conversión en un procedimiento dado para que los productos puedan obtenerse de manera económica y ordenada sin emplear otros medios para controlar la velocidad de reacción. Estos materiales pueden incorporarse en arcillas naturales, por ejemplo, bentonita y caolín, para mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador en condiciones comerciales de operación. Los materiales, es decir, arcillas, óxidos, etc., funcionan como aglutinantes para el catalizador. Se requiere proporcionar un catalizador que tenga una buena resistencia al aplastamiento porque en uso comercial se requiere evitar que el catalizador se descomponga en materiales similares al polvo. Estos aglutinantes de arcilla se han empleado normalmente solo con el propósito de mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador.
- Las arcillas naturales que se pueden componer con el tamiz molecular EMM-12 incluyen la familia de montmorillonita y caolín, cuyas familias incluyen las subbentonitas, y las caolinas comúnmente conocidas como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras en las que el principal constituyente mineral es halloysita, caolinita, dickita, narcita o anauxita. Dichas arcillas se pueden usar en estado bruto tal como se extrajeron originalmente o se sometieron inicialmente a calcinación, tratamiento o modificación química. Los aglutinantes útiles para la composición con el presente cristal también incluyen óxidos inorgánicos, notablemente alúmina.

Además de los materiales anteriores, el tamiz molecular EMM-12 se puede componer con un material de matriz porosa tal como sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-zirconio, sílice-torio, sílice-berilio, sílice-titanio así como composiciones ternarias tales como sílice-alúmina-torio, sílice-alúmina-zirconio sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-zirconio.

5 Las proporciones relativas del tamiz molecular cristalino EMM-12 finamente dividido y la matriz de óxido inorgánico varían ampliamente, con el contenido de cristales que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 99 por ciento en peso y más generalmente, particularmente cuando el compuesto se prepara en forma de perlas, en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso del compuesto.

Los siguientes ejemplos reflejan realizaciones de la invención y de ninguna manera pretenden limitar el alcance de la invención.

## 10 Experimentos

Difracción de rayos X en polvo

Los datos de rayos X en polvo se obtuvieron en un instrumento Bruker D4 en geometría Bragg-Brentano con radiación Cu K $\alpha$  monocromática. El patrón utilizado para la caracterización estructural comprende de 1,2 a 80° en 2 $\theta$ . Las intensidades para el refinamiento de Rietveld se extrajeron de las exploraciones continuas.

## 15 Áreas superficiales

20 El área superficial total de un tamiz molecular puede medirse mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando la adsorción-desorción de nitrógeno (temperatura del nitrógeno líquido, -196 °C (77 K)). La superficie interna puede calcularse utilizando gráfico-t de la medición de Brunauer-Emmett-Teller (BET). El área superficial externa se calcula restando el área superficial interna del área superficial total medida por la medición de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Medición del número de colidina

25 El número de colidina de un tamiz molecular puede medirse por TGA. Una muestra se seca a 200 °C hasta peso constante (cambio de peso inferior a  $\pm$  1% durante el período de 1 hora). Después se mide el peso de la muestra seca, el sorbato. El sorbente, 2,4,6-colidina, se administra mediante un rociador mantenido a 400 Pa (3 Torr) de presión parcial de colidina y se transporta sobre la muestra mediante nitrógeno que pasa a 200 mL/min durante 60 min. El número de colidina se expresa como micromoles de adsorbido por gramo de sorbato.

Ejemplo 1: Preparación de EMM-12

30 Una muestra de EMM-10-P (1,5 g) hecha según el Ejemplo 1 de la publicación de Solicitud de Patente N° 2008/0027259A se añadió a la mezcla de 30 g de ácido nítrico 1 M y 0,3 g de dietoxidimetilsilano. La reacción se llevó a cabo en un reactor de teflón sellado en una bomba Parr™ en el horno a 170 °C durante 24 h. El producto sólido de EMM-12 se aisló por filtración, se lavó y se secó a 120 °C.

35 El patrón de DRX del producto sólido de EMM-12 se caracteriza por comprender un doblete entre 12,45 y 13,60 Angstroms, correspondiente a 6,5-7,1°2 $\theta$  (Cu K $\alpha$ ) y dispersiones no discretas entre 8,85 y 11,05 Angstroms, la región 8-10°2 $\theta$  (Cu K $\alpha$ ) o exhibir un valle entre los picos a 11,05  $\pm$  0,18 y 9,31  $\pm$  0,13 Angstroms pero con la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo que no es menor que el 50% del punto a la misma distancia interplanar d de DRX en la línea que conecta los máximos alrededor de 11,05  $\pm$  0,18 y 9,31  $\pm$  0,13.

El producto calcinado de EMM-12 tiene una elevada área superficial de 523 m<sup>2</sup>/g y una extraordinaria mejora de la adsorción de colidina de 321  $\mu$ moles/g.

Benceno

40 El benceno se obtuvo de una fuente comercial. El benceno se pasó a través de un recipiente de pretratamiento que contiene partes iguales (en volumen) de tamiz molecular 13X, tamiz molecular 4A, Engelhard F-24 Clay y Selexsorb CD (en orden de entrada a salida), y después a través de un recipiente de pretratamiento que contiene el catalizador MCM 22. Todos los materiales de pretratamiento de la alimentación se secaron en un horno a 260 °C durante 12 horas antes de usarse.

## 45 Propileno

El propileno se obtuvo de una fuente comercial de gases especiales y fue de calidad polimérica.

Etileno

El etileno se obtuvo de una fuente comercial de gases especiales y fue de calidad polimérica.



### Nitrógeno

El nitrógeno fue de grado de pureza ultra alta y se obtuvo de una fuente comercial de gases especiales.

### Ejemplo 2

5 Se preparó un EMM-12 calcinado de 65% en peso del Ejemplo 1 y un catalizador de alúmina de 35% en peso. Este catalizador se probó para determinar la alquilación de benceno con propileno para formar cumeno.

### Pretratamiento de la alimentación

10 El experimento se realizó en un reactor tubular de OD de 9,5 mm (3/8") de lecho fijo en una configuración de flujo descendente con un termopar interno de 3,2 mm (1/8"). El horno del reactor se controló en modo isotérmico. Se cargaron dos gramos de catalizador dimensionado a una malla 14/20 en el reactor de 9,5 mm (3/8"). El experimento se realizó con un catalizador cargado en el reactor de 9,5 mm (3/8"). El lecho del catalizador se centró axialmente en la zona del horno central. El catalizador se empaquetó con arena inerte para llenar los espacios vacíos intersticiales. Las condiciones de reacción fueron 130 °C, 2169 kPa y la razón molar de benceno/propileno fue de 3/1. La velocidad espacial horaria másica fue de 1 h<sup>-1</sup> sobre una base de propileno.

15 En el arranque del reactor, el reactor se llevó a una presión de reacción de 2169 kPa-a con el nitrógeno de pureza ultra alta y se calentó a una temperatura de reacción de 150 °C antes de introducir la alimentación de benceno durante 24 horas. Se dejó equilibrar el catalizador durante 1 día antes de introducir el propileno para lograr un estado estable antes de que se recogieran los datos. El reactor se enfrió a 130 °C bajo un flujo de benceno y después se introdujo propileno. Los productos fueron recolectados y analizados durante 13 días en línea. Los resultados muestran que las razones molares de diisopropilbenceno (DIPB) sobre cumeno (isopropilbenceno, IPB) de los productos están en el intervalo de 10% a 14%.

### Ejemplo 3

Se usó un gramo de aglomerado de EMM-12 de 65% en peso y alúmina Versal 300 de 35% en peso de (disponible comercialmente en UOP) para la alquilación de benceno con etileno para formar etilbenceno. El catalizador se calcinó durante 2 horas a 538 °C.

25 La alquilación del benceno con etileno se realizó cargando un peso fijo de catalizador en un reactor autoclave Parr bien mezclado junto con una mezcla que comprende benceno y etileno (razón benceno/etileno de 3,5 molar). La reacción se llevó a cabo a 220 °C y 3893 KPa-a (550 psig) durante 4 horas. Se extrajo una pequeña muestra del producto a intervalos regulares y se analizó mediante cromatografía de gases. El rendimiento del catalizador se evaluó mediante una constante de velocidad de actividad cinética y una razón en peso de dietilbenceno/etilbenceno después de 4 horas. El catalizador EMM-12 tiene una actividad de 2 (h.gmol/cc)<sup>-1</sup> y una selectividad de 5,3 medida por la razón en peso de dietilbenceno/etilbenceno.

30

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar un compuesto monoalquilaromático, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto una materia prima que comprende un compuesto aromático alquilable y un agente alquilante en condiciones de reacción de alquilación con un catalizador que comprende un tamiz molecular EMM-12, en donde el tamiz molecular tiene, en su forma sintetizada y en forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye picos que tienen un máximo de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de  $13,5 \pm 0,25$  Angstroms, y un máximo de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de  $12,1$  a  $12,56$  Angstroms, y dispersiones no discretas entre  $8,66$  y  $12,0$  Angstroms o exhiben un valle entre los picos que tienen un máximo de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de  $10,14$  a  $12,0$  Angstroms y un máximo de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de  $8,66$  a  $10,13$  Angstroms con la intensidad medida corregida para el fondo en el punto más bajo de dicho valle que no es menor que el 50% del punto de intensidad en la misma distancia interplanar  $d$  de DRX en la línea que conecta los máximos de distancia interplanar  $d$  en el intervalo de  $10,14$  a  $12,0$  y en el intervalo de  $8,66$  a  $10,13$  Angstroms.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dichas condiciones de reacción de alquilación incluyen una temperatura de  $0$  °C a  $500$  °C, una presión de  $20$  a  $25000$  kPa-a, una razón molar de compuesto aromático alquilable a agente alquilante de  $0,1:1$  a  $50:1$ , y una velocidad espacial horaria másica de alimentación (WHSV) basada en el agente alquilante de  $0,1$  a  $500$  h<sup>-1</sup>.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde dicho tamiz molecular tiene además en su forma sintetizada y en forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye picos a  $6,9 \pm 0,15$ ,  $3,57 \pm 0,07$  y  $3,42 \pm 0,07$  Angstroms.
4. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2 o 3, en donde dicho tamiz molecular tiene una composición que implica la relación molar:
- $$X_2O_3:(n)YO_2,$$
- en donde X es un elemento trivalente que comprende al menos uno de aluminio, boro, hierro y galio,  
Y es un elemento tetravalente que comprende al menos uno de silicio y germanio, y n es al menos 10.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en donde dicho tamiz molecular, en su forma sintetizada, tiene una fórmula, sobre una base anhidra y en términos de moles de óxidos por n moles de YO<sub>2</sub>, como sigue:
- $$(0,005-1)M_2O:(1-4)R:X_2O_3:nYO_2$$
- en donde M es un metal alcalino o alcalinotérreo y R es una resto orgánico.
6. El procedimiento de la reivindicación 4 o 5, en donde dicho n es desde 10 a 150.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en donde X es aluminio e Y es silicio.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho tamiz molecular tiene una capacidad de adsorción de colidina de al menos 150 μmoles/g.
9. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dicho compuesto aromático alquilable se selecciona del grupo que consiste en benceno, naftaleno, antraceno, naftaceno, perileno, coroneno, fenantreno y mezclas de los mismos.
10. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dicho compuesto aromático alquilable comprende al menos uno de benceno y naftaleno.
11. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dicho agente alquilante se selecciona del grupo que consiste en olefinas, alcoholes, aldehídos, haluros de alquilo y mezclas de los mismos.
12. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dicho agente alquilante comprende al menos uno de etileno, propileno y butenos.
13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde dicho compuesto aromático alquilable comprende benceno, dicho agente alquilante comprende etileno, dicho compuesto monoalquilaromático comprende etilbenceno, dichas condiciones de reacción de alquilación incluyen una temperatura de  $150$  °C a  $300$  °C, una presión de  $2000$  a  $5500$  kPa-a, una razón molar de compuesto aromático alquilable a agente alquilante de  $0,5:1$  a  $50:1$ , y una velocidad espacial horaria másica de alimentación (WHSV) basada en el agente alquilante de  $0,1$  a  $20$  h<sup>-1</sup>.
14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde dicho compuesto aromático alquilable comprende benceno, dicho agente alquilante comprende propileno, dicho compuesto monoalquilaromático comprende cumeno, dichas condiciones de reacción de alquilación incluyen una temperatura de  $10$  °C a  $250$  °C, una presión de  $100$  a  $3000$  kPa-a, una razón molar de compuesto aromático alquilable a agente alquilante de  $0,5:1$  a  $50:1$ , y una

velocidad espacial horaria másica de alimentación (WHSV) basada en el agente alquilante de 0,1 a 250 h<sup>-1</sup>.

- 5 15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde dicho compuesto aromático alquilable comprende benceno, dicho agente alquilante comprende butileno, dicho compuesto monoalquilaromático comprende sec-butilbenceno, dichas condiciones de reacción de alquilación incluyen una temperatura de 10 °C. a 250 °C, una presión de 1 a 3 000 kPa-a, una razón molar de compuesto aromático alquilable a agente alquilante de 0,5:1 a 50:1, y una velocidad espacial horaria másica de alimentación (WHSV) basada en el agente alquilante de 0,1 a 250 h<sup>-1</sup>.

