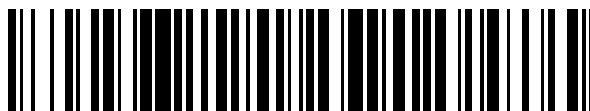


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 421**

51 Int. Cl.:

B01J 29/70	(2006.01)
B01J 29/74	(2006.01)
B01J 29/76	(2006.01)
B01J 29/78	(2006.01)
C07C 2/66	(2006.01)
C01B 39/48	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2012 PCT/US2012/052334**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2013 WO13039673**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2012 E 12751717 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 2755913**

54 Título: **Procedimiento mejorado para la alquilación en fase líquida**

30 Prioridad:

16.09.2011 US 201161535632 P
10.11.2011 EP 11188529
16.08.2012 WO PCT/US2012/051181

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

VINCENT, MATTHEW, J.;
HELTON, TERRY, E. y
JOHNSON, IVY, D.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 728 421 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 mejorado para la alquilación en fase líquida

Antecedentes

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la alquilación selectiva de benceno con un agente alquilante para formar un benceno monoalquilado, por ejemplo, etilbenceno, cumeno y *sec*-butilbenceno.

De los compuestos alquilaromáticos producidos ventajosamente por el presente procedimiento mejorado, el etilbenceno y el 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 proceso que implica la alquilación de benceno con propileno para producir cumeno, seguido por la oxidación del cumeno al correspondiente hidroperóxido, y después la escisión del hidroperóxido para producir cantidades equimolares de fenol y acetona. El etilbenceno se puede producir por una serie de procedimientos químicos diferentes. Un procedimiento que ha alcanzado un grado 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 tales procedimientos de producción de etilbenceno están descritos en las patentes de Estados Unidos números 3.751.504 (Keown), 4.547.605 (Kresge) y 4.016.218 (Haag).

Otro procedimiento que ha alcanzado 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 el equivalente en fase de vapor y, por lo tanto, tiende a producir rendimientos más bajos de subproductos. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos nº 4.891.458 (Innes) describe la síntesis en fase líquida de etilbenceno con zeolita beta, mientras que la patente de Estados Unidos nº 5.334.795 (Chu) describe el uso de MCM-22 en la síntesis en fase líquida de etilbenceno. La última patente da a conocer el uso de un catalizador que comprende material cristalino MCM-22 y aglutinante en la relación cristal/aglutinante de aproximadamente 1/99 a aproximadamente 90/10.

El cumeno ha sido producido comercialmente durante muchos años por la alquilación en fase líquida de benceno con propileno sobre un catalizador de Friedel-Craft, particularmente ácido fosfórico sólido o cloruro de aluminio. Más recientemente, sin embargo, se ha encontrado que los sistemas de catalizadores a base de zeolita son más activos y selectivos para la propilación de benceno a cumeno. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos nº 4.992.606 (Kushnerick) describe el uso de MCM-22 en la alquilación en fase líquida de benceno con propileno.

Otras publicaciones muestran el uso de catalizadores que comprenden zeolitas cristalinas y aglutinantes para la conversión de la materia prima que comprende un compuesto aromático alquilable y un agente alquilante a un producto de conversión alquilaromático en condiciones de conversión en fase líquida al menos parcial. Estas incluyen el documento US 2005/0197517A1 (Cheng) que muestra el uso de un catalizador de relación cristal/aglutinante de 65/35 y 100/0; el documento US 2002/0137977A1 (Hendriksen) que muestra el uso de un catalizador de relación cristal/aglutinante de 100/0 mientras que hace notar el efecto negativo percibido de los aglutinantes sobre la selectividad; el documento US 2004/0138051A1 (Shan) que muestra el uso de un catalizador que comprende una zeolita microporosa incrustada en un soporte mesoporoso, donde la relación zeolita/soporte varía de menos de 1/99 a más de 99/1, preferiblemente de 3/97 a 90/10; el documento WO 2006/002805 (Spano) que da a conocer el uso de un catalizador de relación cristal/aglutinante de 20/80 a 95/5, por ejemplo 55/45; la patente de Estados Unidos nº 6.376.730 (Jan) que muestra el uso de un catalizador en capas de cristal/aglutinante de 70/30 y 83/17; el documento EP 0847802B1 que muestra el uso de un catalizador de relación cristal/aglutinante de 50/50 a 95/5, preferiblemente de 70/30 a 90/10; y la patente de Estados Unidos nº 5.600.050 (Huang) que muestra el uso de un catalizador que comprende 30 a 70 % en peso de zeolita H-beta, 0,5 a 10 % en peso de halógeno, y el resto aglutinante de alúmina.

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 alimentación aromática adicional, por ejemplo, benceno, para producir un producto monoalquilado adicional, por ejemplo etilbenceno o cumeno, ya sea reciclando las especies polialquiladas al reactor de alquilación o, más frecuentemente, alimentando las especies polialquiladas a un reactor de transalquilación separado. Ejemplos de catalizadores que han sido utilizados en la alquilación de especies aromáticas, tal 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 Estados Unidos nº 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 TEA-mordenita. La transalquilación sobre una forma de TEA-mordenita de cristal pequeño (<0,5 micras) también está descrita en la patente de Estados Unidos 6.984.764. El documento US 6.936.744 B1 describe un procedimiento para producir un compuesto aromático monoalquilado, particularmente cumeno, que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto aromático polialquilado con un compuesto aromático alquilable.

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 procesos en fase

líquida imponen mayores requisitos sobre el catalizador, particularmente en la etapa de transalquilación cuando las especies polialquiladas voluminosas deben ser convertidas en producto monoalquilado adicional sin producir subproductos no deseados. Esto ha demostrado ser un problema importante en el caso de la producción de cumeno, donde los catalizadores existentes o carecen de la actividad deseada o han dado como resultado la producción de cantidades significativas de subproductos tales como etilbenceno y n-propilbenceno.

Aunque se sugiere en la técnica que los catalizadores para la conversión de materia prima que comprende un compuesto aromático alquilable y un agente alquilante al producto de conversión alquilaromático en condiciones de conversión en fase líquida al menos parcial estén compuestos por un aluminosilicato cristalino poroso y un aglutinante en la relación de cristal/aglutinante de 1/99, p. ej. 5/95, a 100/0, los catalizadores comerciales actuales, es decir, aquellos que son comercialmente útiles, para este proceso están compuestos de un aluminosilicato cristalino poroso y un aglutinante en la relación de cristal/aglutinante de 65/35 o de 80/20. Encontrar un catalizador comercialmente aceptable para tales procesos realizados en condiciones de conversión en fase líquida al menos parcial que aumente la monoselectividad, es decir, que reduzca la producción de productos di o polialquilos, podría permitir la expansión de la capacidad en las plantas existentes y reducir el gasto de capital para las plantas de base como resultado de proporciones más bajas de compuesto aromático/agente alquilante.

La solicitud de patente de Estados Unidos publicación nº 2011/0178353 de Clark et al. describe un procedimiento de alquilación en fase líquida o en fase líquida parcial para producir alquilaromáticos realizado en presencia de un catalizador específico que comprende un material cristalino poroso, por ejemplo, un aluminosilicato cristalino ("cristal") y un aglutinante en la proporción de cristal/aglutinante de aproximadamente 20/80 a aproximadamente 60/40, lo que produce una combinación única de actividad y, lo que es más importante, la monoselectividad. Se describen catalizadores adecuados que incluyen los materiales de la familia MCM-22.

Se ha encontrado que los tamices moleculares de la familia MCM-22 son útiles en una variedad de procesos de conversión de hidrocarburos. Ejemplos de tamices moleculares de la familia MCM-22 son MCM-22, MCM-49, MCM-56, ITQ-1, ITQ-2, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, UZM-8 y UZM-8HS. En particular, MCM-56 es un material de óxido en capas, en lugar de una zeolita ordenada tridimensionalmente, en el cual cada capa de MCM-56 es porosa y tiene una estructura marco estrechamente relacionada con la de MCM-22 y otros materiales de la familia MCM-22.

La solicitud de patente de Estados Unidos publicación nº US2014/0234207 de Johnson et al., describe un método mejorado para fabricar material de MCM-56 cristalino sembrado poroso de alta calidad mediante la incorporación de cristales de siembra de MCM-56 en la mezcla de reacción inicial. También se refiere al material MCM-56 sembrado fabricado por el método mejorado, a las composiciones de catalizador que comprenden el mismo y a su uso en un procedimiento para la conversión catalítica de compuestos hidrocarbonados.

Según la presente invención, se ha encontrado ahora inesperadamente que un aluminosilicato cristalino de MCM-56 sembrado en combinación con un aglutinante en la relación en peso de cristal/aglutinante de más de 20/80 a 80/20, preferiblemente de 40/60 a 60/40, produce una única combinación de actividad y, lo que es más importante, la monoselectividad en los procesos de alquilación en fase líquida o en fase líquida parcial para producir compuestos alquilaromáticos.

Sumario

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento mejorado para la alquilación selectiva de benceno con un agente alquilante para formar un benceno monoalquilado, que comprende:

(i) producir material MCM-56 cristalino poroso sintético mediante un método que comprende las etapas de:

- a) preparar una primera mezcla de reacción que contiene fuentes de catión de metal (M) alcalino o alcalinotérreo, un óxido de un elemento trivalente X, un óxido de un elemento tetravalente Y, cristales de siembra de zeolita, y agua, teniendo dicha primera mezcla de reacción una composición en términos de relaciones molares de óxidos dentro de los siguientes intervalos:

$$YO_2/X_2O_3 = 5 \text{ a } 35;$$

$$H_2O/YO_2 = 10 \text{ a } 70;$$

$$OH/YO_2 = 0,05 \text{ a } 0,20;$$

$$M/YO_2 = 0,05 \text{ a } 3,0;$$

comprendiendo además dicha primera mezcla de reacción cristales de siembra de zeolita en una cantidad desde mayor que o igual a 0,05 % en peso hasta menor que o igual a 5 % en peso, basado en el peso de dicha primera mezcla de reacción, en donde dichos cristales de siembra de zeolita presentan el patrón de difracción de rayos X de un material de la familia MCM-22;

- b) añadir un agente director R a la mezcla de reacción de la etapa a) para formar una segunda mezcla de reacción, estando dicho agente director R en términos de una relación molar dentro del siguiente intervalo:

$R/YO_2 = 0,08$ a $0,3$, en donde dicho agente director R se selecciona del grupo que consiste en ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, hexametiliminina (HMI), heptametiliminina, homopiperazina y combinaciones de las mismas;

5 c) cristalizar dicha segunda mezcla de reacción de la etapa b) en condiciones de temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ a $175\text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de menos de 90 horas para formar una mezcla de productos que comprende cristales de un material MCM-56 sembrado y menos de 10 % en peso de cristales de impurezas que no son MCM-56 basado en el peso total de dichos cristales de MCM-56 en dicha mezcla de productos, como se identifica por difracción de rayos X; y

10 d) separar y recuperar al menos una porción de dichos cristales de dicho material MCM-56 sembrado de dicha mezcla de productos de la etapa c),

en donde dichos cristales de dicho material MCM-56 sembrado tienen un patrón de difracción de rayos X como se muestra en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Espaciado d interplanar (Angstroms)	Intensidad relativa
$12,4 \pm 0,2$	vs
$9,9 \pm 0,3$	m
$6,9 \pm 0,1$	w
$6,4 \pm 0,3$	w
$6,2 \pm 0,1$	w
$3,57 \pm 0,07$	m-s
$3,44 \pm 0,07$	vs

15 (ii) combinar dichos cristales de MCM-56 sembrados con un aglutinante en una relación en peso de cristal/aglutinante de más de 20/80 a 80/20 para formar una composición catalizadora; y

(iii) poner en contacto una materia prima que contiene dicho benceno y dicho agente alquilante con dicha composición catalizadora bajo condiciones de alquilación efectivas para formar un producto que comprende dicho benceno monoalquilado, incluyendo dichas condiciones de alquilación una temperatura de $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$, una presión de $0,2$ a 25000 kPa -a, una relación molar de dicho benceno a dicho agente alquilante de $0,1:1$ a $50:1$, y una velocidad espacial en peso por hora de alimentación (WHSV) basada en dicho agente alquilante de $0,1$ a 500 h^{-1} .

20 El catalizador para uso en el presente procedimiento puede comprender, por ejemplo, un tamiz molecular cristalino que tiene la estructura de la zeolita Beta, o uno que tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d a $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstroms. Más particularmente, el catalizador para su uso en la presente memoria puede comprender un tamiz molecular cristalino que tiene la estructura de Beta, un material de la familia MCM-22, por ejemplo, MCM-22, o una mezcla de los mismos.

25 En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la conversión selectiva de benceno a etilbenceno que comprende poner en contacto una materia prima que contiene benceno con etileno en condiciones de conversión en fase líquida al menos parcial en presencia de una composición de cristal MCM-56 sembrado/aglutinante que tiene una relación de cristal/aglutinante desde más de 20/80 a 60/40.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un gráfico de la selectividad de diisopropilbenceno/isopropilbenceno (ordenadas) frente al porcentaje de MCM-56 en el extruido cuadrilobulado de $0,127\text{ cm}$ ($1/20''$) unido con alúmina Versal 300, para MCM-56 no sembrado (abscisas), MCM-56 sembrado *ex situ* y MCM-56 sembrado *in situ*.

35 La Figura 2 muestra un gráfico de la selectividad de triisopropilbenceno/isopropilbenceno (ordenadas) frente al porcentaje de MCM-56 en el extruido cuadrilobulado de $0,127\text{ cm}$ ($1/20''$) unido con la alúmina Versal 300 (abscisas), para MCM-56 no sembrado, MCM-56 sembrado *ex situ* y MCM-56 sembrado *in situ*.

40 La Figura 3 muestra un gráfico de la actividad (como una constante de velocidad de segundo orden k_2 por 1000) (ordenadas) frente al porcentaje de MCM-56 en el extruido cuadrilobulado de $0,127\text{ cm}$ ($1/20''$) unido con la alúmina Versal 300 (abscisas), para MCM-56 no sembrado, MCM-56 sembrado *ex situ* y MCM-56 sembrado *in situ*.

La Figura 4 muestra un gráfico de la selectividad de diisopropilbenceno/triisopropilbenceno (ordenadas) frente al porcentaje de MCM-56 en el extruido cuadrilobulado de $0,127\text{ cm}$ ($1/20''$) unido con la alúmina Versal 300 (abscisas), para MCM-56 no sembrado, MCM-56 sembrado *ex situ* y MCM-56 sembrado *in situ*.

La Figura 5 muestra un gráfico de la selectividad de dietilbenceno/etilbenceno (ordenadas) frente a la conversión de etileno (abscisas) para los procedimientos de los ejemplos 16.1-16.5.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de compuestos aromáticos monoalquilados, particularmente etilbenceno, cumeno y sec-butilbenceno, mediante la alquilación en fase líquida o fase líquida parcial de un compuesto aromático alquilable, particularmente benceno. Más particularmente, el presente procedimiento utiliza una composición catalizadora que comprende un material cristalino poroso, por ejemplo, un aluminosilicato cristalino, y un aglutinante en una relación en peso de cristal/aglutinante de más de 20/80 a 80/20, o de más de 20/80 a 60/40, preferiblemente de más de 20/80 a 40/60, o incluso más preferiblemente de 40/60 a 60/40.

10 Los métodos para producir los catalizadores requeridos para uso en la presente invención comprenden los que se dan a conocer en las publicaciones que se enumeran a continuación, modificados solamente por el ajuste de la composición o extrusión, por ejemplo, del catalizador final para comprender una relación de cristal/aglutinante de más de 20/80 a 80/20 o 60/40. Esto es bien conocido por los expertos en la técnica de fabricación de catalizadores. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos nº 4.954.325 describe MCM-22 cristalino y un catalizador que comprende el mismo, la patente de Estados Unidos nº 5.236.575 describe MCM-49 cristalino y un catalizador que comprende el mismo, y las patentes de Estados Unidos nº 5.362.697 y 5.557.024 describen MCM-56 cristalino y un catalizador que comprende el mismo. Al componer o extruir el material cristalino particular con aglutinante para formar el catalizador requerido para uso en la presente memoria, se debe tener cuidado para hacerlo de tal modo que el producto final del catalizador comprenda una relación cristal/aglutinante desde por encima de 20/80 a 60/40 o de por encima de 20/80 a 80/20, preferiblemente de 40/60 a 80/20, o incluso más preferiblemente de 40/60 a 60/40.

20 El término "sembrado *ex situ*", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un método para introducir semillas de zeolita en un reactor de síntesis de zeolita en el cual las semillas de zeolita se añaden al reactor en el estado como sintetizado.

25 El término "sembrado *in situ*", como se usa en la presente memoria, se refiere a un método para introducir semillas de zeolita en un reactor de síntesis de zeolita en el cual las semillas de zeolita residuales en el estado como sintetizado permanecen en el reactor desde una cristalización previa de zeolita.

30 El término "aromático" en referencia a los compuestos aromáticos alquilables que pueden ser útiles como materia prima en la presente memoria se debe entender de acuerdo con su alcance reconocido en la técnica. Esto incluye compuestos mononucleares y polinucleares sustituidos con alquilo y no sustituidos. Los compuestos de un carácter aromático que tienen un heteroátomo también son útiles siempre que no actúen como venenos del catalizador en las condiciones de reacción seleccionadas.

35 Los compuestos aromáticos sustituidos que se pueden alquilar en la presente memoria deben tener al menos un átomo de hidrógeno unido directamente al núcleo aromático. Los anillos aromáticos pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo, arilo, alquilarilo, alcoxi, ariloxi, cicloalquilo, haluro y/u otros que no interfieran con la reacción de alquilación.

El compuesto aromático incluye benceno.

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

45 Los ejemplos de compuestos aromáticos sustituidos con alquilo incluyen tolueno, xileno, isopropilbenceno, n-propilbenceno, alfa-metilnaftaleno, etilbenceno, mesitileno, dureno, cimenos, 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-dimetilantraceno; 9-etilantraceno; 2-metilantraceno; o-metilantraceno; 9,10-dimetilfenantreno; y 3-metil-fenantreno. Los compuestos alquilaromáticos de peso molecular más alto también se pueden utilizar como materiales de partida e incluyen compuestos orgánicos aromáticos, tal como se producen por la alquilación de compuestos orgánicos aromáticos con oligómeros olefínicos. Tales productos se denominan frecuentemente en la técnica alquilatos e incluyen hexilbenceno, nonilbenceno, dodecilbenceno, pentadecilbenceno, hexiltolueno, noniltolueno, dodeciltolueno, pentadeciltolueno, etc. Muy a menudo el alquilato se obtiene como una fracción de alto punto de ebullición en la que el grupo alquilo unido al núcleo aromático varía de tamaño desde aproximadamente C₆ a aproximadamente C₁₂. En la presente invención, cuando el cumeno o el etilbenceno es el producto deseado, el presente procedimiento produce aceptablemente pocos subproductos, tales como xilenos. Los xilenos producidos en tales casos pueden ser menos de aproximadamente 500 ppm.

55 El reformado que contiene una mezcla de benceno, tolueno y/o xileno constituye una alimentación particularmente útil para el procedimiento de alquilación de esta invención.

Los agentes alquilantes que pueden ser útiles en el procedimiento de esta invención generalmente incluyen cualquier compuesto orgánico alifático o aromático que tiene uno o más grupos alifáticos alquilantes disponibles capaces de reacción con el compuesto aromático alquilable, preferiblemente con el grupo alquilante que tiene de 1 a 5 átomos de carbono. Ejemplos de agentes alquilantes adecuados son las olefinas tales como etileno, propileno, los butenos 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, los cloruros de propilo, los cloruros de butilo y los cloruros de pentilo, y demás.

Las mezclas de olefinas ligeras son útiles como agentes alquilantes en el procedimiento de alquilación de esta invención. Por consiguiente, las 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 planta de gas que contiene etileno, propileno, etc., gas de escape de craqueo de nafta que contiene olefinas ligeras, corrientes de propano/propileno de refinerías de FCC, etc., son agentes alquilantes útiles en la presente memoria. Por ejemplo, una corriente de olefina ligera de FCC típica tiene la siguiente composición de la tabla 3A que sigue:

Tabla 3A

	% en peso	% en 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 del procedimiento de la presente invención incluyen etilbenceno procedente de la reacción de benceno con etileno, cumeno procedente de la reacción de benceno con propileno y sec-butilbenceno procedente de la reacción de benceno y n-buteno. Los mecanismos de procedimiento particularmente preferidos de la invención se refieren a la producción de cumeno por la alquilación de benceno con propileno, y a la producción de etilbenceno por la alquilación de benceno con etileno.

Los reactantes para el presente procedimiento mejorado pueden estar parcial o completamente en fase líquida y pueden ser netos, es decir, sin mezcla o dilución intencionada con otro material, o se pueden poner en contacto con la composición catalizadora con la ayuda de gases portadores o diluyentes tales como, por ejemplo, hidrógeno o nitrógeno.

El procedimiento de alquilación mejorado de esta invención se puede llevar a cabo de tal modo que los reactantes, es decir, el compuesto aromático alquilable y el agente alquilante, se ponen en contacto con el presente catalizador en una zona de reacción adecuada tal como, por ejemplo, en un reactor de flujo que contiene un lecho fijo de la composición catalizadora, en condiciones de alquilación eficaces. Tales condiciones incluyen una temperatura de 0 °C a 500 °C, preferiblemente de 10 °C a 260 °C, una presión de 0,2 a 25000 kPa-a, preferiblemente de 100 a 5500 kPa-a, una relación molar de compuesto aromático alquilable a agente alquilante de 0,1:1 a 50:1, preferiblemente de 0,5:1 a 10:1, y una velocidad espacial en peso por hora de alimentación (WHSV) basada en el agente alquilante de 0,1 a 500 h⁻¹, preferiblemente de 0,5 a 100 h⁻¹.

Cuando se alquila benceno con etileno para producir etilbenceno, la reacción de alquilación se lleva a cabo preferiblemente en condiciones de fase líquida al menos parcialmente, esto es de tal modo que al menos parte del benceno se encuentra en la fase líquida durante la reacción de alquilación. Las condiciones adecuadas incluyen una temperatura de 150 °C a 300 °C, más preferiblemente de 170 °C a 260 °C; una presión de hasta 20400 kPa-a, más preferiblemente de 2000 kPa-a a 5500 kPa-a; una velocidad espacial en peso por hora (WHSV) basada en el agente alquilante de etileno de 0,1 a 20 h⁻¹, más preferiblemente de 0,5 a 6 h⁻¹; y una relación de benceno a etileno en el reactor de alquilación de 0,5:1 a 30:1 molar, más preferiblemente de 1:1 a 10:1 molar.

Cuando se alquila benceno con propileno para producir cumeno, la reacción también puede tener lugar en condiciones de fase líquida al menos parcialmente incluyendo una temperatura de hasta 250 °C, preferiblemente hasta 150 °C, por ejemplo, de 10 °C a 125 °C; una presión de 25000 kPa-a o menos, por ejemplo, de 100 a 3000 kPa-a; una velocidad espacial en peso por hora (WHSV) basada en un agente alquilante de propileno de 0,1 h⁻¹ a 250 h⁻¹, preferiblemente de 1 h⁻¹ a 50 h⁻¹; y una relación de benceno a propileno en el reactor de alquilación de 0,5:1 a 30:1 molar, más preferiblemente de 1:1 a 10:1 molar.

Cuando se alquila benceno con butenos, p. ej. n-buteno, para producir butilbenceno, p. ej. sec-butilbenceno, la

reacción también puede tener lugar en condiciones de fase líquida al menos parcialmente, incluyendo una temperatura de hasta 250 °C, preferiblemente hasta 150 °C, por ejemplo, de 10 °C a 125 °C; una presión de 25000 kPa-a o menos, por ejemplo, de 100 a 3000 kPa-a; una velocidad espacial en peso por hora (WHSV) basada en el agente alquilante de butenos de 0,1 h⁻¹ a 250 h⁻¹, preferiblemente de 1 h⁻¹ a 50 h⁻¹; y una relación de benceno a butenos en el reactor de alquilación de 0,5:1 a 30:1 molar, más preferiblemente de 1:1 a 10 1 molar.

La porción cristal del catalizador para uso en la presente invención puede comprender un tamiz molecular cristalino que tiene la estructura de la zeolita Beta (descrito en la patente de Estados Unidos n° 3.308.069) o un material de la familia MCM-22. El catalizador debe incluir el tamiz molecular cristalino combinado de manera convencional con un aglutinante de óxido como se detalla a continuación en la relación en peso de cristal/aglutinante de más de 20/80 a 80/20 o de más de 20/80 a 40/60, preferiblemente de más de 20/80 a 40/60, o incluso más preferiblemente de 40/60 a 60/40.

Para ciertas aplicaciones del catalizador, el tamaño medio de partícula del componente de tamiz molecular cristalino puede ser de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 200 micras, por ejemplo, de 20 a aproximadamente 200 micras.

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 la presente memoria, incluye:

(i) tamices moleculares hechos de un bloque de construcción cristalino común de primer grado "celda unitaria que tiene la topología de la estructura MWW". Una celda unitaria es una disposición espacial de átomos que se dispone en mosaico en un espacio tridimensional para describir el cristal como se describe en "Atlas of Zeolite Framework Types", Fifth edition, 2001.

(ii) tamices moleculares hechos a partir de un bloque común de construcción de segundo grado, un mosaico bidimensional de tales celdas unitarias de tipo de la estructura MWW, que forman una "monocapa de un espesor de una celda unitaria", preferiblemente un espesor de celda unitaria c;

(iii) tamices moleculares hechos de bloques de construcción comunes de segundo grado, "capas de una o más celdas unitarias de espesor", en donde la capa de más de una celda unitaria de espesor está hecha de apilar, empaquetar o unir al menos dos monocapas de un espesor de una celda unitaria de celdas unitarias que tienen la topología de la estructura MWW. El apilamiento de tales bloques de construcción de segundo grado puede ser de manera regular, de manera irregular, de manera aleatoria o cualquier combinación de estas; o

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

Los materiales de la familia MCM-22 se caracterizan por tener un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d a $12,4 \pm 0,25$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstroms (ya sea calcinados o como sintetizados). Los materiales de la familia MCM-22 también se pueden caracterizar por tener un patrón de difracción de rayos X que incluye valores máximos de espaciado 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 calcinados o como sintetizados). Los datos de difracción de rayos X utilizados para caracterizar el tamiz molecular se obtienen mediante técnicas estándar utilizando el doblete K-alfa de cobre como la radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y un ordenador asociado como sistema de recogida. Los materiales que pertenecen a la familia MCM-22 incluyen MCM-22 (descrito en la patente de Estados Unidos n° 4.954.325), PSH-3 (descrito en la patente de Estados Unidos n° 4.439.409), SSZ-25 (descrito en la patente de Estados Unidos n° 4.826.667), ERB-1 (descrito en la patente europea n° 0293032), ITQ-1 (descrito en la patente de Estados Unidos 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 (descrita en la patente de Estados Unidos n° 5.250.277), MCM-49 (descrito en la patente de Estados Unidos n° 5.236.575), MCM-56 (descrito en la patente de Estados Unidos n° 5.362.697), y UZM-8 (descrito en la patente de Estados Unidos n° 6.756.030).

Se debe apreciar 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 bolsas de superficie de anillos de 12 miembros que no se comunican con el sistema de poros internos de anillos de 10 miembros del tamiz molecular.

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

Se ha encontrado que los tamices moleculares de la familia MCM-22 son útiles en una variedad de procesos 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. Tales tamices moleculares son útiles para la alquilación de compuestos aromáticos. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos n° 6.936.744 describe un procedimiento para producir un

compuesto aromático monoalquilado, 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 aromático monoalquilado, 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 los valores máximos de espaciado d a $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstroms.

El tamiz molecular empleado en el presente procedimiento de alquilación comprende cristales de MCM-56 producidos por un procedimiento en el que la mezcla de síntesis comprende semillas de cristales de zeolita que presentan el patrón de difracción de rayos X de un material de la familia MCM-22, especialmente cristales de MCM-56 Un procedimiento adecuado se describe en la solicitud de patente de Estados Unidos publicación nº US2014/0234207 de Johnson et al. Los cristales así fabricados se caracterizan aquí como cristales de MCM-56 sembrados.

Los cristales de MCM-56 sembrados se caracterizan por el patrón de difracción de rayos X que se describe en las patentes de Estados Unidos números 5.362.697 y 5.827.491.

El patrón de difracción de rayos X descrito en las patentes de Estados Unidos números 5.362.697 y 5.827.491 se muestra a continuación en la tabla 1 (como-sintetizado) y en la tabla 2 (como-calcinado). En las tablas 1 y 2, las intensidades se definen en relación con la línea de espaciado d a $12,4$ Angstroms.

Tabla 1

Espaciado d interplanar (Angstroms)	Intensidad relativa
$12,4 \pm 0,2$	vs
$9,9 \pm 0,3$	m
$6,9 \pm 0,1$	w
$6,4 \pm 0,3$	w
$6,2 \pm 0,1$	w
$3,57 \pm 0,07$	m-s
$3,44 \pm 0,07$	vs

Tabla 2

Espaciado d interplanar (Angstroms)	Intensidad relativa
$12,4 \pm 0,2$	vs
$9,9 \pm 0,3$	m
$6,9 \pm 0,1$	w
$6,2 \pm 0,1$	w
$3,55 \pm 0,07$	m-s
$3,42 \pm 0,07$	vs

Los datos de difracción de rayos X anteriores se recogieron con un sistema de difracción Scintag, equipado con un detector de estado sólido de germanio, utilizando radiación de cobre K-alfa. Los datos de difracción se registraron mediante escaneado por pasos a $0,02$ grados de dos theta, donde theta es el ángulo de Bragg, y un tiempo de conteo de 10 segundos para cada paso. Los espaciados interplanares, espaciados d , se calcularon en unidades Angstrom (A), y las intensidades relativas de las líneas, I/I_0 es una centésima parte de la intensidad de la línea más fuerte, por encima del fondo, se derivaron con el uso de una rutina de ajuste de perfil (o segundo algoritmo derivado). Las intensidades no están corregidas para los efectos de Lorentz ni de polarización. Las intensidades relativas se dan en términos de los símbolos vs = muy fuerte (60-100), s = fuerte (40-60), m = medio (20-40) y w = débil (0-20). Se debe entender que los datos de difracción listados para esta muestra como líneas únicas pueden consistir en múltiples líneas superpuestas que bajo ciertas condiciones, tales como diferencias en los cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Típicamente, los cambios cristalográficos pueden incluir cambios menores en parámetros de celda unitaria y/o un cambio en la simetría del cristal, sin un cambio en la estructura. Estos efectos menores, incluyendo los cambios en las intensidades relativas, también pueden ocurrir como resultado de diferencias en el contenido de cationes, la composición del marco, la naturaleza y el grado de llenado de los poros, y la historia térmica y/o hidrotérmica.

El método para producir cristales de MCM-56 sembrados comprende las etapas de:

- 5 a) preparar una primera mezcla de reacción que contiene fuentes de catión de metal (M) alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo, sodio o potasio, un óxido de un elemento trivalente X, por ejemplo, aluminio, un óxido de un elemento tetravalente Y, por ejemplo, silicio, preferiblemente, que contiene al menos 30 % en peso de YO₂ sólido, y agua, teniendo dicha primera mezcla de reacción una composición en términos de relaciones molares de óxidos, preferiblemente, seleccionada dentro de los siguientes intervalos en la tabla 3B que sigue:

Tabla 3B

$$YO_2/X_2O_3 = 5 \text{ a } 35, \text{ por ejemplo, } 15 \text{ a } 20;$$

$$H_2O/YO_2 = 10 \text{ a } 70, \text{ por ejemplo, } 15 \text{ a } 20;$$

10 $OH/YO_2 = 0,05 \text{ a } 0,20, \text{ por ejemplo, } 0,1 \text{ a } 0,15;$

$$M/YO_2 = 0,05 \text{ a } 3,0, \text{ por ejemplo, } 0,11 \text{ a } 0,15;$$

comprendiendo además dicha primera mezcla de reacción cristales de siembra de zeolita que presentan el patrón de difracción de rayos X de un material de la familia MCM-22, preferiblemente cristales de siembra de MCM-56, en una cantidad desde mayor que o igual a 0,05 % en peso o mayor que o igual a 0,10 % en peso, o mayor que o igual a 0,50 % en peso, o mayor que o igual a 1,0 % en peso, hasta menor que o igual a 5 % en peso, por ejemplo, desde mayor que o igual a 1 hasta menor que o igual a 3 % en peso, basado en el peso de la primera mezcla de reacción;

15 b) añadir el agente director R, seleccionado del grupo que consiste en ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, hexametiliminina (HMI), heptametiliminina, homopiperazina y combinaciones de las mismas, por ejemplo, preferiblemente hexametiliminina (HMI), a la mezcla de reacción de la etapa a) para formar una segunda mezcla de reacción que tiene dicho agente de dirección R en términos de una relación molar dentro del siguiente intervalo: R/YO₂ = 0,08 a 0,3, por ejemplo, 0,1 a 0,2;

25 c) cristalizar la segunda mezcla de reacción de la etapa b) en condiciones de una temperatura de 90 °C a 175 °C, preferiblemente, de 90 °C a menos de 160 °C, por ejemplo, de 125 °C a 175 °C y un tiempo de menos de 90 horas, preferiblemente, de menos de 40 horas, por ejemplo, de 20 a 75 horas, a una velocidad de agitación de 40 a 250 rpm, preferiblemente de 40 a 100 rpm, para formar una mezcla resultante. que comprende cristales de dicho material MCM-56 y menor que o igual a 10 % en peso por ejemplo, menor que o igual a 5 % en peso, de cristales de impurezas que no son MCM-56, basado en el peso total de dichos cristales de MCM-56 en dicha segunda mezcla de reacción, como se identifica por difracción de rayos X, tales como, por ejemplo, materiales de la familia MCM-22 cristalina (definidos a continuación), tales como material MCM-49, o ferrierita, kenyaita o mezclas de los mismos; y

30 d) separar y recuperar al menos una porción de cristales de dicho material MCM-56 sembrado de la mezcla resultante de la etapa c) para formar material MCM-56 como sintetizado, en donde dichos cristales de material MCM-56 como sintetizado se caracterizan por el patrón de difracción de rayos X que se muestra en la tabla 1 anterior.

35 La segunda mezcla de reacción de la etapa b) tiene un contenido de sólidos en el intervalo de al menos 12 % en peso o al menos 15 % en peso, o al menos 18 % en peso, o al menos 20 % en peso, o al menos 30 % en peso hasta menos del 40 % en peso, o menos del 50 % en peso, o menos del 60 % en peso, basado en el peso de la segunda mezcla de reacción. Preferiblemente, el contenido en sólidos de la segunda mezcla de reacción de la etapa b) es menos del 30 % en peso, basado en el peso de la segunda mezcla de reacción.

40 Con el fin de conseguir la composición requerida de la primera mezcla de reacción para este método mejorado, se han tenido que hacer algunos cambios críticos selectivos al método para la fabricación de material de MCM-56 en comparación con la práctica actual. Por ejemplo, se elimina la adición de NaOH cáustico, excepto como un componente de, por ejemplo, aluminato de sodio. También, el agente director orgánico no se añade a la primera mezcla de reacción durante su formación, sino que sólo se añade una cantidad controlada de agente director orgánico reducida a cantidades casi estequiométricas a la primera mezcla de reacción completamente formada para formar la segunda mezcla de reacción. Además, se añaden cristales de siembra de zeolita de material de la familia MCM-22, más preferiblemente, cristales de siembra de zeolita de MCM-56, a la primera mezcla de reacción en base a su peso total, de tal manera que la cantidad de cristales de siembra varía desde mayor que o igual a 0,05 % en peso, o mayor que o igual a 0,10 % en peso, o mayor que o igual a 0,50 % en peso, o mayor que o igual a 1,0 % en peso, hasta menor que o igual a 5 % en peso, por ejemplo, desde mayor que o igual a 1 hasta menor que o igual a 3 % en peso, de la primera mezcla de reacción. Sorprendentemente, la adición de cristales de siembra de MCM-56 a la primera mezcla de reacción requerida para este método mejorado no acelera la formación de impurezas como se podría esperar normalmente en tal procedimiento de cristalización.

55 El método mejorado de esta invención estabiliza beneficiosamente y extiende la ventana de cristalización en la etapa c) del método para evitar impurezas, por ejemplo, la formación de material MCM-49; reduce la carga orgánica en la etapa de cristalización c) reduciendo el coste, especialmente importante en la fabricación comercial de MCM-56; y

acelera la velocidad de cristalización en la etapa c) para mejorar en gran medida el rendimiento. Además, la adición intencionada de los cristales de siembra de MCM-56 preferidos desborda los efectos normalmente esperados de aceleración de la cristalización de las impurezas causada por las partículas residuales en el cristizador. Esto es especialmente importante en la fabricación comercial. En el método mejorado, la siembra no aceleró la introducción de impurezas.

En el presente método mejorado, la fuente de YO_2 debe comprender YO_2 sólido, por ejemplo al menos 30 % en peso de YO_2 sólido. Cuando YO_2 es sílice, el uso de una fuente de sílice que contiene al menos 30 % en peso de sílice sólida, por ejemplo, Ultrasil, ahora conocido como Sipernat® (una sílice precipitada, secada por pulverización que contiene aproximadamente 90 % en peso de sílice) o HiSil™ (una sílice hidratada precipitada que contiene aproximadamente 87 % en peso de sílice, aproximadamente 6 % en peso de H_2O libre y aproximadamente 4,5 % en peso de H_2O de hidratación unida y que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 0,02 micras) favorece la formación de MCM-56 cristalina a partir de la segunda mezcla de reacción anterior en las condiciones de síntesis requeridas. Preferiblemente, por lo tanto, la fuente de YO_2 , por ejemplo, sílice, contiene al menos 30 % en peso de YO_2 sólido, por ejemplo, sílice, y más preferiblemente al menos 40 % en peso de YO_2 sólido, por ejemplo, sílice.

El agente director orgánico R se selecciona del grupo que consiste en ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, hexametiliminina (HMI), heptametiliminina, homopiperazina, y combinaciones de las mismas.

Se debe observar que los componentes de la mezcla de reacción pueden ser suministrados por más de una fuente. La mezcla de reacción se puede preparar en forma de lotes o en forma continua.

La cristalización de la etapa c) de la segunda mezcla de reacción en el presente método se lleva a cabo preferiblemente en condiciones de agitación en un recipiente de reactor adecuado, tal como, por ejemplo, contenedores de polipropileno o autoclaves revestidos de teflón o de acero inoxidable. Sin embargo, está dentro del alcance de esta invención que la cristalización tenga lugar en condiciones estáticas.

Los intervalos útiles de condiciones para la cristalización en este método son una temperatura de 90 °C a 175 °C, preferiblemente, desde 90 °C hasta menos de 160 °C, por ejemplo, de 125 °C a 175 °C, y un tiempo de menos de 90 horas, preferiblemente, de menos de 40 horas, por ejemplo, de 20 a 75 horas, preferiblemente, a una velocidad de agitación de 40 a 250 rpm, más preferiblemente de 40 a 100 rpm, para formar una mezcla resultante que comprende cristales de alta calidad de material MCM-56 y menor que o igual a 10 % en peso de cristales de impurezas que no son MCM-56, en base al peso total de dichos cristales de MCM-56 recuperados de la mezcla de reacción, como se identifican por difracción de rayos X. Posteriormente, los cristales de material MCM-56 como sintetizado se separan de la mezcla líquida resultante y se recuperan en la etapa d).

Otra realización del método mejorado comprende el envejecimiento de la segunda mezcla de reacción de la etapa b) antes de la etapa de cristalización c) durante 0,5 a 48 horas, por ejemplo de 0,5 a 24 horas, a una temperatura de 25 a 75 °C. Preferiblemente, la segunda mezcla de reacción se agitó, por ejemplo, a 50 rpm, durante menos de 48 horas a temperatura ambiente.

Se puede utilizar un catalizador que comprende el material MCM-56 sembrado fabricado por este medio para efectuar la conversión en las reacciones químicas, y es particularmente útil en un procedimiento para producir selectivamente un compuesto aromático monoalquilado deseado que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto aromático alquilable con un agente alquilante en presencia del catalizador en condiciones de fase líquida al menos parcial. Otro aspecto de la presente invención, por lo tanto, es un catalizador de alquilación mejorado que comprende MCM-56 sembrado de alta calidad fabricado por el presente método mejorado para uso en un procedimiento para la producción selectiva de un producto que comprende benceno monoalquilado, comprendiendo el procedimiento la etapa de hacer reaccionar el benceno con un agente alquilante, tal como etileno o propileno, en condiciones de alquilación en presencia de dicho catalizador de alquilación para formar dicho producto. Usando el presente catalizador como un catalizador de alquilación para efectuar la alquilación de un compuesto aromático alquilable, el agente alquilante puede incluir un grupo alifático alquilante que tiene 1 a 5 átomos de carbono. El agente alquilante puede ser, por ejemplo, etileno o propileno y el compuesto aromático alquilable en tal caso puede ser adecuadamente benceno.

En una o más realizaciones del procedimiento para la producción selectiva de benceno monoalquilado, el producto puede comprender además la formación de benceno dialquilado y se puede producir benceno trialquilado. En tal caso, la relación en peso del benceno trialquilado al benceno dialquilado está en el intervalo de 0,02 a 0,16, o de 0,4 a 0,16, o de 0,08 a 0,12.

El MCM-56 fabricado por este medio se puede utilizar como un componente catalizador para efectuar la conversión de compuestos hidrocarbonados, y es particularmente útil como catalizador en un procedimiento para producir de forma selectiva etilbenceno o cumeno, comprendiendo el procedimiento la etapa de poner en contacto benceno con etileno o propileno en condiciones de alquilación adecuadas, tales como condiciones de fase líquida al menos parcial.

El catalizador para uso en el procedimiento de alquilación de la presente invención incluirá una matriz de material óxido inorgánico o aglutinante. Dichos materiales de matriz o de aglutinante incluyen sustancias sintéticas o de

origen natural, así como materiales inorgánicos tales como arcilla, sílice y/u óxidos metálicos. Los últimos pueden ser de origen natural o estar en forma de precipitados gelatinosos o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. Las arcillas de origen natural que pueden formar un material compuesto con el material de óxido inorgánico incluyen las de las familias de montmorillonita y caolín, cuyas familias incluyen las subbentonitas y los caolines comúnmente conocidos como arcillas de Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras en las que el principal constituyente mineral es halloysita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Dichas arcillas se pueden usar en bruto tal como se extrajeron originalmente o pueden ser sometidas inicialmente a calcinación, tratamiento con ácido o modificación química.

Los materiales útiles específicos de la matriz del catalizador o del aglutinante empleados en la presente memoria incluyen sílice, alúmina, zirconia, titanía, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-zirconia, sílice-dióxido de torio, sílice-óxido de berilio, sílice-titanía así como composiciones ternarias tales como sílice-alúmina-dióxido de torio, sílice-alúmina-zirconia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-zirconia. La matriz puede estar en la forma de un cogel. También se puede utilizar una mezcla de estos componentes.

En el presente procedimiento de fabricación de etilbenceno a partir de benceno y etileno, las proporciones relativas de los cristales de MCM-56 sembrados y del aglutinante o la matriz pueden variar estrechamente con la relación de cristal/aglutinante desde por encima de 20/80 hasta 80/20, preferiblemente de 40/60 a 80/20, o incluso de 40/60 a 60/40.

En el procedimiento de la presente invención, el efluente del reactor de alquilación puede contener exceso de alimentación aromática, producto monoalquilado, productos polialquilados y diversas impurezas. La alimentación aromática se recupera por destilación y se recicla al reactor de alquilación. Habitualmente, se toma una pequeña purga de la corriente de reciclado para eliminar las impurezas no reactivas del bucle. Los fondos de la destilación se pueden destilar adicionalmente para separar el producto monoalquilado de los productos polialquilados y otras fracciones pesadas.

Los productos polialquilados separados del efluente del reactor de alquilación se pueden hacer reaccionar con alimentación aromática adicional en un reactor de transalquilación, separado del reactor de alquilación, sobre un catalizador de transalquilación adecuado. El catalizador de transalquilación puede comprender uno o una mezcla de tamicos moleculares cristalinos que tienen la estructura de zeolita Beta, zeolita Y, mordenita o un material de la familia MCM-22 que tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d a $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstroms.

Los datos de difracción de rayos X utilizados para caracterizar dichas estructuras de catalizador anteriores se obtienen mediante técnicas estándar utilizando el doblete K-alfa del cobre como radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y un ordenador asociado como sistema de recogida. Los materiales que tienen las líneas de difracción de rayos X anteriores incluyen, por ejemplo, MCM-22 (descrito en la patente de Estados Unidos nº 4.954.325), PSH-3 (descrito en la patente de Estados Unidos nº 4.439.409), SSZ-25 (descrito en la patente de Estados Unidos nº 4.826.667), ERB-1 (descrito en la patente europea nº 0293032), ITQ-1 (descrito en la patente de Estados Unidos nº 6.077.498), ITQ-2 (descrito en la patente de Estados Unidos nº 6.231.751), ITQ-30 (descrito en el documento WO 2005-118476), MCM-36 (descrito en la patente de Estados Unidos nº 5.250.277), MCM-49 (descrito en la patente de Estados Unidos nº 5.236.575) y MCM-56 (descrito en la patente de Estados Unidos nº 5.362.697), siendo particularmente preferido MCM-22.

La zeolita Beta se describe en la patente de Estados Unidos nº 3.308.069. La zeolita Y la mordenita se encuentran en la naturaleza pero también se pueden usar en una de sus formas sintéticas, tales como la Y ultraestable (USY), que se describe en la patente de Estados Unidos nº 3.449.070, la Y intercambiada con tierras raras (REY), que se describe en la patente de Estados Unidos nº 4.415.438, y la TEA-mordenita (es decir, mordenita sintética preparada a partir de una mezcla de reacción que comprende un agente director de tetraetilamonio), que se describe en las patentes de Estados Unidos nº 3.766.093 y 3.894.104. Sin embargo, en el caso de TEA-mordenita para uso en el catalizador de transalquilación, los regímenes de síntesis particulares descritos en las patentes indicadas llevan a la producción de un producto de mordenita compuesto predominantemente por cristales grandes con un tamaño superior a 1 micra y típicamente de alrededor de 5 a 10 micras. Se ha encontrado que el control de la síntesis para que la TEA-mordenita resultante tenga un tamaño medio de cristal de menos de 0,5 micras da como resultado un catalizador de transalquilación con una actividad materialmente mejorada para la transalquilación de compuestos aromáticos en fase líquida.

La TEA-mordenita de cristales pequeños deseada para la transalquilación puede ser producida por cristalización a partir de una mezcla de síntesis que tiene una composición molar dentro de los siguientes intervalos de la tabla 3C que sigue:

Tabla 3C

		Útil	Preferido
R/R ⁺ Na ⁺	=	> 0,4	0,45 - 0,7
OH/SiO ₂	=	<0,22	0,05 - 0,2
Si/Al ₂	=	> 30 - 90	35 - 50
H ₂ O/OH	=	50 - 70	50 -60

La cristalización de TEA-mordenita de cristales pequeños de esta mezcla de síntesis se realiza a una temperatura de 90 a 200 °C, durante un tiempo de 6 a 180 horas.

5 Ejemplos

Los ejemplos no limitantes de la invención que implican un mecanismo de alquilación mejorado se describen con referencia a los siguientes experimentos. En estos experimentos, la reactividad del catalizador se midió por el siguiente procedimiento.

Equipo

- 10 Para las medidas de la actividad y la selectividad se utilizó un recipiente de reacción por lotes de Parr de 300 ml equipado con una varilla de agitación y una cesta de catalizador estática. El recipiente de reacción se equipó con dos recipientes desmontables para la introducción de benceno y propileno, respectivamente.

Pretratamiento de la alimentación

Benceno

- 15 Se obtuvo el benceno de una fuente comercial. Se pasó el benceno a través de un recipiente de pretratamiento (recipiente de Hoke de 2 L) que contenía 500 cc. de tamices moleculares 13X, seguido por 500 cc. de tamices moleculares 5A, después 1000 cc. de Selexsorb CD, después 500 cc. de 80 % en peso de MCM-49 y 20 % en peso de Al₂O₃. Todos los materiales de pretratamiento de la alimentación se secaron en una estufa a 260 °C durante 12 horas antes del uso.

- 20 Propileno

Se obtuvo el propileno de una fuente comercial de gases especiales y era de calidad polimérica. Se pasó el propileno a través de un recipiente de 300 ml que contenía materiales de pretratamiento en el siguiente orden:

- 150 ml de tamices moleculares 5A
- 150 ml de Selexsorb CD

- 25 Ambos materiales de lecho de protección se secaron en una estufa a 260 °C durante 12 horas antes del uso.

Nitrógeno

El nitrógeno era de un grado de pureza ultra alta y se obtuvo de una fuente comercial de gases especiales. Se pasó el nitrógeno a través de un recipiente de 300 ml que contenía materiales de pretratamiento en el siguiente orden:

- 150 ml de tamices moleculares 5A
- 150 ml de Selexsorb CD

- 30

Ambos materiales de lecho de protección se secaron en una estufa a 260 °C durante 12 horas antes del uso.

Preparación y carga del catalizador

- 35 Se secó una muestra de 2 gramos de catalizador en una estufa de aire a 260 °C durante 2 horas. Se retiró el catalizador de la estufa e inmediatamente se pesó 1 gramo de catalizador. Se utilizaron lascas de cuarzo para forrar el fondo de una cesta, seguido por una carga de 0,5 o 1,0 gramos de catalizador en la cesta encima de la primera capa de cuarzo. Después se colocaron lascas de cuarzo sobre el catalizador. La cesta que contenía el catalizador y las lascas de cuarzo se colocó en una estufa a 260 °C durante la noche en aire durante aproximadamente 16 horas.

La cesta que contiene el catalizador y las lascas de cuarzo se retiró de la estufa y se colocó inmediatamente en el reactor y el reactor se ensambló inmediatamente.

- 40

Secuencia del ensayo

La temperatura del reactor se fijó a 170 °C y se purgó con 100 sccm (centímetro cúbicos estándar) del nitrógeno de pureza ultra alta durante 2 horas. Una vez purgado con nitrógeno el reactor durante 2 horas, la temperatura del reactor se redujo a 130 °C, se interrumpió la purga de nitrógeno y se cerró la ventilación del reactor. Se cargó una cantidad de 156,1 gramos de benceno en un recipiente de transferencia de 300 ml, realizado en un sistema cerrado. El recipiente de benceno se presurizó a 2169 kPa-a (300 psig) con nitrógeno de pureza ultra alta y se transfirió el benceno al reactor. La velocidad del agitador se fijó a 500 rpm y el reactor se dejó equilibrar durante 1 hora. Después se llenó un recipiente de transferencia Hoke de 75 ml con 28,1 gramos de propileno líquido y se conectó al recipiente del reactor, y después se conectó con nitrógeno de pureza ultra alta a 2169 kPa-a (300 psig). Una vez transcurrido el tiempo de agitación del benceno de una hora, se transfirió el propileno del recipiente de Hoke al reactor. La fuente de nitrógeno de 2169 kPa-a (300 psig) se mantuvo conectada al recipiente de propileno y se abrió al reactor durante toda la operación para mantener una presión de reacción constante durante el ensayo. Se tomaron muestras del producto líquido a los 30, 60, 90, 120 y 180 minutos después de la adición del propileno.

En los ejemplos que siguen, la selectividad es la relación en peso de diisopropilbenceno producto recuperado a isopropilbenceno producto recuperado (DIPB/IPB) una vez que la conversión de propileno alcanzó más del 99 %. La actividad de todos los ejemplos se determina calculando la constante de velocidad de segundo orden de un reactor por lotes utilizando técnicas matemáticas conocidas por los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

Se cargaron en un reactor de autoclave dieciséis partes de agua y 1 parte de solución de aluminato de sodio al 45 % (22 % de Al_2O_3 , 19,5 % de Na_2O). Se agitó la solución a 60 rpm durante 1 a 24 horas a temperatura ambiente. Después, se añadieron 3,14 partes de SiO_2 (Ultrasil-VN3PM-Modified, conocido ahora como Sipernat 320C y que se puede obtener de Evoniks, anteriormente Degussa) y 0,02 partes de semillas de MCM-56 (torta seca) para formar la primera mezcla de reacción. Se selló el reactor y se sometió a pruebas de presión. Después se cargaron al reactor 0,53 partes de hexametilimina (HMI como 100 % orgánico) para formar la segunda mezcla de reacción. La segunda mezcla de reacción se agitó a 50 rpm durante menos de 48 horas a temperatura ambiente. Se calentó entonces el reactor a 151 °C a 50 rpm y los contenidos se dejaron cristalizar durante 28 horas formando una mezcla resultante. La mezcla resultante comprendía MCM-56 y menos de 10 % en peso de impurezas confirmado por difracción de rayos X. Se enfrió el reactor a 127 °C y el material orgánico se eliminó a través de la mezcla azeotrópica HMI/agua, esto es, "se evaporó rápidamente", a un recipiente de recogida. El disolvente evaporado ("condensado") se recogió para reciclaje combinándolo con HMI fresco adicional para los lotes subsiguientes. Se enfrió el reactor y se descargó el producto. El grado de cristalización se confirmó por área superficial BET. Los detalles de la formulación y los resultados de este ejemplo 1 se presentan en las tablas 4 y 5 que siguen.

Ejemplo comparativo 1.1

Se cargaron en un reactor de autoclave dieciséis partes de agua, 1 parte de solución de aluminato de sodio al 45 % (22 % de Al_2O_3 , 19,5 % de Na_2O), 3,13 partes de SiO_2 (Sipernat 320C), 0,02 partes de semillas de MCM-56, y 0,53 partes de hexametilimina (HMI como 100 % orgánico). Se selló el reactor y se sometió a pruebas de presión. La solución resultante se agitó a 250 rpm durante menos de 48 horas a temperatura ambiente. Se calentó entonces el autoclave a 151 °C a 250 rpm y se dejaron reaccionar los contenidos durante 72 horas. En ese momento se confirmó por difracción de rayos X que el producto era amorfo. Se enfrió el reactor a 127 °C y el material orgánico se eliminó a través de la mezcla azeotrópica HMI/agua, esto es, "se evaporó rápidamente", a un recipiente de recogida. Se enfrió el reactor y se descargó el producto. La falta de cristalización se confirmó por el área superficial BET. Los detalles de la formulación y los resultados para este ejemplo comparativo 1.1 se presentan en las tablas 4 y 5 que siguen.

Ejemplo 1.2

Se cargaron en un reactor de autoclave dieciséis partes de agua, 1 parte de solución de aluminato de sodio al 45 % (22 % de Al_2O_3 , 19,5 % de Na_2O), 3,14 partes de SiO_2 (Sipernat 320C) y 0,02 partes de semillas de MCM-56 (torta seca) para formar la primera mezcla de reacción, y después se cargaron en el reactor 0,53 partes de hexametilimina (HMI como 100 % orgánico) para formar la segunda mezcla de reacción. Se selló el reactor y se sometió a pruebas de presión. La segunda mezcla de reacción se agitó a 250 rpm durante menos de 48 horas a temperatura ambiente. Se calentó el reactor a 151 °C a 250 rpm y los contenidos se dejaron cristalizar durante 72 horas formando una mezcla resultante. La mezcla resultante comprendía MCM-56 y menos de 10 % en peso de impurezas según lo confirmado por difracción de rayos X. Se enfrió el reactor a 127 °C y el material orgánico se eliminó a través de la mezcla azeotrópica HMI/agua, esto es, "se evaporó rápidamente", a un recipiente de recogida. Se enfrió el reactor y se descargó el producto. Para algunos cristales, el grado de cristalización fue confirmado por el área superficial BET. Los detalles de la formulación y los resultados para este ejemplo 1.2 se presentan en las tablas 4 y 5 que siguen.

Ejemplo 2

Se cargaron en un reactor de autoclave dieciséis partes de agua, 1 parte de solución de aluminato de sodio al 45 % (22 % de Al_2O_3 , 19,5 % de Na_2O). Se agitó la solución a 60 rpm durante 1 a 24 horas a temperatura ambiente.

Después se añadieron 3,14 partes de SiO₂ (Sipernat 320C) y 0,02 partes de semillas de MCM-56 (torta seca) para formar la primera mezcla de reacción. Se selló el reactor y se sometió a pruebas de presión. Después se cargaron al reactor 0,53 partes de hexametilenoimina (HMI como 100 % orgánico) para formar la segunda mezcla de reacción. La segunda mezcla de reacción se agitó a 50 rpm durante menos de 48 horas a temperatura ambiente. Se selló el reactor, se calentó a 141,5 °C a 50 rpm y se dejaron cristalizar los contenidos durante 36 horas formando una mezcla resultante. La mezcla resultante comprendía MCM-56 y menos de 10 % en peso de impurezas confirmado por difracción de rayos X. Se enfrió el reactor a 127 °C y el material orgánico se eliminó a través de la mezcla azeotrópica HMI/agua, esto es, "se evaporó rápidamente", a un recipiente de recogida. El disolvente evaporado ("condensado") se recogió para reciclaje combinándolo con HMI fresco adicional para los lotes subsiguientes. Se enfrió el reactor y se descargó el producto. El grado de cristalización se confirmó por área superficial BET. Los detalles de la formulación y los resultados para este ejemplo 2 se presentan en las tablas 4 y 5 que siguen.

Ejemplo 3

A aproximadamente 0,02 partes de semillas de MCM-56 en estado como sintetizado, a la izquierda del reactor procedentes de una cristalización previa de MCM-56, se añadieron 0,72 partes de agua y 1 parte de USALCO al 5 %, una solución de aluminato de sodio (la solución tal como se recibe se diluye con agua adicional desde el original 22 % de Al₂O₃ y 19,5 % de Na₂O hasta tener 2,9 % de Al₂O₃ y 1,8 % de Na₂O) en un reactor de autoclave. Se agitó la solución a 60 rpm durante 1 a 24 horas a temperatura ambiente. Después se añadieron 0,31 partes de SiO₂ (Sipernat 320C) para formar la primera mezcla de reacción. Se selló el reactor y se sometió a pruebas de presión. Después se cargaron en el reactor 0,053 partes de hexametilenoimina (HMI como 100 % orgánico) para formar la segunda mezcla de reacción. La segunda mezcla de reacción se agitó a 60 rpm durante menos de 48 horas a temperatura ambiente. Se selló el reactor, se calentó a 148,5 °C a 60 rpm y se dejó que los contenidos cristalizaran durante 36 horas formando una mezcla resultante. La mezcla resultante comprendía MCM-56 y menos de 10 % en peso de impurezas confirmado por difracción de rayos X. Se enfrió el reactor a 127 °C y el material orgánico se eliminó a través de la mezcla azeotrópica HMI/agua, esto es, "se evaporó rápidamente", a un recipiente de recogida. El disolvente evaporado ("condensado") se recogió para reciclaje combinándolo con HMI fresco adicional para los lotes subsiguientes. Se enfrió el reactor y se descargó el producto. El grado de cristalización se confirmó por área superficial BET. Los detalles de la formulación y los resultados para este ejemplo 3 se presentan en las tablas 4 y 5 que siguen.

Ejemplo comparativo 3.1

A 0,702 partes de agua se añadió 1 parte de aluminato de sodio al 5 % obtenible de USALCO (la solución tal como se recibe se diluye con agua adicional desde el original 22 % de Al₂O₃ y 19,5 % de Na₂O hasta tener 2,9 % de Al₂O₃ y 1,8 % de Na₂O) en un reactor de autoclave. Se agitó la solución a 60 rpm durante 1 a 24 horas a temperatura ambiente. Después se añadieron 0,31 partes de SiO₂ (Sipernat 320C) para formar una primera mezcla de reacción, pero sin cristales de siembra. Se selló el reactor y se sometió a pruebas de presión. Después se cargaron en el reactor 0,053 partes de hexametilenoimina (HMI como 100 % orgánico) para formar la segunda mezcla de reacción. La segunda mezcla de reacción se agitó a 60 rpm durante menos de 48 horas a temperatura ambiente. Se selló el reactor, se calentó a 148,5 °C a 60 rpm y se dejó que cristalizaran los contenidos durante 61 horas. Se confirmó MCM-56 por difracción de rayos X. Se enfrió el reactor a 127 °C y el material orgánico se eliminó a través de la mezcla azeotrópica HMI/agua, esto es, "se evaporó rápidamente", a un recipiente de recogida. El disolvente evaporado ("condensado") se recogió para reciclaje combinándolo con HMI fresco adicional para los lotes subsiguientes. Se enfrió el reactor y se descargó el producto. El grado de cristalización se confirmó por área superficial BET. Los detalles de la formulación y los resultados para este ejemplo comparativo 3.1 se presentan en las tablas 4 y 5 que siguen.

Ejemplo comparativo 4

A aproximadamente 0,02 partes de semillas de MCM-56 en estado como sintetizado, a la izquierda del reactor procedentes de una cristalización anterior de MCM-56, se añadieron 0,72 partes de agua y 1 parte de USALCO al 5 % (la solución tal como se recibe se diluye con agua adicional desde el original 22 % de Al₂O₃ y 19,5 % de Na₂O hasta tener 2,9 % de Al₂O₃ y 1,8 % de Na₂O) en un reactor de autoclave. Se agitó la solución a 60 rpm durante 1 a 24 horas a temperatura ambiente. Después se añadieron 0,32 partes de SiO₂ (Sipernat 320C) para formar la primera mezcla de reacción. Se selló el reactor y se sometió a pruebas de presión. Después se cargaron en el reactor 0,17 partes de hexametilenoimina (HMI como 100 % orgánico) para formar la segunda mezcla de reacción. La segunda mezcla de reacción se agitó a 60 rpm durante menos de 48 horas a temperatura ambiente. Se selló el reactor, se calentó a 141,5 °C a 60 rpm y se dejó que cristalizaran los contenidos durante 33 horas, momento en el que se detuvo la cristalización debido a que la mezcla resultante no progresa hasta cristalización completa. Se enfrió el reactor a 127 °C y el material orgánico se eliminó a través de la mezcla azeotrópica HMI/agua, esto es, "se evaporó rápidamente", a un recipiente de recogida. Se enfrió el reactor y se descargó el producto. La falta de cristalización fue confirmada por área superficial BET. Los detalles de la formulación y los resultados para este ejemplo comparativo 4 se presentan en las tablas 4 y 5 que siguen.

Ejemplo comparativo 4.1

Se cargaron en un reactor autoclave una parte de USALCO al 5 % (la solución tal como se recibe se diluye con agua adicional desde el original 22 % de Al_2O_3 y 19,5 % de Na_2O hasta tener 2,9 % de Al_2O_3 y 1,8 % de Na_2O) y 0,72 partes de agua. Después se añadieron 0,32 partes de SiO_2 (Sipernat 320C). Se selló el reactor y se sometió a prueba de presión. Se agitó la solución a 60 rpm durante 1 a 24 horas a temperatura ambiente. Después se cargaron en el reactor 0,17 partes de hexametilenoimina (HMI como 100 % orgánico) para formar la segunda mezcla de reacción. La segunda mezcla de reacción se agitó a 60 rpm durante menos de 48 horas a temperatura ambiente. Se selló el reactor, se calentó a 141,5 °C a 60 rpm y se dejó que cristalizaran los contenidos durante 69 horas. En ese momento, la cristalización a MCM-56 se confirmó mediante difracción de rayos X, se enfrió el reactor a 127 °C y la materia orgánica se eliminó a través de la mezcla azeotrópica HMI/agua, esto es, "se evaporó rápidamente", a un recipiente de recogida. Se enfrió el reactor y se descargó el producto. El grado de cristalización se confirmó por área superficial BET. Los detalles de la formulación y los resultados para este ejemplo comparativo 4.1 se presentan en las tablas 4 y 5 a continuación.

Ejemplo comparativo 5

Se cargaron en un reactor de autoclave dieciséis partes de agua, 1 parte de solución de aluminato de sodio al 45 % (22 % de Al_2O_3 , 19,5 % de Na_2O). Se agitó la solución entre 60 y 250 rpm durante 1 a 24 horas a temperatura ambiente. Después se añadieron al reactor 3,43 partes de SiO_2 (Sipernat 320C). Se selló el reactor y se sometió a pruebas de presión. Después se cargaron al reactor 0,53 partes de hexametilenoimina (HMI como 100 % orgánico) para formar la segunda mezcla de reacción. La segunda mezcla de reacción se agitó a 60 rpm durante menos de 48 horas a temperatura ambiente. Se selló el reactor, se calentó a 148,5 °C a 60 rpm y se dejó cristalizar el contenido durante 56 horas. En ese momento, la cristalización a MCM-56 se confirmó mediante difracción de rayos X, se enfrió el reactor a 127 °C y la materia orgánica se eliminó a través de la mezcla azeotrópica HMI/agua, esto es, "se evaporó rápidamente", a un recipiente de recogida. Se enfrió el reactor y se descargó el producto. El grado de cristalización se confirmó por área superficial BET. Los detalles de la formulación y los resultados para este ejemplo comparativo 5 se presentan en las tablas 4 y 5 que siguen.

Tabla 4

Ejemplo	SiO_2/Al_2O_3	OH/SiO_2	H_2O/SiO_2	R/SiO_2	M/SiO_2	Semillas
1	19	0,12	19	0,11	0,14	1,0
1.1 †	19	0,12	19	0,11	0,14	1,0
1.2	19	0,12	19	0,11	0,14	1,0
2	19	0,12	19	0,11	0,14	1,0
3	17	0,11	18	0,11	0,13	1,0
3.1 †	17	0,11	18	0,11	0,13	0,0
4 †	17	0,11	19	0,34	0,12	1,0
4.1 †	17	0,11	19	0,36	0,12	0,0
5 †	21	0,11	17	0,10	0,13	0,0

* Semillas en porcentaje en peso basado en el peso de los cristales recuperados de la mezcla de reacción.

† Ejemplo comparativo

Tabla 5

Ejemplo	Temperatura, °C	Velocidad de agitación, rpm	Tiempo**
1	151	50	28
1.1 †	151	250	72 (amorfo)
1.2	151	250	72
2	141,5	50	36
3	148,5	60	36
3.1 †	148,5	60	61
4 †	141,5	60	33 (no completamente cristalizado)
4.1 †	141,5	60	69 (muy lento)
5 †	148,5	60	56

** Tiempo en horas hasta que la cristalización es completa o no progresa.

† Ejemplo comparativo

Ejemplo 6

Para formular el catalizador que comprende MCM-56 "sembrado *ex-situ*" fabricado por el presente procedimiento mejorado, se combinaron 60 partes de producto MCM-56 recuperado del ejemplo 1 (base 100 % de sólidos) con 40 partes de alúmina pseudoboehmita UOP Versal 300™ (base 100 % de sólidos). El polvo seco combinado se colocó en una balanza de laboratorio Lancaster Muller y se mezcló durante 30 minutos. Se añadió suficiente agua durante la mezcla para producir una pasta extrusionable. La pasta extrusionable se conformó en un extruido de forma cuadrilobulada de 0,127 cm (1/20") utilizando un extrusor Bonnot de laboratorio de 5,08 cm (2 pulgadas). El extruido se secó durante la noche a 121 °C en una estufa. El extruido seco se calentó a una velocidad de 2,4 °C por minuto a 538 °C y se mantuvo durante 3 horas bajo corriente de nitrógeno. El producto extruido se enfrió entonces a temperatura ambiente y se humidificó con aire saturado durante la noche. El producto extruido humidificado se intercambié con 5 mililitros de nitrato de amonio 1 N por gramo de catalizador durante 1 hora. El intercambio de nitrato de amonio se repitió con nitrato de amonio fresco. El producto extruido intercambiado con amonio se lavó después con 5 volúmenes de agua desionizada por volumen de producto extruido para eliminar el nitrato residual. El producto extruido lavado se secó durante la noche en una estufa a 121 °C. El producto extruido se calcinó entonces en una mezcla de nitrógeno/aire en las siguientes condiciones. Se elevó la temperatura del extruido desde temperatura ambiente hasta 426 °C en una mezcla de 1 % de O₂/99 % de N₂ a una velocidad de calentamiento de 28 °C por hora y se mantuvo a 426 °C durante 3 horas. Se aumentó entonces la temperatura a 482 °C a una velocidad de 28 °C por hora y se mantuvo a 482 °C durante 3 h adicionales. A 482 °C, se aumentó el O₂ en etapas hasta 7,6 % de O₂. El producto extruido se mantuvo a 482 °C en la corriente de 7,6 % de O₂/92,4 % de N₂ durante 3 horas adicionales. Se elevó entonces la temperatura a 534 °C a una velocidad de 28 °C por hora. El porcentaje de O₂ se incrementó gradualmente hasta 12,6 % de O₂, y el producto extruido se mantuvo a 534 °C en 12,6 % de O₂ durante 12 horas. El producto extruido se enfrió después a temperatura ambiente.

El catalizador que comprende MCM-56 fabricado en este ejemplo 6 se caracterizó midiendo el área superficial BET, la concentración de sodio determinada por plasma acoplado inductivamente (ICP) por un método comúnmente conocido. La actividad alfa (craqueo con hexano) se determinó como se describe en la patente de Estados Unidos nº 3.354.078.

Ejemplos 7, 8 y 10 y Ejemplo comparativo 9

Se formularon tres catalizadores adicionales como en el ejemplo 6, excepto que uno comprendía 60 % en peso de MCM-56 y 40 % en peso de alúmina (ejemplo 7), otro comprendía 80 % en peso de MCM-56 y 20 % en peso de alúmina (ejemplo 8), y otro comprendía 20 % en peso de MCM-56 y 80 % en peso de alúmina (ejemplo comparativo 9) y otro comprendía 65 % en peso de MCM-56 y 35 % en peso de alúmina (ejemplo 10). Los catalizadores que comprenden MCM-56 fabricados en estos ejemplos se caracterizaron por la medida del área superficial BET, la concentración de sodio determinada por ICP y la actividad de prueba alfa (craqueo con hexano) como se conoce comúnmente en la literatura de patentes.

Ejemplo 11

De manera similar, se formuló un catalizador con 60 % en peso de MCM-56, 40 % en peso de alúmina según el ejemplo 6 utilizando cristal de MCM-56 "sembrado *in situ*" preparado según el ejemplo 3.

Ejemplo comparativo 12

De manera similar, se formuló un catalizador con un 100 % en peso de MCM-56, 0 % en peso de alúmina según el ejemplo 6 utilizando un cristal de MCM-56 "no sembrado" preparado según el ejemplo comparativo 5.

Ejemplo comparativo 13

De manera similar, se formuló un catalizador con un 80 % en peso de MCM-56, 20 % en peso de alúmina según el ejemplo 6 utilizando un cristal de MCM-56 "no sembrado" preparado según el ejemplo comparativo 5.

Ejemplo comparativo 14

De manera similar, se formuló un catalizador con un 80 % en peso de MCM-56, 20 % en peso de alúmina según el ejemplo 6 utilizando un cristal de MCM-56 "no sembrado" preparado según el ejemplo comparativo 5. Se utilizó 0,05 % en peso de alcohol polivinílico como ayuda de extrusión en el procedimiento de formulación.

Ejemplo 15

A fin de ensayar adicionalmente los catalizadores de los ejemplos 6 a 14, se cargaron 0,5 gramos de catalizador extruido en una cesta de malla metálica junto con 12 gramos de lascas de cuarzo. La cesta y el contenido se secaron durante la noche (~ 16 horas) en una estufa a 260 °C. La cesta se cargó en un autoclave Parr de 300 cc. Se selló el autoclave y se purgó libre de aire con corriente de nitrógeno. Se calentó el autoclave a 170 °C y se purgó con 100 sccm (centímetros cúbicos estándar) de nitrógeno durante 2 horas. El agitador del autoclave se fijó a 500 rpm. Después, se transfirieron 156,1 gramos de benceno al autoclave, y se fijó la temperatura a 130 °C a una velocidad

de agitación de 500 rpm durante 1 hora. Después de 1 hora, se transfirieron 28,1 gramos de propileno al autoclave utilizando un recipiente de transferencia Hoke de 75 cc. Se mantuvo una presión de cabeza constante en el autoclave utilizando una capa de nitrógeno. Se tomaron muestras de producto líquido a los 30, 60, 90, 120 y 180 minutos. Las muestras líquidas se analizaron en un cromatógrafo de gases (GC) Agilent 5890. Los datos de GC se ajustaron a un modelo cinético de 2° orden. La constante de velocidad cinética de segundo orden para la conversión de benceno y propileno se calculó junto con la relación de diisopropilbenceno (DIPB) a cumeno y triisopropilbenceno (TRIPB) a cumeno a las 3 horas de tiempo en la corriente.

La tabla 6 y las figuras 1, 2, 3 y 4 resumen las propiedades físicas y catalíticas de las composiciones del catalizador MCM-56 "sembrado *ex situ*" (ejemplos 6 a 10), de las composiciones del catalizador MCM-56 sembrado "*in situ*" (ejemplo 11), y de las composiciones del catalizador MCM-56 "no sembrado" (ejemplos comparativos 12 a 14).

La figura 1 muestra que la relación DIPB/IPB generalmente disminuye a medida que el contenido de MCM-56 en el extruido disminuye del 100 % al 20 %. La figura 2 muestra claramente que los componentes pesados (TRI-IPB), que requieren una reacción de transalquilación adicional y difícil (en operación comercial) de vuelta al cumeno, se reducen cuando el contenido de MCM-56 es menor que el 80 % en peso y preferiblemente menor que el 65 % en peso y más preferiblemente menor que el 60 % en peso. La figura 3 muestra que se puede mantener una constante de velocidad de segundo orden para la alquilación de propileno con benceno k_2 mayor que o igual a 0,20 a pesar de que el contenido de zeolita se reduce de 100 % a 20 %. La figura 4 muestra que la relación de DIPB/TRI-IPB es relativamente constante en el intervalo de contenido de MCM-56 de 20 a 100 % en peso. Todos los datos de MCM-56 sembrado "*ex-situ*" de las figuras están en las tablas.

Tabla 6

MCM-56 (% en peso), Al ₂ O ₃ (% en peso)	Ejemplo 6		
	40/60	40/60	40/60
SODIO (% en peso)	0,0269	0,017	0,0215
Actividad alfa	230	300	220
Constante de velocidad (1)	287	441	397
DIPB/Cumeno (2)	14,6	14,5	16
TRIPB/Cumeno (3)	1,37	1,3	1,66
TRIPB/DIPB	0,09	0,09	0,10
Área superficial BET (m ² /g)	389	379	390
Área superficial de zeolita (m ² /g)	110	95	99
Área superficial de la matriz (m ² /g)	279	284	290

Tabla 6 (continuación)

MCM-56 (% en peso), Al ₂ O ₃ (% en peso)	Ejemplo 7			
	60/40	60/40	60/40	60/40
SODIO (% en peso)	NA	NA	0,0362	0,0435
Actividad alfa	220	NA	240	270
Constante de velocidad (1)	0,318 0,348 0,227	0,358 0,392 0,289	360	0,414 0,447 0,439
DIPB/Cumeno (2)	14,9 15,7 16,4	17,2 15,4 16,0	17	15,6 17,0 18,1
TRIPB/Cumeno (3)	1,34 1,51 1,58	1,89 1,59 1,61	1,86	1,85 1,48 2,11
TRIPB/DIPB	0,09 0,10 0,10	0,11 0,10 0,10	0,11	0,12 0,09 0,12
Área superficial BET (m ² /g)	396	428	382	394
Área superficial de zeolita (m ² /g)	144	157	136	151
Área superficial de la matriz (m ² /g)	252	271	246	243

Tabla 6 (continuación)

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
MCM-56 (% en peso), Al ₂ O ₃ (% en peso)	80/20	20/80	65/35
SODIO (% en peso)	0,0376	NA	NA
Actividad alfa	200	110	290
Constante de velocidad (1)	0,199 0,141 0,160	0,24	0,443 0,448 0,484
DIPB/Cumeno (2)	16,1 17,3 17,1	12,2	12,2 14,4 13,9
TRIPB/Cumeno (3)	1,61 1,90 1,88	1,22	1,14 1,29 1,19
TRIPB/DIPB	0,10 0,11 0,11	0,10	0,09 0,09 0,09
Área superficial BET (m ² /g)	435	342	425
Área superficial de zeolita (m ² /g)	212	34	171
Área superficial de la matriz (m ² /g)	223	308	255

5

Ejemplo 16

Las zeolitas MCM-56 se fabricaron utilizando la síntesis de zeolita sembrada, como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 1. La zeolita MCM-49 se fabricó también utilizando semillas y se formuló en un catalizador como en el ejemplo 8. Los catalizadores que comprenden MCM-56 se formularon en catalizadores como en los ejemplos 16 a 19. Estos catalizadores formulados se colocaron después en un aparato de ensayo para determinar su selectividad para los subproductos de dietilbenceno (DEB) (medido por la suma de los dietilbencenos dividida por el etilbenceno (EB)). El aparato de ensayo consistía en un sistema de alimentación para suministrar benceno (B) y etileno (E); una zona de mezcla para asegurar la disolución apropiada del etileno en el benceno; un reactor que consiste en un tubo de acero inoxidable de 1,27 cm (1/2"); un elemento de calefacción capaz de mantener un perfil de temperatura lineal +/- 4 °C; una válvula de muestreo en línea para la recogida automatizada de muestras; y un GC que contiene un FID para determinar las cantidades relativas de especies de hidrocarburos presentes en el efluente. Aproximadamente un gramo de catalizador se empaqueta en el reactor con un carburo de silicio de tamaño de partícula pequeño como diluyente para asegurar una buena distribución del flujo. El reactor contiene también un par térmico interno de 0,158 cm (1/16") para determinar el perfil de temperatura interna (5 puntos). La temperatura y la presión del ensayo se establecieron nominalmente a 180 °C en la entrada del lecho del reactor y aproximadamente 3447,4 kPa (500 psig) a la salida del lecho del reactor. La relación molar de benceno a etileno (B:E) se estableció nominalmente en 19. El flujo total se ajustó para alcanzar conversiones inferiores al 100 %. Se ensayaron cinco catalizadores diferentes y se muestran los resultados para los ejemplos 16.1 a 16.5. La conversión es una medida de la conversión de etileno (etileno convertido dividido por etileno alimentado).

25 Ejemplo comparativo 16.1

En un ejemplo comparativo, se sometió a ensayo un material con 80 % en peso de MCM-49, 20 % en peso de aglutinante de alúmina en un intervalo de conversiones. La selectividad se muestra en la figura 5 y en la tabla 7.

Ejemplo 16.2

30 Se sometió a ensayo un material con 40 % en peso de MCM-56 sembrado, un 60 % en peso de aglutinante de alúmina en un intervalo de conversiones. La selectividad se muestra en la figura 5 y en la tabla 7.

Ejemplo 16.3

Se sometió a ensayo un material con 60 % en peso de MCM-56 sembrado, un 40 % en peso de aglutinante de alúmina en un intervalo de conversiones. La selectividad se muestra en la figura 5 y en la tabla 7.

Ejemplo 16.4

Se sometió a ensayo un material con 80 % en peso de MCM-56 sembrado, un 20 % en peso de aglutinante de alúmina en un intervalo de conversiones. La selectividad se muestra en la figura 5 y en la tabla 7.

Ejemplo comparativo 16.5

- 5 Se sometió a ensayo un material con 20 % en peso de MCM-56 sembrado, un 80 % en peso de aglutinante de alúmina en un intervalo de conversiones. La selectividad se muestra en la figura 5 y en la tabla 7.

Tabla 7

	Conversión de etileno	Selectividad (DEB/EB)	B: E (molar)	DEB peso/ EB peso
Ej. 16.1 †	50,2 %	0,035	20,33	3,7 %
Ej. 16.1 †	26,8 %	0,025	18,66	2,5 %
Ej. 16.1 †	18,6 %	0,0206	18,9	2,0 %
Ej. 16.1 †	23,5 %	0,02266	19	2,3 %
Ej. 16.2	27,4 %	0,02205	19,17	2,2 %
Ej. 16.2	16,7 %	0,01787	18,16	1,7 %
Ej. 16.2	13,8 %	0,0162	18,57	1,6 %
Ej. 16.2	16,7 %	0,0166	18,6	1,6 %
Ej. 16.3	55,9 %	0,034854	20,56	3,8 %
Ej. 16.3	34,5 %	0,0254	19,12	2,6 %
Ej. 16.3	22,5 %	0,0197	19,03	2,0 %
Ej. 16.3	26,3 %	0,0212	19,14	2,1 %
Ej. 16.4	61,8 %	0,04525	20,8	5,0 %
Ej. 16.4	44,7 %	0,03611	19,4	3,7 %
Ej. 16.4	29,0 %	0,02665	19,25	2,7 %
Ej. 16.4	30,7 %	0,0269	19,35	2,7 %
Ej. 16.5 †	10,2 %	0,019239	18,45	1,9 %
Ej. 16.5 †	6,1 %	0,018582	17,67	1,7 %
Ej. 16.5 †	4,9 %	0,019	18	1,8 %
Ej. 16.5 †	5,7 %	0,0178	18	1,7 %

† ejemplo comparativo

- 10 La Tabla 7 muestra la selectividad para cada ejemplo de catalizador a diferentes niveles de conversión. La selectividad es una medida de la suma de los productos DEB dividida por el producto EB. También se ajusta por la proporción inversa de la relación B:E para garantizar que los datos sean comparables.

La figura 5 muestra un gráfico de la selectividad de etilbenceno para cada ejemplo frente a la conversión de etileno. A partir de este gráfico, se pueden sacar varias conclusiones importantes:

- El MCM-56 sembrado tiene una conversión muy alta en comparación con el MCM-49.
- 15 • Al reducir el contenido de zeolita, se sacrifica algo de actividad, pero con la ventaja de reducir la selectividad de los subproductos de DEB. La operación con este catalizador reduce el consumo de servicios porque se requiere menos destilación con una menor concentración de DEB.
- La ventaja del menor contenido de zeolita se limita a un intervalo en peso de cristal/aglutinante por debajo de 80/20 y por encima de 20/80 porque, en el nivel o por debajo del nivel de 20/80, la conversión es demasiado
- 20 baja para ser comercialmente útil (<10 % en comparación con > 10 % para el resto de los catalizadores).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la alquilación selectiva de benceno con un agente alquilante para formar un benceno monoalquilado, que comprende:

(i) producir material MCM-56 cristalino poroso sintético mediante un método que comprende las etapas de:

- 5 a) preparar una primera mezcla de reacción que contiene fuentes de catión de metal (M) alcalino o alcalinotérreo, un óxido de un elemento trivalente X, un óxido de un elemento tetravalente Y, cristales de siembra de zeolita y agua, teniendo dicha primera mezcla de reacción una composición en términos de relaciones molares de óxidos dentro de los siguientes intervalos:

$$YO_2/X_2O_3 = 5 \text{ a } 35;$$

10 $H_2O/YO_2 = 10 \text{ a } 70;$

$$OH/YO_2 = 0,05 \text{ a } 0,20;$$

$$M/YO_2 = 0,05 \text{ a } 3,0;$$

15 comprendiendo además dicha primera mezcla de reacción cristales de siembra de zeolita en una cantidad desde mayor que o igual a 0,05 % en peso hasta menor que o igual a 5 % en peso, basada en el peso de dicha primera mezcla de reacción, en donde dichos cristales de siembra de zeolita presentan el patrón de difracción de rayos X de un material de la familia MCM-22;

- 20 b) añadir un agente director R a la mezcla de reacción de la etapa a) para formar una segunda mezcla de reacción, estando dicho agente director R en términos de una relación molar dentro del siguiente intervalo: $R/YO_2 = 0,08 \text{ a } 0,3$, en donde dicho agente director R se selecciona del grupo que consiste en ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, hexametiliminina (HMI), heptametiliminina, homopiperazina y combinaciones de las mismas;

- 25 c) cristalizar dicha segunda mezcla de reacción de la etapa b) en condiciones de temperatura de 90 °C a 175 °C y un tiempo de menos de 90 horas para formar una mezcla de productos que comprende cristales de un material MCM-56 sembrado y menos de 10 % en peso de cristales de impurezas que no son MCM-56 basado en el peso total de dichos cristales de MCM-56 en dicha mezcla de productos, como se identifica por difracción de rayos X; y

- d) separar y recuperar al menos una porción de dichos cristales de dicho material MCM-56 sembrado de dicha mezcla de productos de la etapa c),

30 en donde dichos cristales de dicho material MCM-56 sembrado tienen un patrón de difracción de rayos X como se muestra en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Espaciado d interplanar (Angstroms)	Intensidad relativa
12,4 ± 0,2	vs
9,9 ± 0,3	m
6,9 ± 0,1	w
6,4 ± 0,3	w
6,2 ± 0,1	w
3,57 ± 0,07	m-s
3,44 ± 0,07	vs

(ii) combinar dichos cristales de MCM-56 sembrados con un aglutinante en una relación en peso de cristal/aglutinante de más de 20/80 a 80/20 para formar una composición catalizadora; y

- 35 (iii) poner en contacto una materia prima que contiene dicho benceno y dicho agente alquilante con dicha composición catalizadora bajo condiciones de alquilación efectivas para formar un producto que comprende dicho benceno monoalquilado, incluyendo dichas condiciones de alquilación una temperatura de 0 °C a 500 °C, una presión de 0,2 a 25000 kPa-a, una relación molar de dicho benceno a dicho agente alquilante de 0,1:1 a 50:1, y una velocidad espacial en peso por hora de alimentación (WHSV) basada en dicho agente alquilante de 0,1 a 500 h⁻¹.

40 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la relación en peso de cristal/aglutinante es de 40/60 a 80/20 o

de 40/60 a 60/40.

3. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dicho producto de la etapa (iii) que comprende además benceno dialquilado y benceno trialquilado, y la relación en peso de benceno trialquilado a benceno dialquilado está en el intervalo de 0,08 a 0,12.
- 5 4. El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho compuesto aromático alquilable es benceno, dicho agente alquilante es etileno y dicho compuesto aromático monoalquilado es etilbenceno.
5. El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho compuesto aromático alquilable es benceno, dicho agente alquilante es propileno y dicho compuesto aromático monoalquilado es cumeno.
- 10 6. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dicha cantidad de dichos cristales de siembra de zeolita en dicha primera mezcla de reacción varía desde mayor que o igual a 0,10 % en peso hasta menor que o igual a 3 % en peso, basado en el peso de la primera mezcla de reacción.
7. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dicho agente directivo R comprende hexametilenimina (HMI), X comprende aluminio e Y comprende silicio.
- 15 8. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dicha mezcla de la etapa c) comprende una cantidad menor que o igual a 5 % en peso de cristales de impurezas que no son de MCM-56, en base al peso total de dichos cristales de MCM-56 en dicha mezcla de productos, como se identifica por difracción de rayos X.
9. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dicha primera mezcla de reacción tiene una composición en términos de relaciones molares de óxidos dentro de los siguientes intervalos:

$$YO_2/X_2O_3 = 15 \text{ a } 20;$$

20 $H_2O/YO_2 = 15 \text{ a } 20;$

$$OH/YO_2 = 0,1 \text{ a } 0,15;$$

$$M/YO_2 = 0,11 \text{ a } 0,15;$$

- 25 comprendiendo además dicha primera mezcla de reacción cristales de siembra de zeolita en una cantidad desde mayor que o igual a 1 % en peso hasta menor que o igual a 3 % en peso, basado en el peso de la primera mezcla de reacción; y la etapa b) comprende añadir (HMI) como dicho agente director R a dicha primera mezcla de reacción para formar una segunda mezcla de reacción que tiene HMI en términos de una relación molar dentro del siguiente intervalo: $HMI/YO_2 = 0,1 \text{ a } 0,2$.

10. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dichas condiciones de cristalización de la etapa c) incluyen una temperatura de 125 °C a 175 °C durante 20 a 75 horas.

- 30 11. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dichos cristales de siembra de zeolita presentan dicho patrón de difracción de rayos X para dichos cristales de MCM-56 como se expone en la tabla 1 que sigue:

Tabla 1

Espaciado d interplanar (Angstroms)	Intensidad relativa
12,4 ± 0,2	vs
9,9 ± 0,3	m
6,9 ± 0,1	w
6,4 ± 0,3	w
6,2 ± 0,1	w
3,57 ± 0,07	m-s
3,44 ± 0,07	vs

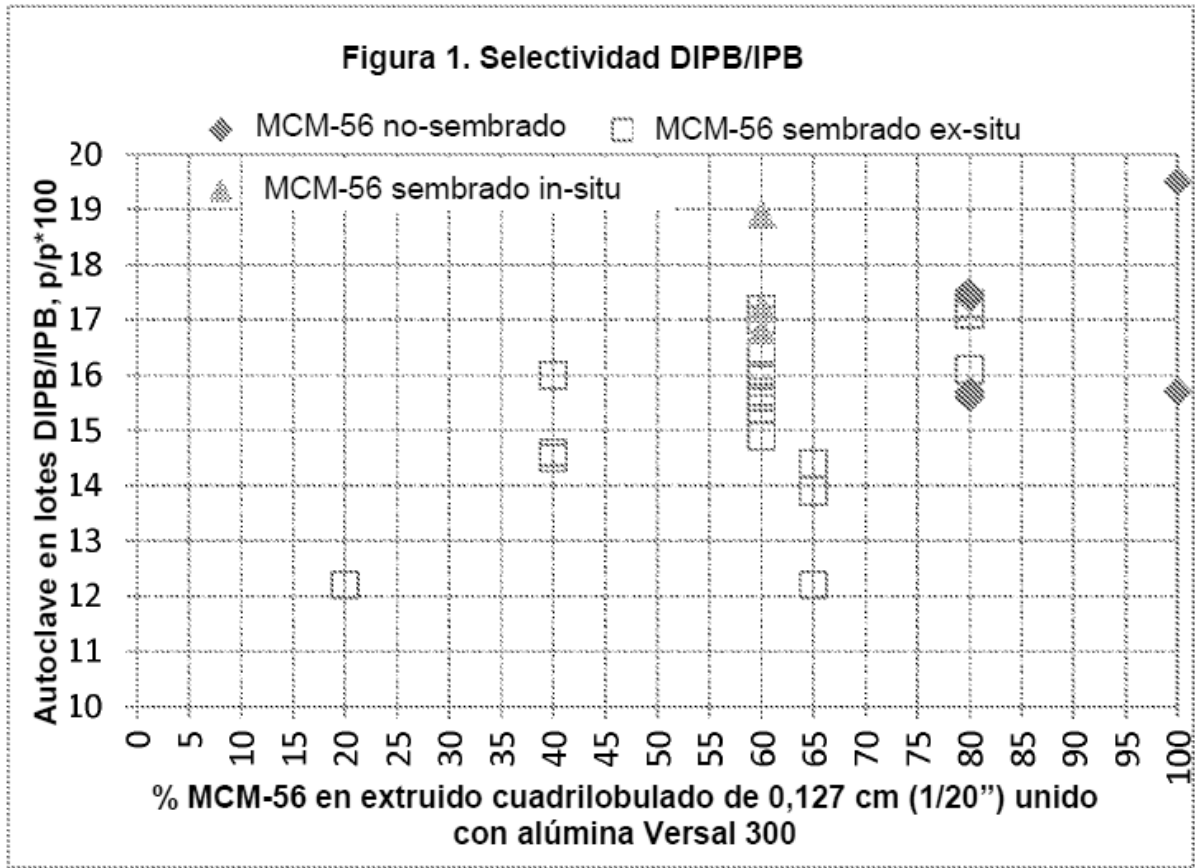
- 35 12. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dicha segunda mezcla de reacción de la etapa b) se envejece antes de la etapa de cristalización c) durante un período de 0,5 a 48 horas a una temperatura de 25 °C a 75 °C.

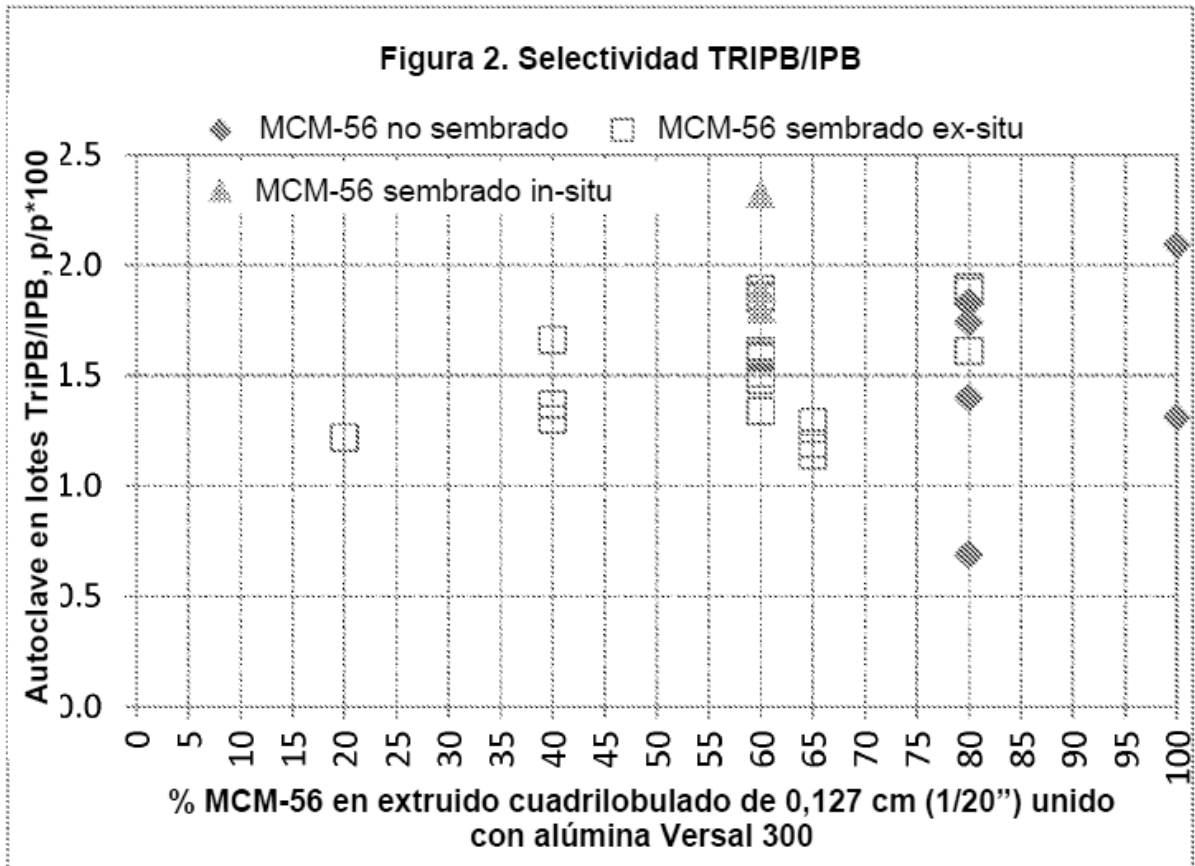
13. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde dichos cristales de MCM-56 de la etapa d) se tratan térmicamente calentando a una temperatura de 370 °C a 925 °C durante un tiempo de 1 minuto a 20 horas

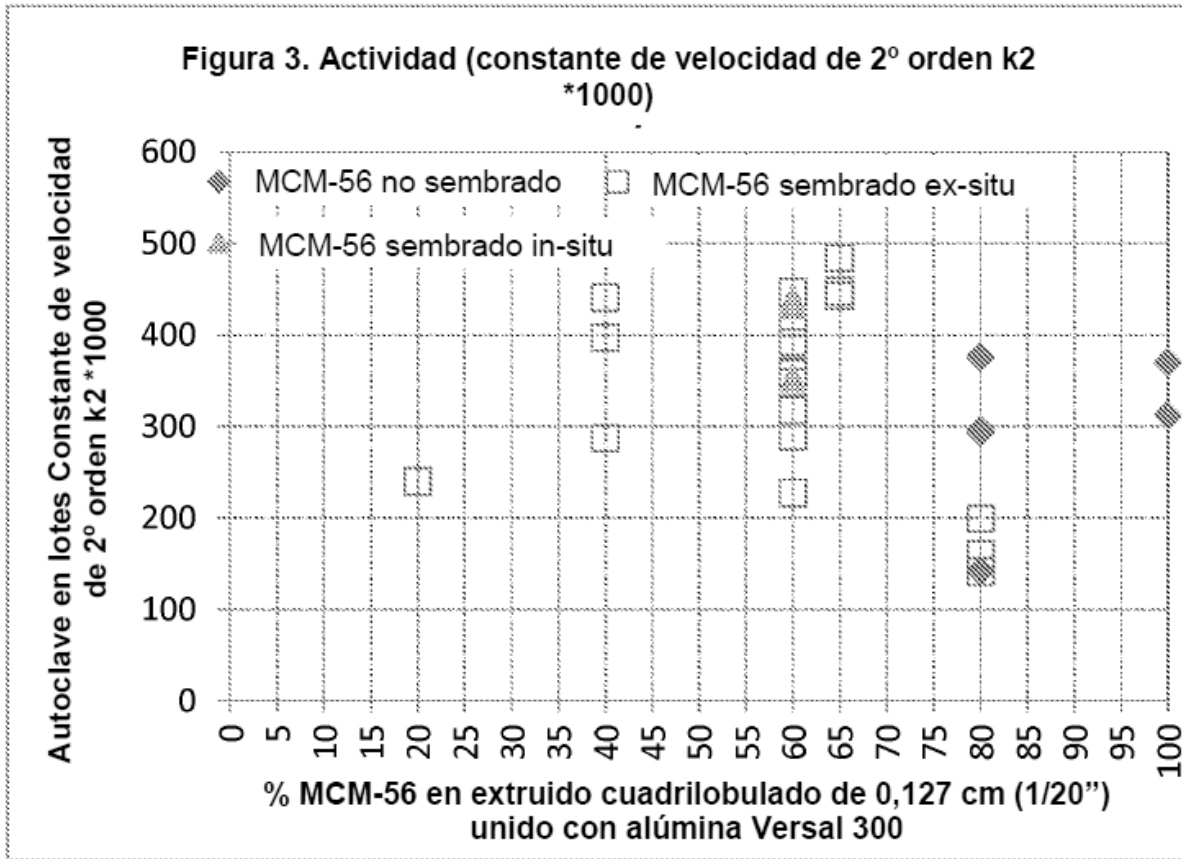
para formar cristales de MCM-56 calcinados, en donde dichos cristales de MCM-56 calcinados tienen un patrón de difracción de rayos X como se muestra en la tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Espaciado d interplanar (Angstroms)	Intensidad relativa
$12,4 \pm 0,2$	vs
$9,9 \pm 0,3$	m
$6,9 \pm 0,1$	w
$6,2 \pm 0,1$	w
$3,55 \pm 0,07$	m-s
$3,42 \pm 0,07$	vs







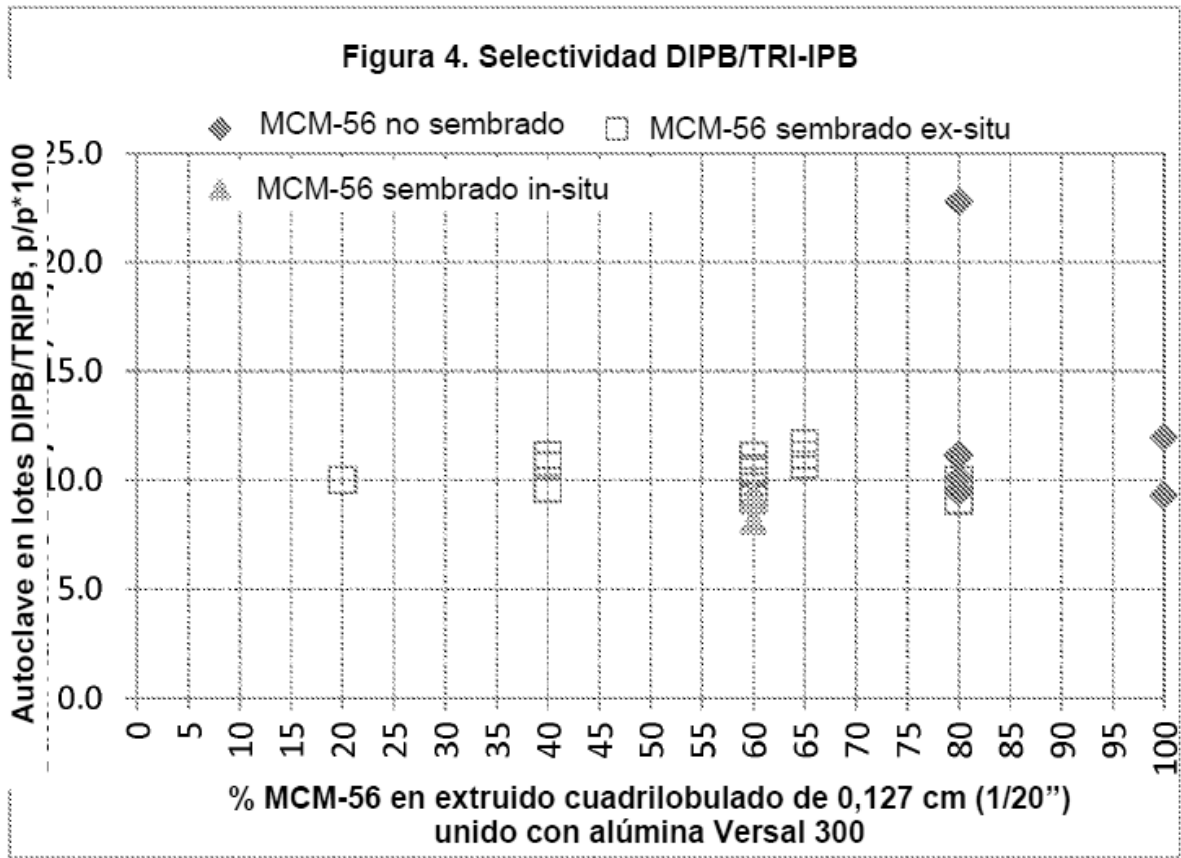


FIG. 5

