

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 484**

51 Int. Cl.:

B01J 29/40 (2006.01)
B01J 29/42 (2006.01)
B01J 29/48 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C01B 39/38 (2006.01)
C07C 5/27 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.08.2016 PCT/US2016/046589**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2017 WO17030906**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2016 E 16754379 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3337610**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de catalizadores ZSM-5 desilicatados para la isomerización de xileno**

30 Prioridad:

18.08.2015 US 201562206511 P

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

04.03.2021

73 Titular/es:

**BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.
(100.0%)
501 Westlake Park Boulevard
Houston, TX 77079, US**

72 Inventor/es:

NUBEL, PHILIP

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 809 484 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 para la fabricación de catalizadores ZSM-5 desilicatados para la isomerización de xileno

5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un catalizador de isomerización de xileno.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] El para-xileno (también "p-xileno" o "PX") es un importante material de alimentación de hidrocarburos para la fabricación de ácido tereftálico. El para-xileno generalmente se considera el más importante de los isómeros aromáticos C₈, ya que se utiliza como material intermedio o de partida para usos finales tan diversos como fibras sintéticas y botellas de plástico. El para-xileno se obtiene típicamente a partir de una mezcla de hidrocarburos aromáticos C₈ derivados del reformado mediante procesos que incluyen extracción aromática y destilación fraccionada. Aunque la composición de esta mezcla de hidrocarburos aromáticos C₈ de partida varía en un amplio intervalo, la mezcla generalmente comprende de 5 a 40% en peso de etilbenceno, y el resto, xilenos, que se dividen entre aproximadamente 50% en peso de meta-xileno y 25% en peso de para-xileno y orto-xileno (esta distribución consideró la "concentración de equilibrio" nominal de los xilenos). Dado que, según algunos recuentos, el 80% en peso o más del uso final de xilenos implica la conversión de para-xileno a los usos finales mencionados anteriormente, obtener para-xileno a partir de sus isómeros C₈ meta-xileno, orto-xileno y etilbenceno, es el eje de una gran cantidad de investigación continua.

[0003] DANNY VERBOEKEND ET AL: "Full Compositional Flexibility in the Preparation of Mesoporous MFI Zeolites by Desilication", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 115, no. 29, 28 de julio de 2011 (2011-07-28), páginas 14193-14203 revela la preparación de zeolitas MFI mesoporosas por desilicación.

[0004] CHRISTIAN FERNANDEZ ET AL: "Hierarchical ZSM-5 Zeolites in Shape-Selective Xylene Isomerization: Role of Mesoporosity and Acid Site Speciation", CHEMISTRY- A EUROPEAN JOURNAL, vol. 16, no. 21, junio de 2010 (2010-06), páginas 6224-6233 describe un tratamiento post-síntesis de ZSM-5.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

[0005] Lo que se proporciona en el presente documento es un procedimiento de fabricación de un catalizador de isomerización de xileno que comprende las etapas de (i) poner en contacto un material de partida de zeolita ZSM-5 que tiene una relación molar de sílice con respecto a alúmina de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 y que tiene un área superficial de mesoporos en el intervalo de aproximadamente 50 m²/gramo a aproximadamente 200 m²/gramo en un reactor con una base a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C durante un periodo de tratamiento cáustico de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas a proporcionar un material de zeolita intermedio, en el que la zeolita ZSM-5 está presente en la base en una cantidad de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 20% en peso, en el que la base se selecciona del grupo que consiste esencialmente en: NaOH, LiOH, KOH, RbOH, CsOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, NH₄OH, Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O, MgO y CaO; o

[0006] alcóxidos de metal alcalino que tienen la fórmula R'OM, en la que R' se selecciona del grupo que consiste esencialmente en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, y fenilo, y M se selecciona del grupo que consiste esencialmente en Li, Na y K; o

[0007] hidróxidos de alquil amonio que tienen la fórmula RⁿNH₃OH, R₂ⁿNH₂OH, R₃ⁿNHOH, R₄ⁿNOH, en las que Rⁿ se selecciona del grupo que consiste esencialmente en metilo, etilo, propilo, isopropilo, y butilo; o cualquier combinación de los mismos;

y en el que la base se agrega al reactor de forma incremental o continua durante el periodo de tratamiento cáustico; (ii) recuperar el material de zeolita ZSM-5 intermedio de la etapa (i); (iii) poner en contacto el material de zeolita intermedio con un ácido a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C durante un periodo de tratamiento con ácido de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas para proporcionar un producto de zeolita ZSM-5 tratado con ácido; (iv) recuperar el material de zeolita ZSM-5 tratado con ácido y (v) calcinar el material de zeolita ZSM-5 tratado con ácido a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 700 °C durante un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 0,2 horas a aproximadamente 6 horas para proporcionar un producto de zeolita ZSM-5 desilicatado que tiene una relación molar de sílice con respecto a alúmina de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 y que tiene un área superficial de mesoporos en el intervalo de aproximadamente 100 m²/gramo a aproximadamente 400 m²/gramo.

[0008] El material de partida de zeolita ZSM-5 tiene una longitud de cristal promedio, anchura y grosor de menos de 1 micra.

[0009] La base se selecciona del grupo que consiste esencialmente en: NaOH, LiOH, KOH, RbOH, CsOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, NH₄OH, Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O, MgO y CaO; alcóxidos de metales alcalinos que tienen la fórmula R'OM en la que R' se selecciona del grupo que consiste esencialmente en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo y fenilo, y M se selecciona del grupo que consiste esencialmente en Li, Na y K; hidróxidos de alquilamonio que tienen la fórmula R"NH₃OH, R"₂NH₂OH, R"₃NHOH, R"₄NOH, en las que R" se selecciona del grupo que consiste esencialmente en metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo; o cualquier combinación de los mismos.

[0010] Según la invención aquí reivindicada, la base se añade al reactor de forma incremental o continuamente durante el periodo de tratamiento cáustico.

[0011] El ácido se selecciona del grupo que consiste esencialmente en HF, HCl, HBr, HI, HNO₂, HNO₃, H₂SO₃, H₂SO₄, H₃PO₃, H₃PO₄, H₃BO₃, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido acético, ácido benzoico, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido fluoroacético, ácido trifluoroacético, ácido láctico, ácido tartárico, ácido ascórbico, ácido malónico, ácido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2-hidroxibenzoico, ácido 3-hidroxibenzoico y ácido 4-hidroxibenzoico o 4 cualquier combinación de los mismos.

[0012] El procedimiento proporciona un producto de zeolita ZSM-5 desilicatada que tiene una relación molar de sílice con respecto a alúmina de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 y que tiene un área superficial de mesoporos en el intervalo de aproximadamente 100 m²/gramo a aproximadamente 400 m²/gramo.

[0013] No de acuerdo con la invención aquí reivindicada, el producto comprende además un soporte seleccionado de entre el grupo que consiste esencialmente en un soporte de alúmina, un soporte de sílice, un soporte de sílice-alúmina, un soporte de óxido de titanio y un soporte de óxido de circonio, o cualquier combinación de los mismos. En otra realización que no está de acuerdo con la invención reivindicada, el producto comprende además un soporte y un metal de hidrogenación del grupo que consiste esencialmente en molibdeno, platino, paladio, rodio, rutenio, níquel, hierro, osmio, iridio, tungsteno y renio. En una realización que no está de acuerdo con la invención reivindicada, el metal de hidrogenación está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0014] En la siguiente descripción detallada, se hará referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La **Figura 1** muestra una imagen TEM real de un polvo de zeolita ZSM-5 después de la desilicación;

La **Figura 2** muestra resultados de isomerización de xileno para zeolitas ZSM-5 y zeolitas ZSM-5 desilicatadas;

La **Figura 3** muestra las actividades relativas de isomerización de xileno;

La **Figura 4** muestra las actividades relativas de isomerización de xileno para los seis catalizadores de isomerización más activos;

La **Figura 5** muestra las pérdidas de xileno observadas para los seis catalizadores de isomerización más activos;

La **Figura 6** muestra las pérdidas de xileno en relación con el catalizador A;

La **Figura 7** muestra la relación de pérdida de xileno/actividad de isomerización de xileno para los catalizadores E, J, C, M y N con respecto al catalizador A;

La **Figura 8** muestra las conversiones de etilbenceno observadas para los catalizadores A, E, J, C, M y N;

La **Figura 9** muestra las relaciones de conversión de etilbenceno/actividad de isomerización de xileno con respecto al Catalizador A;

La **Figura 10** muestra las conversiones de etilbenceno y las pérdidas de xileno del Catalizador C original y los catalizadores desilicatados Catalizador M y Catalizador N;

La **Figura 11** muestra las actividades de isomerización de los catalizadores A, C y las variantes desilicatadas del catalizador C;

La **Figura 12** muestra las pérdidas de xileno expresadas como la relación de la pérdida de xileno con respecto a la actividad de isomerización de xileno en relación con el rendimiento del Catalizador A;

La **Figura 13a** muestra la actividad relativa de isomerización de xileno frente al área superficial de mesoporos de un catalizador ZSM-5 desilicatado;

La **Figura 13b** muestra la pérdida relativa de xileno frente al área superficial de mesoporos de un catalizador ZSM-5 desilicatado;

La **Figura 13c** muestra la pérdida relativa de xileno/actividad de isomerización de xileno frente al área superficial de mesoporos de un catalizador ZSM-5 desilicatado;

La **Figura 13d** muestra el área superficial de mesoporos frente al rendimiento en % de un catalizador ZSM-5 desilicatado;

La **Figura 13e** muestra la actividad de isomerización relativa de xileno frente al rendimiento en % de un catalizador ZSM-5 desilicatado;

La **Figura 13f** muestra la pérdida relativa de xileno/actividad de isomerización de xileno frente al rendimiento en % de un catalizador ZSM-5 desilicatado;

La **Figura 14a** muestra la actividad de isomerización de xileno frente a los días en la corriente de los Catalizadores

B, EE y P; y

La **Figura 14b** muestra la actividad de conversión de etilbenceno frente a los días en la corriente de los catalizadores B, EE y P.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0015] Volviendo ahora a los dibujos, y más particularmente a la Figura 1, lo que se muestra son imágenes TEM reales de un polvo de zeolita ZSM-5 después de la desilicación. Las barras de pequeña escala en las esquinas inferiores izquierdas representan una longitud de 10 nm. Se observan agujeros y cavidades mesoporosas en el material desilicatado.

[0016] Se cribaron un conjunto de zeolitas ZSM-5 comerciales antes y después de los tratamientos de desilicación usando un instrumento de análisis de múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo. El ZSM-5 más activo para la isomerización de xileno, Catalizador C, fue seleccionado para estudios más detallados con el objetivo de optimizar el proceso de desilicación y el rendimiento de los catalizadores resultantes.

[0017] Se evaluaron un total de diez polvos de ZSM-5 comercial con diferentes contenidos de Al y tamaños de cristalitas con valores SAR (relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) inferiores a 100. Los datos de caracterización analítica para estas zeolitas ZSM-5 se indican en la Tabla I junto con los del Catalizador C y dos materiales desilicatados preparados a partir de él. Las muestras de ZSM-5 se calcinaron en aire a 510 °C durante 4 horas antes de la prueba catalítica utilizando el siguiente programa de temperaturas: secar a 165 °C durante 4 horas, subir a 510 °C durante 4 horas, mantener a 510 °C durante 4 horas y enfriar hasta 50 °C.

Tabla I. Datos analíticos

Muestra de ZSM-5	ICP					XRD	Fisisorción de N ₂		
	Al (ppm)	Na (ppm)	Fe (ppm)	SAR ^a	% Al calculado con SAR	% Crist. ^b	Área sup. BET total (m ² /g)	Área sup. Externa (mesoporos) (m ² /g)	Vol. microporos (cc/g)
D	37771	684,7	176,4	19,8		81,8			
E	21621	66,62	45,78	37,0		84,8			
F	34291	117,0	221,9	21,3		86,4			
G	27021	407,3	206,3	27,4		97,6			
H	27651	392,4	211,1	27,5		97,9			
I	19981	61,25	392,8	38,6		97,8			
J	12811	417,1	126,2	60,7		98,5			
K	9079	74,64	476,6	89,1		88,7			
L	9806	120,1	280,0	83,8		92,3			
C	27630	103,3	96,9	28	2,9	101%	457	103	0,144
M	20617	80,1	35,1	39	2,2	71%	544	209	0,137
N	12560	155,2	27,5	64	1,4	58%	604	263	0,148

^a relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calculada a partir de los datos ICP
^b en relación con una ZSM-5 de referencia

[0018] Las tres muestras de ZSM-5 desilicatada mostradas en la parte inferior de la Tabla I se realizaron de la siguiente manera (muestras C, M y N no son según la invención aquí reivindicada): Catalizador C se trató con NaOH acuoso 0,5 M a 85 °C durante 90 minutos, se enfrió, se filtró, se lavó con agua desionizada ("DI"), se trató con ácido oxálico acuoso al ~ 10% en peso durante 2 horas a 70 °C, se enfrió, se filtró, se lavó con agua DI, se secó y se calcinó a 510 °C durante 4 horas. La primera preparación del Catalizador M empleó el doble de la cantidad de ZSM-5 en relación con NaOH (100 g de ZSM-5, 1650 g de NaOH) para reducir las pérdidas de rendimiento, seguido de una solución de 100 g de dihidrato de ácido oxálico en 1000 ml de agua DI. La segunda preparación del catalizador N se realizó usando 60 g de ZSM-5 en 1980 g de NaOH 0,5 M para la desilicación y a continuación una solución de 144 g de dihidrato de ácido oxálico en 1440 ml de agua DI para el tratamiento ácido posterior.

[0019] Los procedimientos de caracterización de catalizador empleados incluyeron espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP), espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) y análisis elementales de C-H-N, difracción de rayos X (XRD) para identificación de fase y porcentaje de cristalinidad, fisisorción de N₂ para el área superficial y porosidad, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para el tamaño del cristalito, la morfología y la estructura del mesoporo.

[0020] El instrumento de prueba de múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo desarrolla cargas empleadas de 40 mg (+/- 0,2 mg) de catalizador A molido y tamizado a 53-200 micras y cargado en tubos de reactor de instrumento

de prueba de múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo de ID de 2,0 mm. Los polvos ZSM-5 puros se tamizaron a 53-200 micras antes de la carga del reactor, y se emplearon cargas de 8,0 mg (+/- 0,1 mg) para tener la misma carga de tamiz molecular que el catalizador A (20% en peso de tamiz de borosilicato sobre soporte de alúmina), tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 6.518.472. Los 8,0 mg de cada ZSM-5 se cargaron en el tubo del reactor del instrumento de prueba de múltiples catalizadores del reactor de lecho fijo entre dos cargas de 20 mg de alfa-alúmina inerte. Cada catalizador se probó habitualmente por duplicado (dos reactores en la misma realización del instrumento de prueba de múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo) y, en la gran mayoría de los casos, los resultados de los ensayos duplicados fueron muy similares. Los resultados se calcularon como promedios de los duplicados. Las realizaciones del instrumento de prueba de múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo comenzaron en condiciones de isomerización para ~ 1 día (600 °F (316 °C), 225 psig (15,5 barg), 1,5:1 H₂/HC molar, con una velocidad de alimentación de xilenos mezclados equivalente a 38 h⁻¹ WHSV para 40 mg de catalizador) y, a continuación, se cambió a condiciones de conversión de etilbenceno (700 °F (371 °C), 200 psig (13,8 barg), 2:1 H₂/HC molar, 10 h⁻¹ WHSV de alimentación de xilenos mixtos) durante 1-2 días. Las realizaciones posteriores se realizaron con un retorno a las condiciones de isomerización de xileno ("Isom") durante un día después de la finalización de las condiciones de conversión de etilbenceno ("EBC"). Algunas de las realizaciones finales se realizaron utilizando una secuencia EBC-Isom sin un período inicial de condiciones de Isom debido a una desactivación significativa que generalmente se observó durante los períodos iniciales de Isom. Como alimentación de hidrocarburos se emplearon xilenos mixtos que comprenden 25% de ortoxileno, 50% de metaxileno, 9,5% de paraxileno y 12% de etilbenceno.

[0021] Todas las muestras de ZSM-5 comerciales se ensayaron para el rendimiento después de la calcinación, como lo fueron dos materiales desilicatados preparados a partir de catalizador C, tal como se describe en la sección experimental.

[0022] Los resultados mostrados en la **Figura 2** son las realizaciones del instrumento de prueba de múltiples catalizadores de dos reactores de lecho fijo recogidas de 21-25 horas en la corriente en las condiciones iniciales de Isom, durante las cuales cada reactor se muestreó una vez. Los valores del % pX/efluente del reactor de xilenos (pX/X) representan promedios de las pruebas duplicadas de cada catalizador (excepto el catalizador C). Todos los pares duplicados concordaban de forma excelente, con valores de pX/X que estaban dentro del 0,1-0,2% absoluto el uno del otro. El catalizador de referencia de catalizador A produjo 22,2% de pX/X en ambas realizaciones; por lo tanto, los resultados de isomerización de ambas realizaciones se combinaron en la **Figura 2**.

[0023] El gráfico de la **Figura 2** muestra que sólo dos de las zeolitas ZSM-5 tenían una mayor actividad de isomerización que el Catalizador A, catalizador C y catalizador E. Ambas estaban compuestas principalmente de pequeños cristales muy por debajo de 1 micra de tamaño, mientras que las otras zeolitas consistían en cristales de más de 1 micra.

[0024] En la **Figura 3**, los datos de la **Figura 2** se convirtieron en primer lugar en las actividades de isomerización de xileno (XIA) utilizando la fórmula $XIA = \ln(1 - \text{enfoque fraccionada hasta equilibrio de pX})$, a continuación se convirtieron en valores relativos dividiendo cada uno por la XIA del catalizador A (1,88). Estos resultados muestran que las actividades de isomerización iniciales del catalizador C y sus dos derivados desilicatados fueron 1,5-1,6 veces mayores que el catalizador A en estas condiciones. La **Figura 4** es la misma, excepto que se muestran los resultados del instrumento de prueba de múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo para los seis catalizadores de isomerización más activos.

[0025] Cuando el instrumento de prueba de múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo se cambió a condiciones EBC (700 °F (371 °C), etc.), los datos se recogieron de 37-44 horas en corriente en la primera realización y 41-48 horas en corriente para la segunda realización, durante las cuales cada reactor se muestreó una vez. Los resultados para pares de catalizadores duplicados se promediaron, pero estuvieron muy de acuerdo entre sí. Los resultados representados en la **Figura 5** son las pérdidas de xileno observadas para los seis catalizadores de isomerización más activos. Las pérdidas de xileno se calcularon por el procedimiento "xilenos dentro - xilenos fuera", que tiene sentido por comparación del contenido de xileno en la alimentación del reactor (efluente del reactor en blanco) y el efluente del reactor catalítico. Los datos del Catalizador A y del Catalizador E que se muestran provienen de la primera realización del instrumento de prueba de múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo y los otros cuatro catalizadores provienen de la segunda realización. Las pérdidas de xileno del catalizador A en la primera realización (4,3%) fueron ligeramente mayores que en la segunda realización (4,0%, no se muestra en la **Figura 5**). La **figura 8** es un gráfico de las conversiones de etilbenceno observadas para estos catalizadores. La conversión de EB por el catalizador A en la primera realización (30,8%) fue ligeramente mayor que en la segunda realización (29,0%, no se muestra en la **Figura 8**).

[0026] La **figura 6** es un gráfico de las pérdidas de xileno en relación con el catalizador A, que significa que la pérdida de xileno para cada catalizador se dividió por la pérdida de xileno del catalizador A observada en la respectiva realización del instrumento de prueba de múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo (pérdida de xileno con el catalizador A del 4,3% en la primera realización; 4,0% en la segunda realización). Los resultados muestran que las tres ZSM-5 y los dos derivados desilicatados mostraron mayores pérdidas de xileno que el catalizador A. Sin

- embargo, cuatro de ellos también tuvieron una mayor actividad de isomerización de xileno (XIA) que el catalizador A, medida en condiciones de 600 °F (316 °C). Por lo tanto, una medida de rendimiento más apropiada es comparar las pérdidas de xileno a una actividad de isomerización equivalente. La **Figura 7** es, por lo tanto, un gráfico de la relación Pérdida de Xileno/XIA para cada catalizador en relación con el Catalizador A, que significa que la relación XL/XIA para cada catalizador se dividió por la relación XL/XIA del Catalizador A observada en la respectiva realización del instrumento de prueba de múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo (2,3 para el catalizador A en la primera realización; 2,1 en la segunda realización). Las pérdidas de xileno se midieron en condiciones de 700 °F (371 °C) y XIA a 600 °F (316 °C).
- 5 [0027] Los resultados de la Figura 7 indicaron que el rendimiento de los dos catalizadores M y N de ZSM-5 desilicatada estaba muy cerca de la del Catalizador A con respecto a la pérdida de xileno con respecto a la actividad de isomerización, con el segundo catalizador N de ZSM-5 desilicatado esencialmente igual que el catalizador A. Se observa una tendencia muy similar en las relaciones EBC/XIA relativas que se muestran en la **Figura 9**.
- 10 [0028] El procedimiento de desilicación empleado también causó la desaluminación parcial de catalizador C de ZSM-5 original, tal como se observa en los datos de ICP en la Tabla I. Las conversiones de EB y pérdidas de xileno del catalizador C original y los catalizadores Catalizador M y Catalizador N desilicatados eran aproximadamente proporcionales al contenido de aluminio de la zeolita (y acidez de Bronsted), tal como se muestra en la **Figura 10**.
- 15 [0029] Se llevaron a cabo las desilicaciones de otras dos ZSM-5: el catalizador E y el catalizador J. El catalizador E fue la otra zeolita que mostró una mayor actividad de isomerización que el catalizador A en el cribado inicial descrito anteriormente, mientras que el catalizador J fue moderadamente menos activo que el catalizador A. Los procedimientos sintéticos empleados fueron similares a los descritos anteriormente y algunos de los detalles del tratamiento cáustico se indican en la Tabla II. La desilicación de NaOH empleó una concentración de sólidos del 3% (polvo de zeolita) en la solución cáustica. Después del tratamiento de desilicación con NaOH, el producto sólido se recogió por filtración, se lavó con agua, se secó, se trató con una solución acuosa de ácido oxálico al 10% en peso a temperatura ambiente durante 4 horas, se lavó, se secó y se calcinó a 510 °C. Los datos analíticos para los productos calcinados se indican en la Tabla II. Se realizaron pruebas catalíticas de los productos en polvo utilizando el instrumento de prueba con múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo como se describió anteriormente. Las realizaciones del instrumento de prueba con múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo comenzaron en condiciones de Isom durante un día, cambiaron a condiciones de EBC durante 1-2 días y a continuación volvieron a las condiciones de Isom. Los resultados de pérdida de xileno (XL) y conversión de etilbenceno se tomaron de las últimas horas en condiciones de EBC, mientras que los resultados de isomerización (XIA, pX/X) se tomaron de las primeras horas al regresar a las condiciones de Isom después de EBC. La Tabla II también tiene un resumen de los resultados catalíticos del instrumento de prueba con múltiples catalizadores del reactor de lecho fijo. La selectividad (pérdida de xileno) se midió como la relación XL/XIA con respecto a la referencia del catalizador A en la realización del instrumento de prueba con múltiples catalizadores del reactor de lecho fijo.
- 20
25
30
35

Tabla II. Desilicaciones de J y E (no según la invención aquí reivindicada)

40

ZSM-5 y Condiciones de desilicación	% Rendimiento	% Crist. por XRD	ICP			Ads. de N ₂		Catalítico	
			Al % en peso	SAR ^a	Na ppm	Área sup. de Mesoporos m ² /g	Vol. de microporos cc/g	XIA ^B rel.	XL/XIA ^C rel.
J		95	1,44	56		148	0,143	0,79	1,67
J1 45C, NaOH 0,5 M, 30 min	38	80	1,25	62	471	174	0,135	1,05	1,25
J2 65C, NaOH 0,5 M, 30 min	20	47	0,89	88	292	312	0,133	0,78	1,24
J3 85C, NaOH 0,5 M, 30 min	12	30	0,65	122	370	252	0,120		
E		85	2,16	37	67	164	0,121	1,39	2,33
E1 45C, NaOH 0,5 M, 30 min	58	83	1,97	38	336	185	0,125	1,78	1,85

E2 55C, NaOH 0,5 M, 30 min	48	79	1,94	38	389	198	0,134	1,65	1,61
E3 65C, NaOH 0,5 M, 30 min	35	61	1,52	51	290	266	0,127	1,54	1,16
E4 75C, NaOH 0,5 M, 30 min	23	35	0,89	86	333	329	0,119	0,87	0,83
E5 85C, NaOH 0,5 M, 30 min	18	21	0,56	142	249	285	0,115	0,23	1,44
^a Actividad de isomerización de xileno (XIA) con respecto a la de A medida en condiciones de "Isom" (600 °F, 225 psig, relación molar 1,5/1 H ₂ /HC) ^b Relación de pérdida de xileno (XL) con respecto a XIA en relación con la de A, con XL medida en condiciones de "EBC" (700 °F, 200 psig, relación molar 2/1 H ₂ /HC) y XIA medida en condiciones de "Isom".									

(600 °F (316 °C), 225 psig (15,5 barg); 700 °F (371 °C), 200 psig (13,8 barg))

- 5 [0030] Catalizador J: Los resultados mostraron que la desilicación podía mejorar su actividad de isomerización (XIA) modestamente a la de catalizador A, pero no más alta y no a los niveles de actividad de las otras dos zeolitas (catalizador C y catalizador E). La relación XL/XIA más baja que observamos fue aproximadamente un 25% más alta que la referencia del catalizador A.
- 10 [0031] Catalizador E: Tal como se observa en la Tabla II, era posible lograr pérdidas de xileno más bajas que el Catalizador A (XL/XIA relativa = 0,83) mediante una desilicación relativamente severa en la que el rendimiento sintético fue sólo del 23%. Las desilicaciones a temperaturas más bajas dieron rendimientos más altos, pero catalizadores menos selectivos. Sin embargo, la actividad de isomerización de la zeolita desilicatada con un rendimiento del 23% fue aproximadamente un 13% menor que el catalizador A.
- 15 [0032] Se realizaron más desilicaciones de la zeolita de catalizador C con diferentes procedimientos de desilicación con un 3% en peso de sólidos iniciales. Las nuevas desilicaciones son las identificadas como Catalizadores R, S y T en las Tablas III y IV y las de la Tabla V (Catalizadores U, V, W, X e Y). Los procedimientos empleados fueron similares a los descritos anteriormente pero con diferentes condiciones de tratamiento cáustico y también alguna variación de las condiciones de tratamiento con ácido oxálico. Se realizaron pruebas catalíticas de los productos de
- 20 polvo de zeolita pura usando el instrumento de prueba de múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo.

Tabla III. Desilicaciones de C (no según la invención aquí reivindicada)

ZSM-5 desilicatadas de C	Conc. de NaOH (M)	Conc. de sólidos en la mezcla de NaOH	Tiempo, T de tratamiento con NaOH	Conc. de sólidos en la mezcla de ácido oxálico ^{1,2}	Tiempo, T de tratamiento con ácido oxálico	Rendimiento final después de calcinación
M	0,5	6% en peso	1,5 h, 85°C	8% en peso	2 h, 70°C	48%
N	0,5	3% en peso	1,5 h, 85°C	8% en peso	2 h, 70°C	22%
R	0,5	3% en peso	0,5 h, 85°C	8% en peso	4 h, t. a.	39%
S	0,5	3% en peso	0,5 h, 75°C	8% en peso	4 h, t. a.	55%
T	0,5	3% en peso	0,5 h, 65°C	8% en peso	4 h, t. a.	65%
¹ Concentración nominal de sólidos calculada en base a la cantidad de ZSM-5 antes del tratamiento cáustico. La concentración real de sólidos fue menor debido a la pérdida de masa de ZSM-5 por el tratamiento cáustico. ² La concentración de la solución de ácido oxálico fue del 9% en peso basada en el dihidrato de ácido oxálico en agua.						

Tabla IV. Desilicaciones de C (no según la invención aquí reivindicada)

Muestra de ZSM-5 ^a	ICP				SAR ^b	% en peso de Al calculado ^c	XRD % Crist. ^d	Fisiorción de N ₂				
	Al ppm	Na ppm	Si ppm					Área sup. total (m ² /g)	Área sup. de mesoporos (m ² /g)	Vol. total de poros (cc/g)	Vol. de microporos (cc/g)	Vol. de mesoporos (cc/g)
C	24883	117	385300		30	2.9	94	457	103	0.440	0.144	0.296
M	20617	80	416600		39	2.2	71	544	209	n.d.	0.137	n.d.
N	12560	155	417700		64	1.4	58	604	263	1,103	0,148	0,955
R	20900	83	403900		37	2.3	39	564	251	0.816	0.130	0.686
S	23540	47	401100		33	2.6	55	515	199	0.558	0.130	0.428
T	23790	51	405100		33	2.6	65	494	161	0.544	0.137	0.407

^a analizada después de la calcinación a 510 °C

^b relación molar SiO₂/Al₂O₃ calculada a partir de los datos de ICP

^c calculado a partir de óxidos de Al y Si a partir de los datos de ICP

^d relativo a una ZSM-5 de referencia

Tabla V. Desilicaciones de U al 3% en peso de sólidos (no según la invención aquí reivindicada)

ZSM-5 y Condiciones de desilicación ^d	% Rendimiento	% Crist. por XRD	ICP			Ads. de N ₂		Catalítica	
			Al % en peso	SAR ^a	Na ppm	Área sup. de Mesoporos m ² /g	Vol. de microporos cc/g	XIA ^b rel.	XL/XIA ^c rel.
U		92	2,88	26	251	100	0,149		
V 85C, NaOH 0,5 M, 30 min	43	78	2,16	34	80	233	0,131	1,89	1,46
W 85C, NaOH 0,5 M, 30 min	43	78	2,21	34	74	235	0,129	1,94	1,50
V 85C, NaOH 25 M, 30 min	61	89	2,51	29	48	162	0,142	1,69	1,78
V 85C, NaOH 0,1 M, 30 min	76	93	2,56	30	30	150	0,137	1,54	1,94

^a Relación molar SiO₂/Al₂O₃
^b Actividad de isomerización de xileno (XIA) en relación con la de A medida en condiciones de "Isom" (600 °F, 225 psig, relación molar 1,5/1 H₂/HC)
^c Relación de pérdida de xileno (XL) con respecto a XIA en relación con la de A, con XL medida en condiciones de "EBC" (700 °F, 200 psig, relación molar 2/1 H₂/HC) y XIA medida en condiciones de "Isom".
^d Después de la desilicación, el tratamiento con solución de ácido oxálico se realizó durante 4 horas a temperatura ambiente.

(600 °F (316 °C), 225 psig (15,5 barg); 700 °F (371 °C), 200 psig (13,8 barg))

5 [0033] Las desilicaciones que conducen a los catalizadores R, S y T se realizaron con temperatura de reacción variable (65-85 °C), similar en el procedimiento al catalizador N, pero con tiempos de exposición a NaOH de solo 0,5 horas a temperaturas y utilizando tratamientos con ácido oxálico a temperatura ambiente. Los rendimientos oscilaron entre aproximadamente 40% y 65%, inversamente proporcional a la temperatura de tratamiento con ácido cáustico. Los resultados catalíticos se muestran en las **Figuras 11 y 12**. Los tres nuevos catalizadores desilicados exhibieron una mayor actividad de isomerización de xileno que el Catalizador A, con el Catalizador R aproximadamente dos veces más activo que el Catalizador A. Las pérdidas de xileno se expresan como la relación de pérdida de xileno con respecto a XIA (actividad de isomerización de xileno) en relación con el rendimiento del catalizador A (**Figura 12**). Los catalizadores con las mesoporosidades más altas mostraron las pérdidas de xileno más bajas en relación con su actividad de isomerización. La desilicación del Catalizador N mostró esencialmente la misma relación de pérdida de xileno/XIA que el Catalizador A, mientras que la desilicación del Catalizador M y el Catalizador R fue mayor. El efecto de la concentración de NaOH (0,1-0,5 M) se exploró en la Tabla V.

20 [0034] Las **figuras 13a, 13b, 13c, 13d, 13e y 13f** muestran seis representaciones de los resultados de estos diversos experimentos con Catalizador C desilicados. Los valores XIA, XL y XL/XIA se calcularon en relación con el catalizador A con el catalizador A = 1,0 en la escala. El catalizador C original está representado por los puntos con el área superficial de mesoporos más baja (100 m²/g) o con un rendimiento del 100% (sin desilicación). La **Figura 13a** muestra una tendencia general de aumentar la actividad de isomerización de xileno con un área superficial de mesoporos (externa) más alta. La caída en la actividad del catalizador con el área superficial más alta (catalizador N de desilicación de las Tablas III y IV) probablemente se deba a su contenido de Al relativamente bajo en comparación con los demás. La **Figura 13b** no muestra una tendencia real de pérdida de xileno con el área superficial de mesoporos, excluyendo el punto más a la derecha, que nuevamente es el catalizador con un Al relativamente bajo (catalizador N de desilicación). Sin embargo, la **Figura 13c** muestra una clara disminución en la pérdida de xileno en relación con la actividad de isomerización a medida que aumenta el área superficial de mesoporos.

35 [0035] Las **figuras 13d, 13e y 13f** muestran diversas tendencias con el rendimiento de desilicación. Un rendimiento menor (más disolución de zeolita) debido a la severidad creciente de las condiciones de desilicación (temperatura más alta, mayor concentración de NaOH, mayor tiempo) dio como resultado una mayor mesoporosidad. Las **Figuras 13e y 13f** muestran XL y XL/XIA en función del rendimiento en lugar de la mesoporosidad. Los rendimientos sintéticos de los catalizadores desilicados más selectivos (menor XL/XIA) (Catalizadores M, N y R) fueron de alrededor del 22-48%.

[0036] **Escalado:** El procedimiento básico fue similar al de desilicar el catalizador N, pero se empleó un recipiente

de vidrio de base redonda de 3 litros con camisa para la desilicación y la reacción se inició mediante la adición de una pequeña cantidad de solución de NaOH al 50% en peso a una mezcla precalentada de zeolita/agua. Usando un embudo de adición, se añadieron 77,6 g de solución de NaOH al 50% en peso a una mezcla agitada mecánicamente de Catalizador U en polvo (60 g) en agua (1900 g) que se había precalentado a 85 °C en el recipiente con camisa de 3 litros. La mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C, a continuación se drenó en un recipiente separado y se enfrió hasta 40 °C durante aproximadamente 25 minutos usando un intercambiador de calor de vidrio con agua enfriada, se filtró, se lavó con agua DI (4 x 180 ml) y se secó. El material seco se agitó a continuación en una solución de 60 g de dihidrato de ácido oxálico en 600 g de agua DI a temperatura ambiente durante 4 horas o a 70 °C durante 2 horas, seguido de filtración, lavado (4 x 180 ml de agua DI), secado y calcinación a 510 °C.

[0037] Cuatro catalizadores de ZSM-5 desilicados Catalizadores AA, BB, CC y DD se prepararon de manera idéntica en los rendimientos reproducibles de 26-27% (Tabla VI). Los análisis y los resultados catalíticos del instrumento de prueba de múltiples catalizador de reactor de lecho fijo de éstos fueron muy similares, lo que indica una buena reproducibilidad sintética. Estos cuatro se prepararon usando un tratamiento con ácido oxálico a 70 °C después de la desilicación. Mostraron un contenido de Al más bajo y pérdidas de xileno ligeramente más bajas (XL/XIA) que el Catalizador Z que se había preparado usando tratamiento con ácido oxálico a temperatura ambiente. El tratamiento con ácido a temperatura más alta fue más efectivo en la eliminación de aluminio de las zeolitas desilicadas. Los catalizadores Z, AA, BB, CC y DD no son de acuerdo con la invención aquí reivindicada.

Tabla VI. Desilicaciones escaladas de U al 3% en peso de sólidos

Condiciones de desilicación	ID	% Rendimiento	% Crist. por XRD	ICP			Ads de N ₂		Catalítico	
				Al % en peso	SAR ^a	Na ppm	Área sup. de Mesoporos m ² /g	Vol. de microporos cc/g	XIA ^B rel.	XL/XIA ^C rel.
U	U		92	2,81	28	242	137	0,120	1,2	2,1
85C, 0,5 NaOH, 2 h, 60 g ZSM-5; entonces tratamiento con ácido oxálico 4 h a temperatura ambiente	Z	26	54	1,69	48	185	328	0,098	1,8	1,1
85C, 0,5 NaOH, 2 h, 60 g ZSM-5; tratamiento con ácido oxálico 2 h a 70C	AA	26	54	1,64	52	155	278	0,121	1,4	1,0
85C, 0,5 NaOH, 2 h, 60 g ZSM-5; tratamiento con ácido oxálico 2 h a 70C	BB	26	52	1,50	54	191	317	0,106	no hecho	no hecho
85C, 0,5 NaOH, 2 h, 60 g ZSM-5; tratamiento con ácido oxálico 2 h a 70C	CC	27	53	1,52	51	176	337	0,090	1,5	1,0
85C, 0,5 NaOH, 2 h, 60 g ZSM-5; tratamiento con ácido oxálico 2 h a 70C	DD	26	51	1,56	54	165	280	0,121	1,4	1,1

^a Relación molar SiO₂/Al₂O₃

^b Actividad de isomerización de xileno (XIA) en relación con la de A medida en condiciones de "Isom" (600 °F, 225 psig, relación molar 1,5/1 H₂/HC)

^c Relación de pérdida de xileno (XL) con respecto a XIA en relación a la de A, con XL medida en condiciones de "EBC" (700 °F, 200 psig, relación molar 2/1 H₂/HC) y XIA medida en condiciones de "Isom".

(600 °F (316 °C), 225 psig (15,5 barg); 700 °F (371 °C), 200 psig (13,8 barg))

5 [0038] La mayoría de las desilicaciones previas emplearon 3% en peso de sólidos de zeolita en la mezcla de reacción de solución de zeolita/NaOH. Elevar esto al 15% de sólidos iniciales produciría rendimientos 5 veces mayores para la reacción a la misma escala.

10 [0039] Se realizaron pruebas catalíticas en un instrumento de prueba de múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo de los productos en polvo de manera similar a antes excepto que las realizaciones comenzaron en las condiciones de EBC (en lugar de condiciones de Isom) durante 2 días y después se cambiaron a condiciones de Isom durante 1 día.

15 [0040] Los experimentos iniciales siguieron el mismo procedimiento de desilicación, tal como se empleó anteriormente para desilicaciones con 3% de sólidos: calentar una mezcla acuosa de polvo de ZSM-5 de catalizador U a 85 °C, añadir una parte alícuota de solución de NaOH al 50%, mezclar a 85 °C durante 2 horas, enfriar, filtrar y lavar con agua. Esto fue seguido por un tratamiento con solución oxálica al 10% a 70 °C durante 2 horas, filtrado, lavado, secado y calcinación. La principal diferencia fue que se usó una mezcla más concentrada en la que el polvo de ZSM-5 constituía el 15% en peso de la mezcla inicial después de la adición de NaOH. Sin embargo, debido a que la reacción de desilicación es estequiométrica en NaOH, se empleó aproximadamente la misma cantidad relativa de NaOH y ZSM-5 que en los experimentos anteriores con 3% de sólidos. Esto dio como resultado una concentración de NaOH inicial mucho más alta en la mezcla de reacción (~2 M) que en los experimentos con 3% de sólidos (0,5 M).

25 [0041] La Tabla VII resume los detalles de cómo se llevaron a cabo estos experimentos junto con los datos de caracterización y los resultados de la prueba con el instrumento de prueba con múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo de los productos desilicatados obtenidos. La primera fila de datos es la del catalizador U sin tratar y las dos filas siguientes en sombreado gris son dos experimentos previos con 3% de sólidos. Las siguientes cuatro filas hacia abajo (experimentos 1-4) son experimentos con un 15% de sólidos con cantidades variables de NaOH, las cuales se agregaron al comienzo de la reacción de desilicación. Los rendimientos del producto se correlacionaron inversamente con la cantidad de NaOH empleada. Tres de los cuatro productos fueron mucho más bajos en cristalinidad y contenido de Al que los productos con 3% de sólidos. Los cuatro fueron significativamente más bajos en actividad de isomerización de xileno (XIA) y peores en selectividad de pérdida de xileno (XL/XIA) que los productos con 3% de sólidos.

35 **Tabla VII. Desilicaciones escaladas de U al 15% en peso de sólidos** (los experimentos 1 a 4 no son según la invención aquí reivindicada)

Exp no.	cantidad de ZSM-5	Cantidad de NaOH al 50% añadida y método de adición	ID	% de rendimiento	% Crist. por XRD	ICP		Ads de N ₂		Catalítico	
						Al % en peso	Na ppm	Área sup. de Mesoporos m ² /g	Vol. de microporos cc/g	XIA ^B rel.	XL/XIA ^C rel.
	original	ninguna	U		92	2,81	242	137	0,120	1,2	2,1
	3% de sólidos	adición inicial completa, 0,5 M	CC	27	53	1,7	176	337	0,090	1,53	1,02
	3% de sólidos	adición inicial completa, 0,5 M	DD	26	51	1,6	165	280	0,121	1,40	1,07
1	20 g (15% en peso)	20 g , adición inicial completa	FF	16,6	25	0,87	157	258	0,137	0,56	1,23

2	20 g (15% en peso)	18 g, adición inicial completa	GG	22,1	35	1,22	124	233	0,133	0,89	1,16
3	20 g (15% en peso)	16 g, adición inicial completa	HH	30,7	48	1,61	102	221	0,128	1,11	1,25
4	20 g (15% en peso)	17 g, adición inicial completa	II	25,5	41	1,41	121	248	0,125	1,02	1,21
5	50 g (15% en peso)	42,5 g, cuatro dosis de 10,6 g añadidos cada 30 min	JJ	30,5	55	1,72	148	251	0,127	1,41	1,12
6	50 g (15% en peso)	42,5 g, siete dosis de 6,1 g añadidos cada 15 min	KK	31,0	53	1,72	151	259	0,123	1,42	1,10
7	50 g (15% en peso)	48,6 g, cuatro dosis de 12,2 g añadidos cada 30 min	LL	24,2	46	1,54	201	301	0,120	1,26	1,10

^b Actividad de isomerización de xileno (XIA) en relación con la de A medida en condiciones de "Isom" (600 °F, 225 psig, relación molar 1,5/1 H₂/HC)

^c Relación de pérdida de xileno (XL) con respecto a XIA en relación a la de A, con XL medida en condiciones de "EBC" (700 °F, 200 psig, relación molar 2/1 H₂/HC) y XIA medida en condiciones de "Isom".

5

(600 °F (316 °C), 225 psig (15,5 barg); 700 °F (371 °C), 200 psig (13,8 barg))

[0042] Las cristalinidades, contenido de Al y rendimiento catalítico relativamente bajos pueden ser debidos a las muy altas concentraciones de NaOH iniciales empleadas en estos cuatro experimentos en comparación con las desilicaciones anteriores con 3% de sólidos. Las áreas superficiales de mesoporos (o externas) medidas para estos productos fueron de hecho menores que las de los productos con 3% de sólidos. Sorprendentemente, se ha descubierto que agregar NaOH gradualmente o en pequeñas dosis a lo largo del tiempo, en lugar de hacerlo todo de una vez para mantener la concentración de NaOH de la solución relativamente baja en todo momento, proporciona una mayor formación de mesoporos.

15

[0043] En las tres filas más bajas de la Tabla VII (experimentos 5-7) se muestran datos para experimentos con 15% de sólidos que se realizaron de manera similar a los anteriores, excepto que se añadieron pequeñas dosis de NaOH al 50% a la mezcla de reacción a intervalos de 15 o 30 minutos. El tiempo total de reacción a 85 °C todavía fue de 2 horas. Los experimentos 5 y 6 emplearon la misma cantidad total de NaOH en relación con ZSM-5 que el experimento 4. Los resultados muestran que los experimentos 5 y 6 de adición por etapas dieron mayores rendimientos que el experimento 4 y también generaron productos desilicatados que eran más cristalinos y con un contenido de Al más alto que el experimento 4. Es importante destacar que el rendimiento catalítico de los productos de los experimentos 5 y 6 mejoró significativamente con respecto a los de todos los experimentos de "adición inicial completa" con 15% de sólidos (1-4). De hecho, las actividades de isomerización (XIA) y las selectividades de pérdida de xileno (XL/XIA) de los experimentos 5 y 6 estaban próximas a las obtenidas en los experimentos anteriores con 3% de sólidos.

[0044] La única diferencia entre los experimentos 5 y 6 fue la frecuencia de la dosis de NaOH y la cantidad. El uso de dosis más pequeñas y más frecuentes en el experimento 6 produjo prácticamente los mismos resultados en todos los aspectos que el experimento 5, que empleó solo cuatro dosis espaciadas a intervalos de 30 minutos.

30

[0045] Se empleó aproximadamente el 15% más de NaOH en el experimento 7 para obtener un rendimiento más bajo (24%) que los experimentos 5 y 6 (31%). Una prueba con el instrumento de prueba con múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo mostró que tenía una actividad ~ 10% más baja que las de los experimentos 5 y 6, probablemente debido a que su contenido de Al era ~ 10% más bajo, pero con una selectividad de pérdida de xileno muy similar (XL/XIA 1,1).

[0046] Se prepararon catalizadores que contenían Mo soportados sobre sílice cabosil para las pruebas de la planta piloto de rendimiento y envejecimiento vs. catalizador B. Estos catalizadores consistían en una proporción 20:80 de ZSM-5 desilicatada/sílice con 2 o 4% en peso de Mo añadido mediante impregnación húmeda de una mezcla de polvos de ZSM-5 y HS-5 cabosil con heptamolibdato de amonio acuoso y posterior calcinación a óxido de Mo.

[0047] La Tabla VIII tiene los datos de caracterización analítica para dichos tres catalizadores (no de acuerdo con la invención aquí reivindicada) que se prepararon y los resultados de la prueba con el instrumento de prueba con múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo en comparación con el catalizador B de referencia. Los tres catalizadores mostraron una alta actividad de isomerización en relación con el catalizador B en el instrumento de prueba con múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo.

Tabla VIII. Catalizadores de ZSM-5/sílice Mo-desilicatado (20:80 ZSM-5:sílice)

Material de partida de ZSM-5 desilicatado	ID Cat.	% de Mo objetivo	% Crist. por XRD	ICP			Ads. de N ₂		Catalítico	
				Al % en peso	Mo % en peso	Na ppm	Área sup. de Mesoporos m ² /g	Vol. de microporos cc/g	XIA ^B rel.	XL/XIA ^C rel.
AA	EE	2	13	0,29	2,0	76	310	0,016	1,6	1,2
CC	O	2	13	0,28	2,4	94	259	0,018	2,0	1,2
DD	P	4	14	0,29	5,0 ^c	155	240	0,028	1,6	1,1

^a Actividad de isomerización de xileno (XIA) en relación a la de B medida en condiciones de "Isom" (600 °F, 225 psig, relación molar 1,5/1 H₂/HC)

^b Relación de pérdida de xileno (XL) con respecto a XIA en relación a la de B, con XL medida en condiciones de "EBC" (700 °F, 200 psig, relación molar 2/1 H₂/HC) y XIA medida en condiciones de "Isom".

^c 4,1% en peso de Mo por XRF

(600 °F (316 °C), 225 psig (15,5 barg); 700 °F (371 °C), 200 psig (13,8 barg))

[0048] Se realizaron pruebas en planta piloto durante dos semanas del Catalizador B (4,0 gramos de carga) y catalizadores Mo-ZSM-5/sílice desilicatados Catalizador EE (2% de Mo, 2,3 g de carga) y catalizador P (4% de Mo, 2,0 g de carga). Las cargas del catalizador se eligieron en base a los resultados de la actividad con el instrumento de prueba con múltiples catalizadores de reactor de lecho fijo. Todas las realizaciones se realizaron de forma idéntica, comenzando en condiciones de "Isom" durante 2 días (600 °F (316 °C), 225 psig (15,5 barg), relación 1,5 H₂/HC, alimentación de líquido 152 g/h), cambiando a "Condiciones de EBC" durante 5 días (700 °F (371 °C), 200 psig (13,8 barg), relación 2,0 H₂/HC, alimentación de líquido 40 g/h), volviendo a las condiciones de Isom durante 1 día, a continuación condiciones de EBC nuevamente durante 6 días, y finalmente de vuelta a las condiciones de Isom durante los 2 días finales. Se emplearon las mismas tasas absolutas de líquido y H₂ en ambas realizaciones a pesar de las diferentes cargas de peso de catalizador. Se tomó una muestra por día.

[0049] Las **figuras 14a y 14b** muestran la isomerización de xileno y actividades de conversión de EB para los catalizadores B, EE, y P. Ambos catalizadores de ZSM-5 de Mo desilicatados, EE y P, mostraron velocidades de desactivación más bajas que el catalizador B. Después de dos semanas en la corriente, el catalizador de ZSM-5 de Mo al 4% desilicatado (carga de 2,0 g) fue un poco menos activo para la isomerización que el catalizador B (carga de 4,0 g) pero similar en la actividad de conversión de EB.

Tabla IX. Ejemplos comparativos

Muestra	ICF		Ads. de N ₂ Área sup. de Mesoporos m ² /g	Catalítico		
	Al % en peso	SAR		XIA	XL/XIA rel.	EBC
KK	1,72	50	259	1,00	1,00	40-42%
Zeolyst CBV 8014	1,06	83	170	0,28	1,93	31%
Ejemplo comparativo No. 1*	1,32	66	207	0,37	1,42	29%

Ejemplo comparativo No. 2*	1,29	68	204	0,35	1,39	29%
* Ejemplos comparativos realizados según "muestra HW" en Chem. EUR. J. 2010, 16, 6224-6233. Los catalizadores del ejemplo comparativo se duplicaron (1 y 2) para probar la reproducibilidad. La ZSM-5 original para los ejemplos comparativos fue Zeolyst CBV 8014 según el artículo de la revista al que se hace referencia. La ZSM-5 original se analizó y probó después de la calcinación a 550°C. Para los resultados catalíticos, se usó como referencia el catalizador de ZSM-5 desilicatada KK.						

5 [0050] Los catalizadores comparativos fueron mucho menos activos tanto para la isomerización de xileno (XIA) como para la conversión de etilbenceno que KK. Además, su selectividad fue peor que KK como lo indica una relación XL/XIA más alta que KK. Según el artículo de la revista, el tamaño de cristal de la ZSM-5 original del ejemplo comparativo es inferior a 1 micra pero tiene una SAR de aproximadamente 80 a 83 medida utilizando ICP.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar un catalizador de isomerización de xileno que comprende las etapas de:

- 5 (i) poner en contacto un material de partida de zeolita ZSM-5 que tiene una relación molar de sílice con respecto a
alúmina de 20 a 50 y que tiene un área superficial de mesoporos en el intervalo de 50 m²/gramo a 200 m²/gramo en
un reactor con una base a una temperatura de 20 °C a 100 °C durante un período de tratamiento cáustico de 1
minuto a 10 horas a proporcionar un material de zeolita intermedio, en el que la zeolita ZSM-5 está presente en la
base en una cantidad de 1% en peso a 20% en peso, en el que la base se selecciona del grupo que consiste
10 esencialmente en: NaOH, LiOH, KOH, RbOH, CsOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, NH₄OH, Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O,
MgO y CaO; o
alcóxidos de metal alcalino que tienen la fórmula R'OM, en la que R' se selecciona del grupo que consiste
esencialmente en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, y fenilo, y M se selecciona del grupo que consiste
esencialmente en Li, Na y K; o
15 hidróxidos de alquil amonio que tienen la fórmula R"NH₃OH, R₂"NH₂OH, R₃"NHOH, R₄"NOH, en las que R" se
selecciona del grupo que consiste esencialmente en metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo; o cualquier combinación
de los mismos;
y en el que la base se agrega al reactor de forma incremental o continua durante el período de tratamiento cáustico;
- 20 (ii) recuperar el material de zeolita ZSM-5 intermedio de la etapa (i);
(iii) poner en contacto el material de zeolita intermedio con un ácido a una temperatura de 20 °C a 100 °C durante un
período de tratamiento con ácido de 1 minuto a 10 horas para proporcionar un producto de zeolita ZSM-5 tratado
con ácido;
- (iv) recuperar el material de zeolita ZSM-5 tratado con ácido; y
(v) calcinar el material de zeolita ZSM-5 tratado con ácido a una temperatura en el intervalo de 300 °C a 700 °C
25 durante un período de tiempo en el intervalo de 0,2 horas a 6 horas para proporcionar un producto de zeolita ZSM-5
desilicatada que tiene una relación molar de sílice con respecto a alúmina de 20 a 50 y que tiene un área superficial
de mesoporos en el intervalo de 100 m²/gramo a 400 m²/gramo.

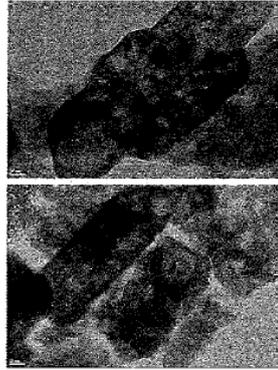
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el material de partida de zeolita ZSM-5 tiene una longitud,
anchura y grosor de cristal promedio de menos de 1 micra.

- 30 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el ácido se selecciona del grupo que consiste esencialmente
en HF, HCl, HBr, HI, HNO₂, HNO₃, H₂SO₃, H₂SO₄, H₃PO₃, H₃PO₄, H₃BO₃, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido acético,
ácido benzoico, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido fluoroacético, ácido trifluoroacético, ácido láctico, ácido
tartárico, ácido ascórbico, ácido malónico, ácido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2-
35 hidroxibenzoico, ácido 3-hidroxibenzoico y ácido 4-hidroxibenzoico, o cualquier combinación de los mismos.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

- 40 (i) poner en contacto un material de partida de zeolita ZSM-5 que tiene una relación molar de sílice con respecto a
alúmina de 25 a 50 y que tiene un área superficial de mesoporos en el intervalo de 90 m²/gramo a 150 m²/gramo en
un reactor con NaOH a una temperatura de 70 °C a 90 °C durante un período de tratamiento cáustico de 30 minutos
a 120 minutos para proporcionar un material de zeolita intermedio, en el que la base se agrega al reactor de forma
incremental o continuamente durante el período de tratamiento cáustico;
- 45 (ii) recuperar el material de zeolita ZSM-5 intermedio de la etapa (i);
(iii) poner en contacto el material de zeolita intermedio con ácido oxálico a una temperatura de 20 °C a 90 °C durante
un período de tratamiento con ácido de 60 minutos a 300 minutos para proporcionar un producto de zeolita ZSM-5
tratado con ácido;
- (iv) recuperar el material de zeolita ZSM-5 tratado con ácido; y
(v) calcinar el material de zeolita ZSM-5 tratado con ácido a una temperatura en el intervalo de 400 °C a 600 °C
50 durante un período de tiempo en el intervalo de 2 horas a 6 horas para proporcionar un producto de zeolita ZSM-5
desilicatada que tiene una relación molar de sílice con respecto a alúmina de 30 a 80 y que tiene un área superficial
de mesoporos en el intervalo de 150 m²/gramo a 300 m²/gramo.

Fig. 1



Catalizador Q

Fig. 2

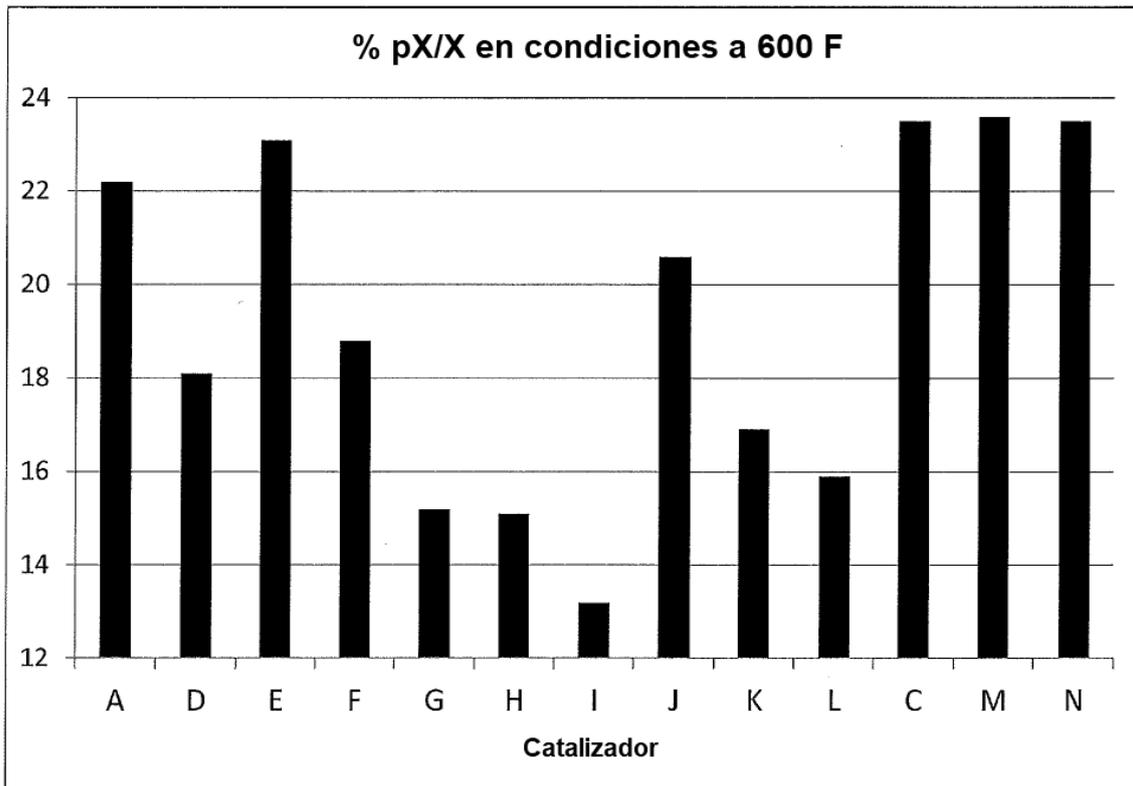


Fig. 3

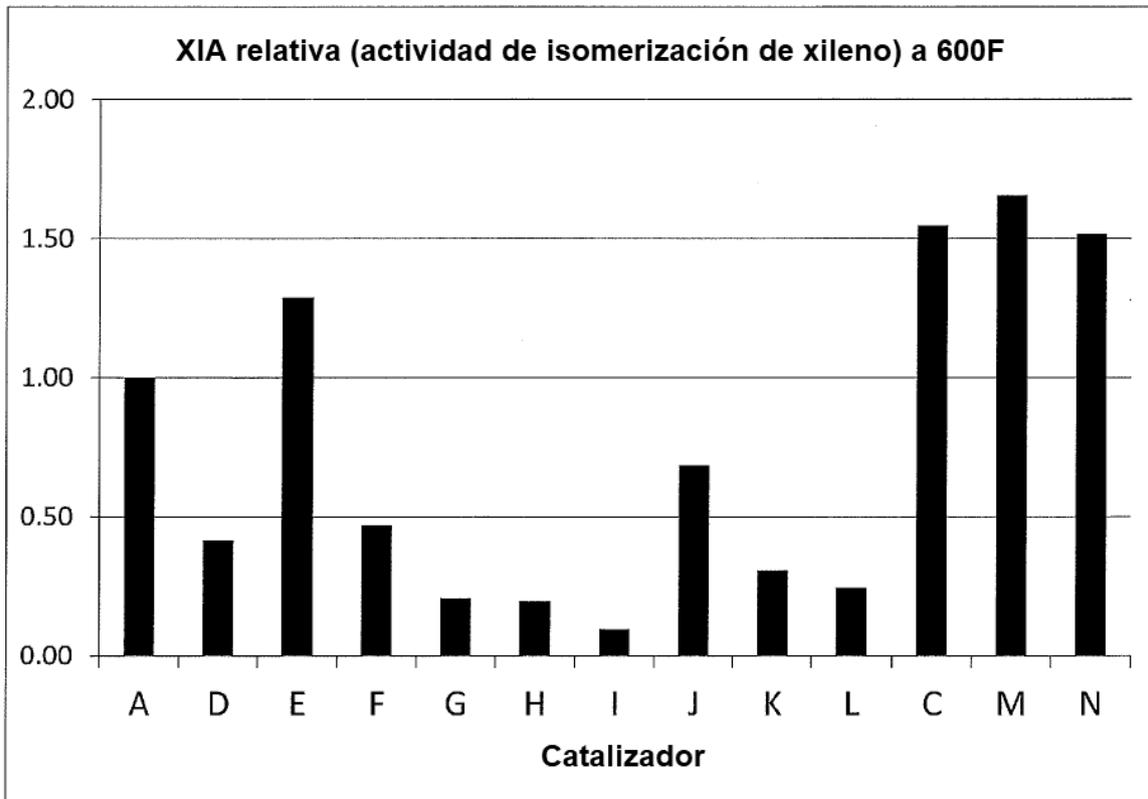


Fig. 4

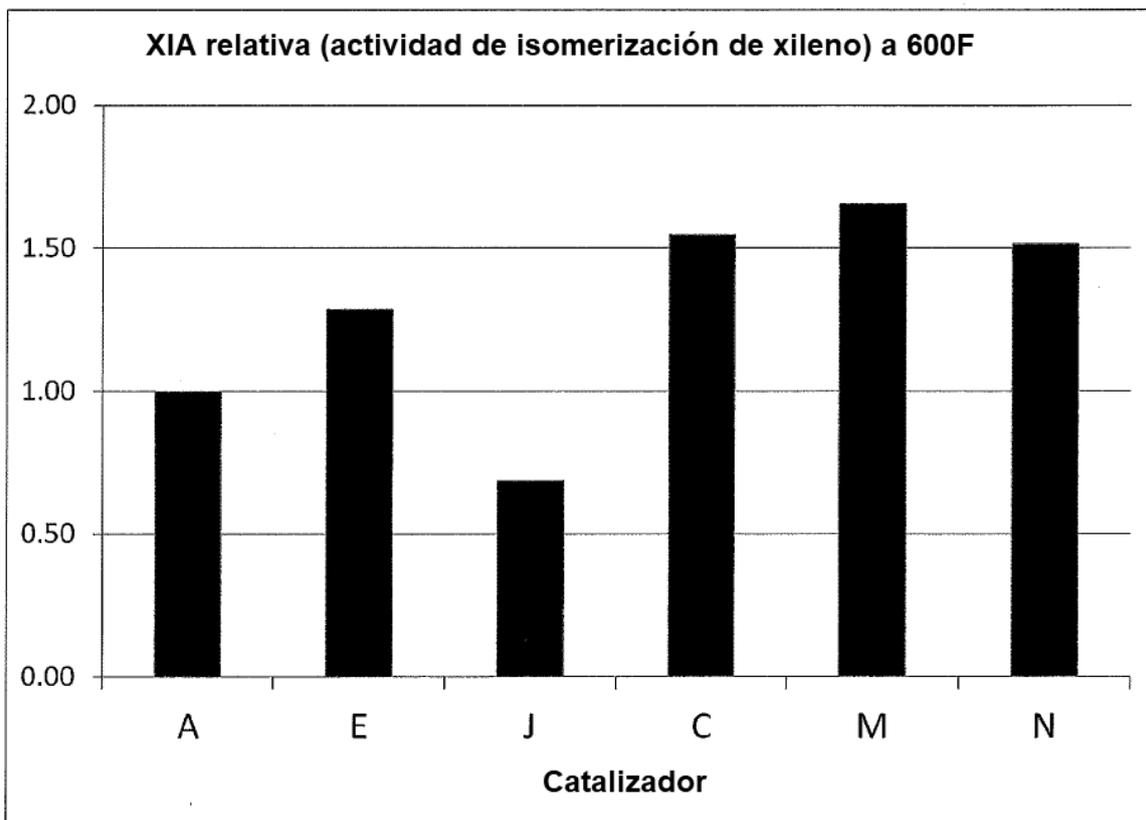


Fig. 5

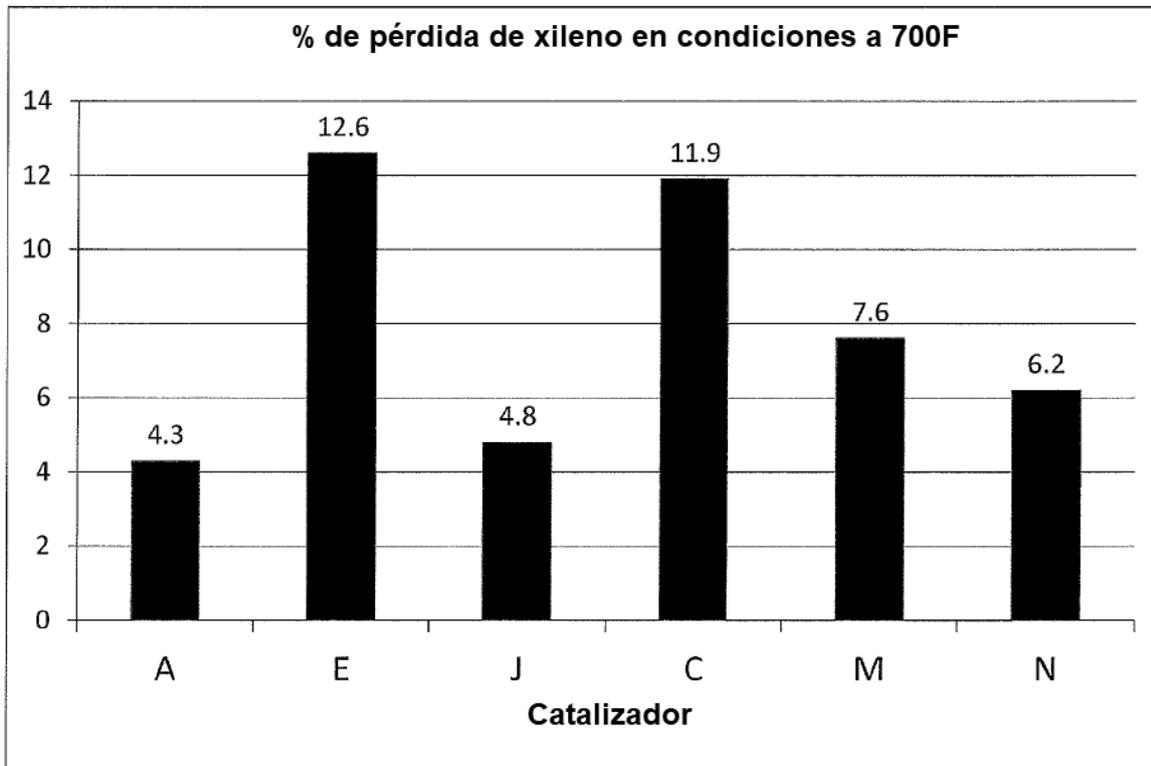


Fig. 6

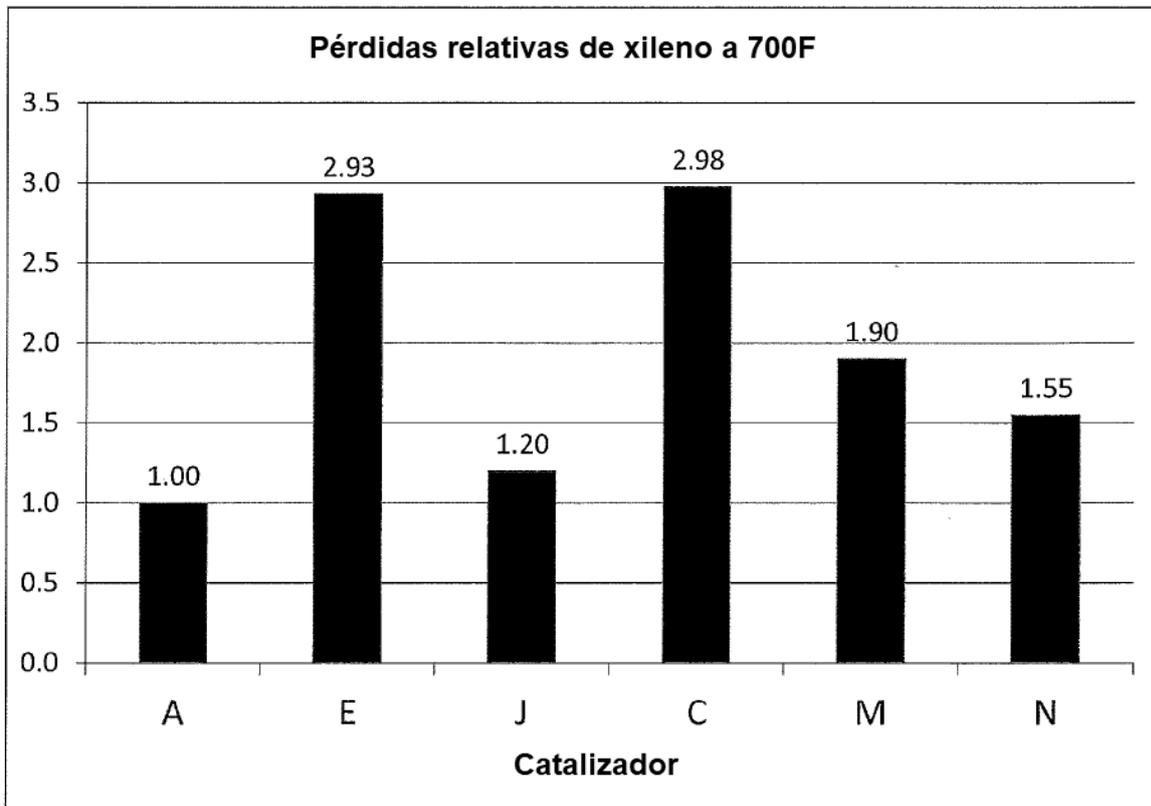


Fig. 7

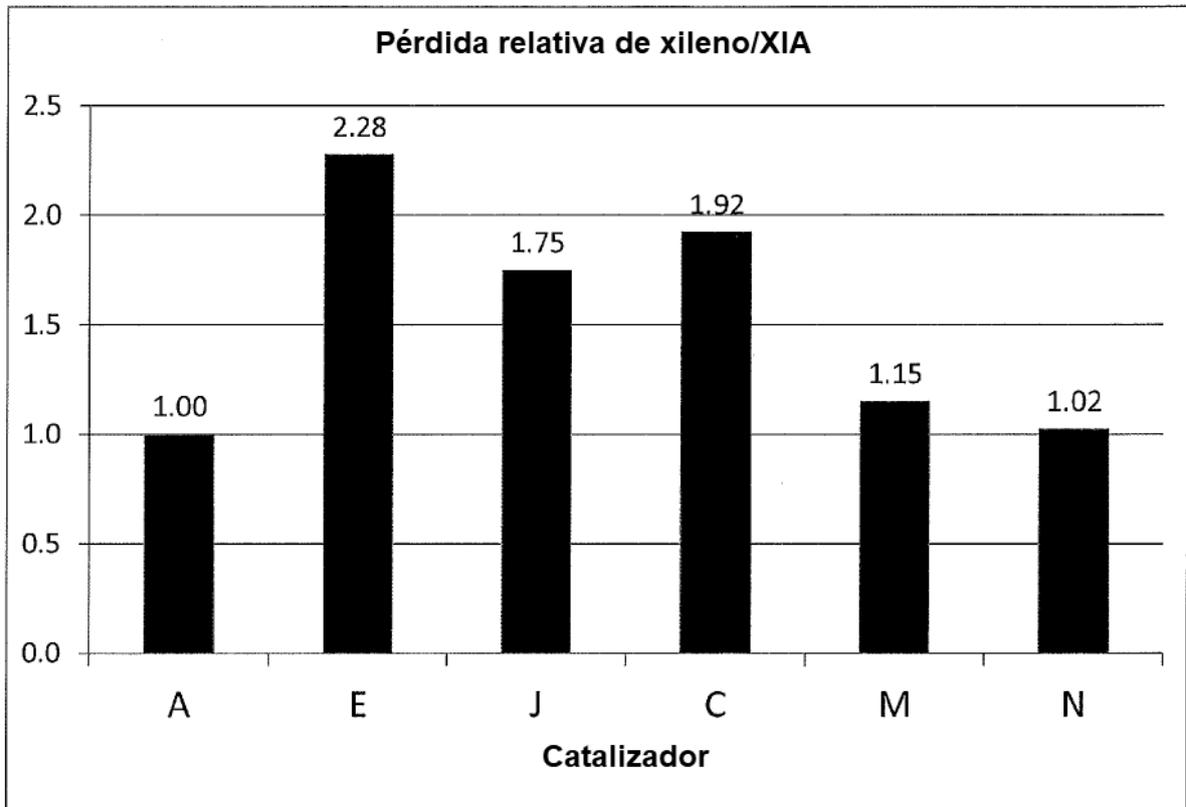


Fig. 8

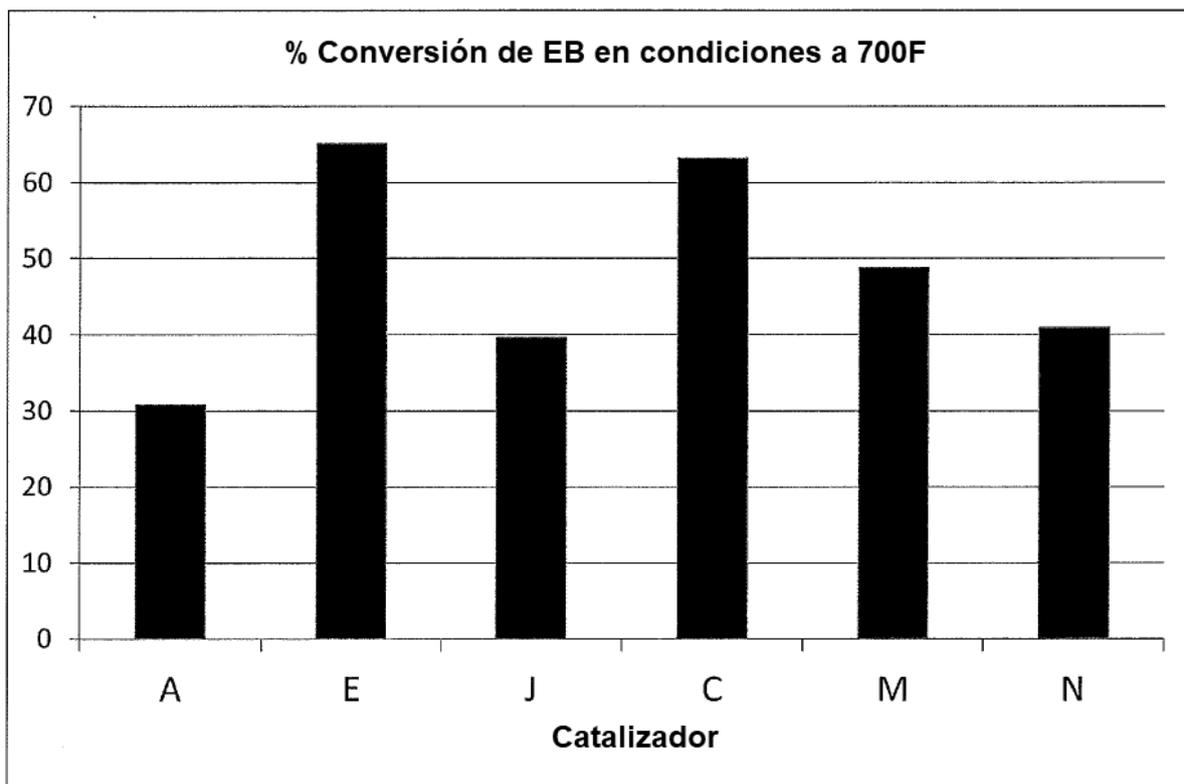


Fig. 9

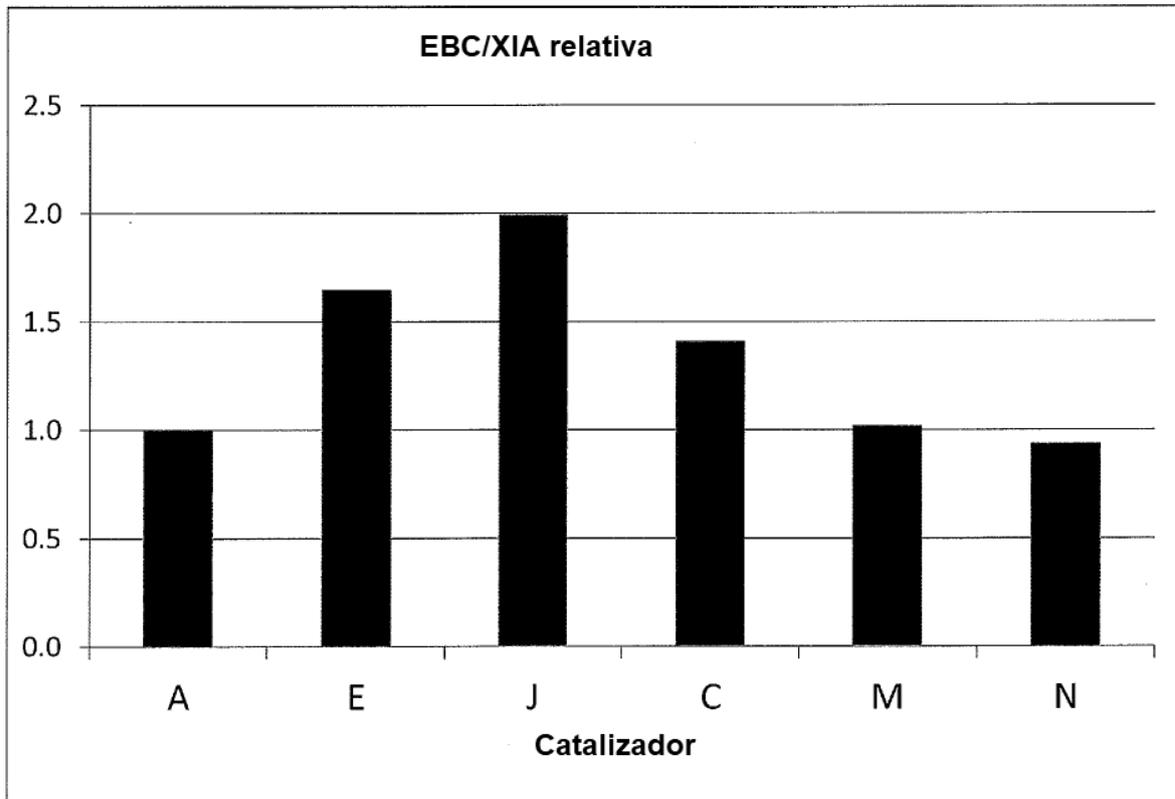


Fig. 10

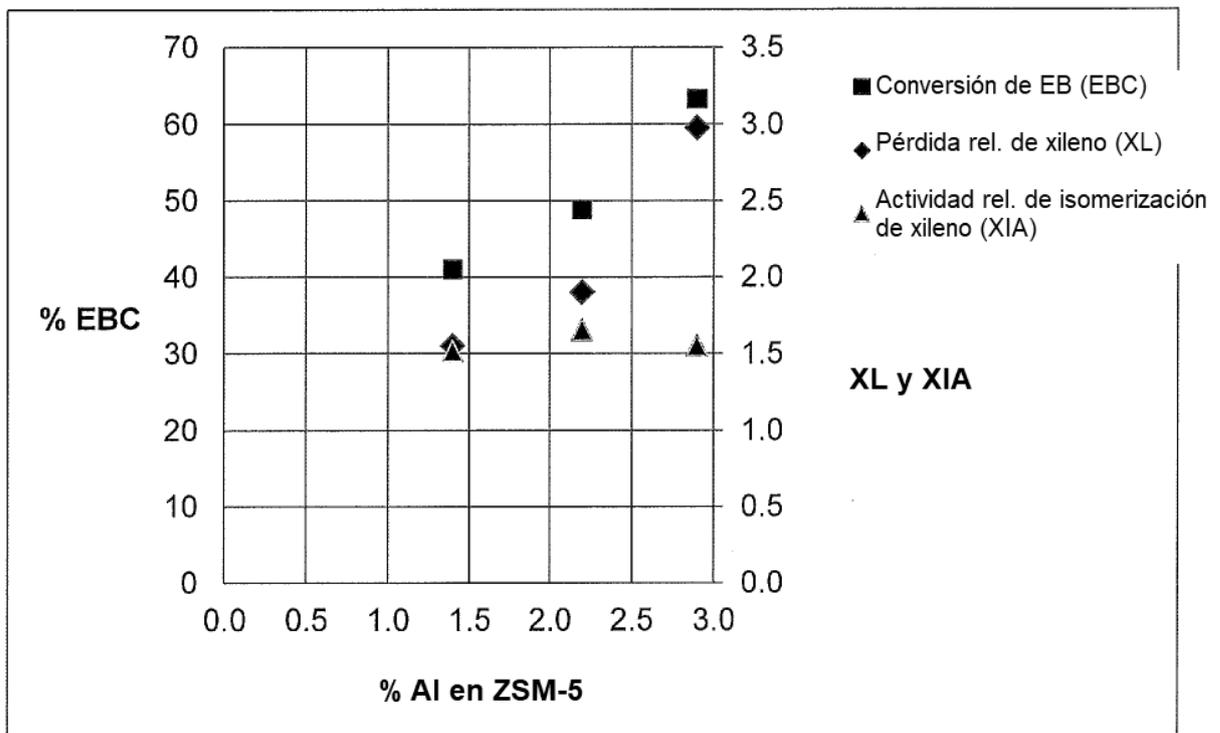


Fig. 11

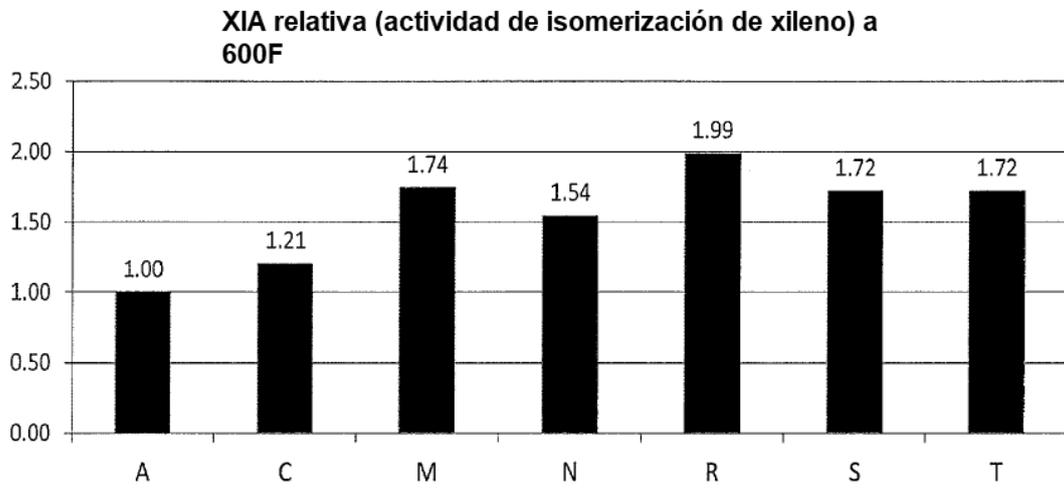


Fig. 12

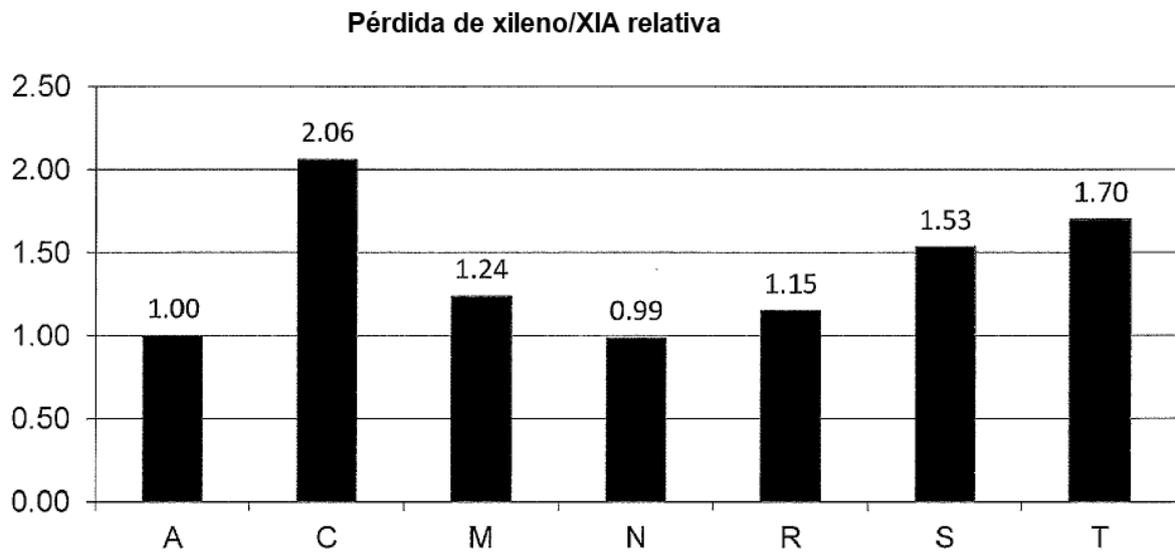


Fig. 13a

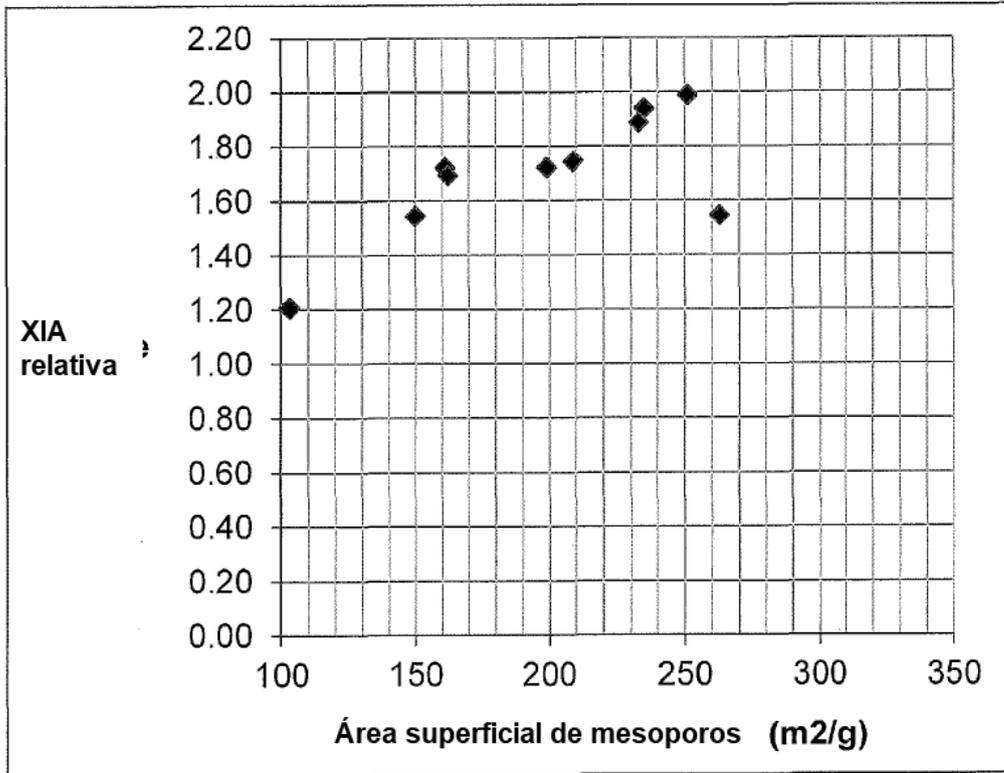


Fig. 13b

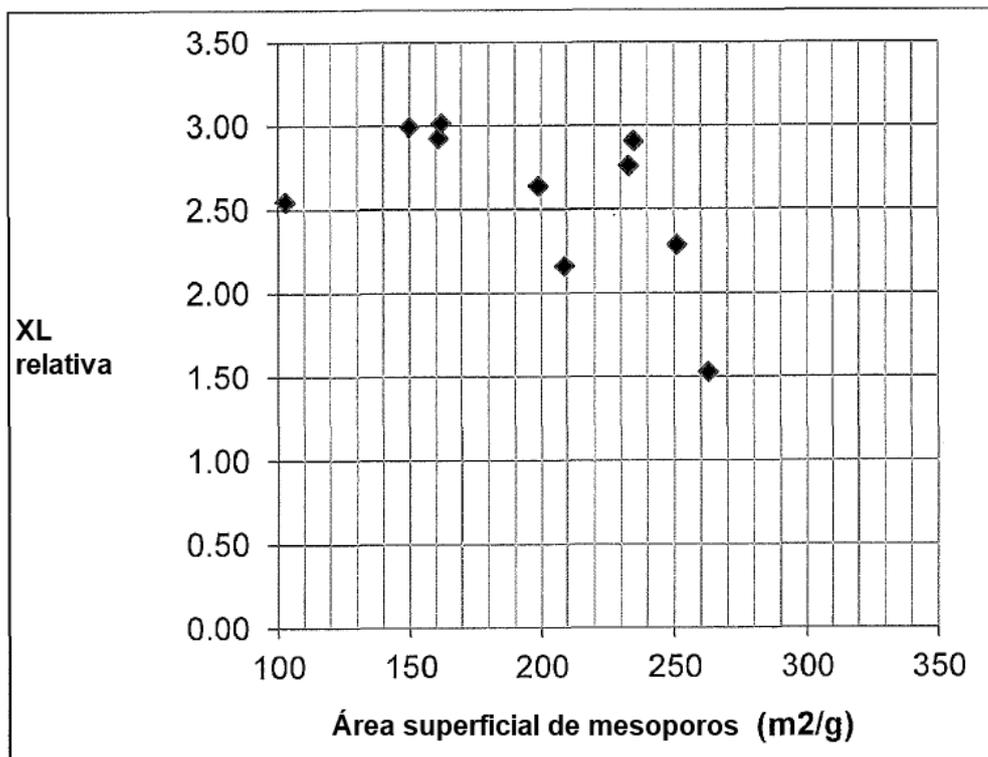


Fig. 13c

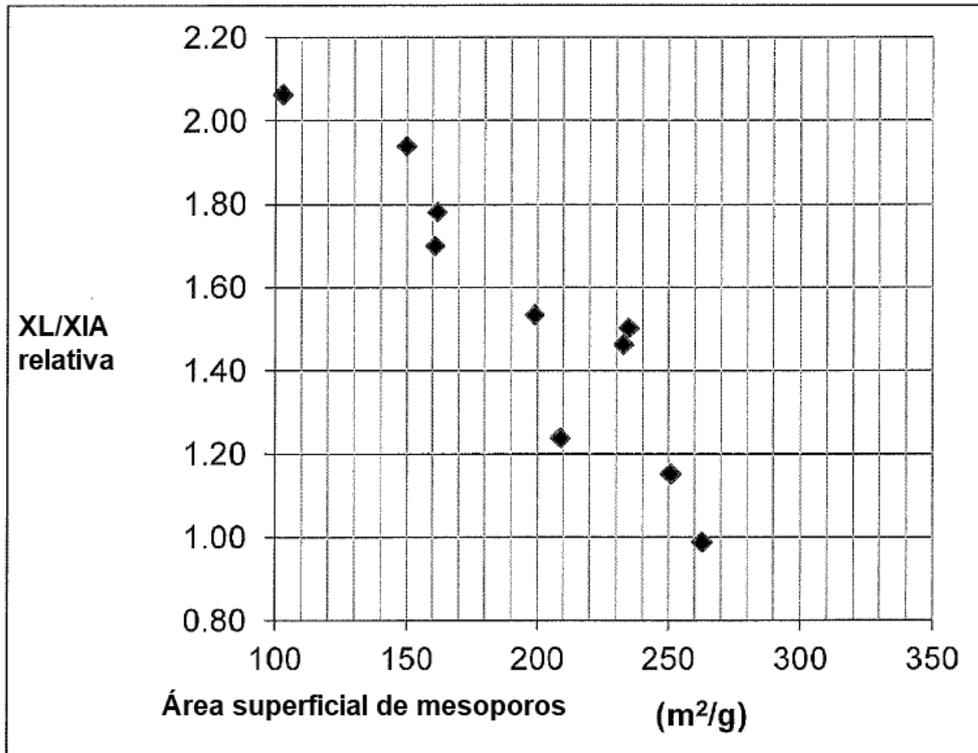


Fig. 13d

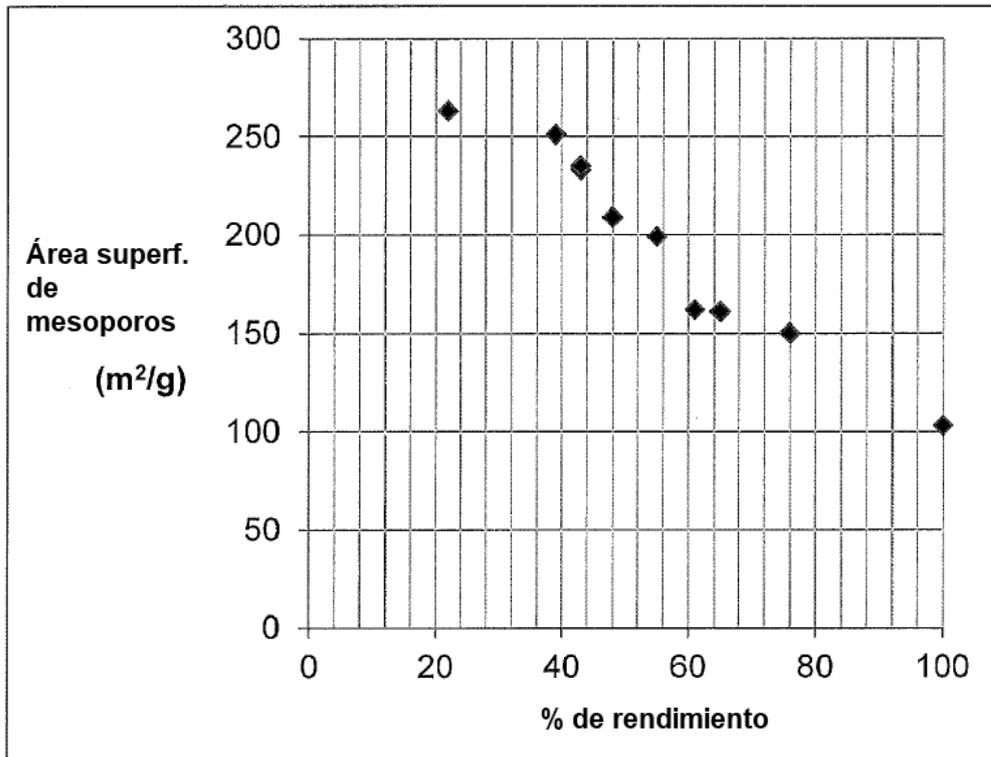


Fig. 13e

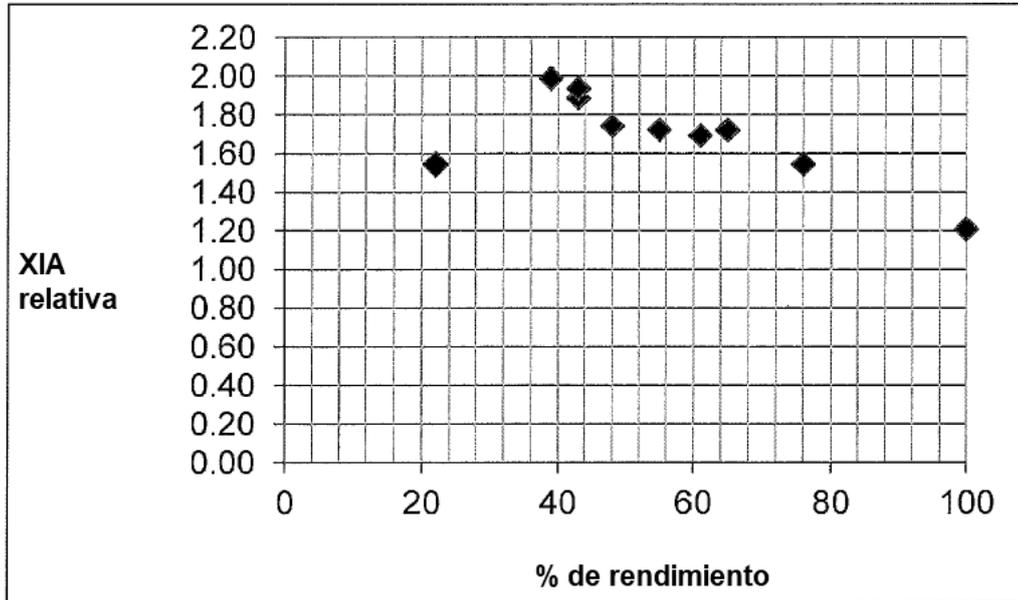


Fig. 13f

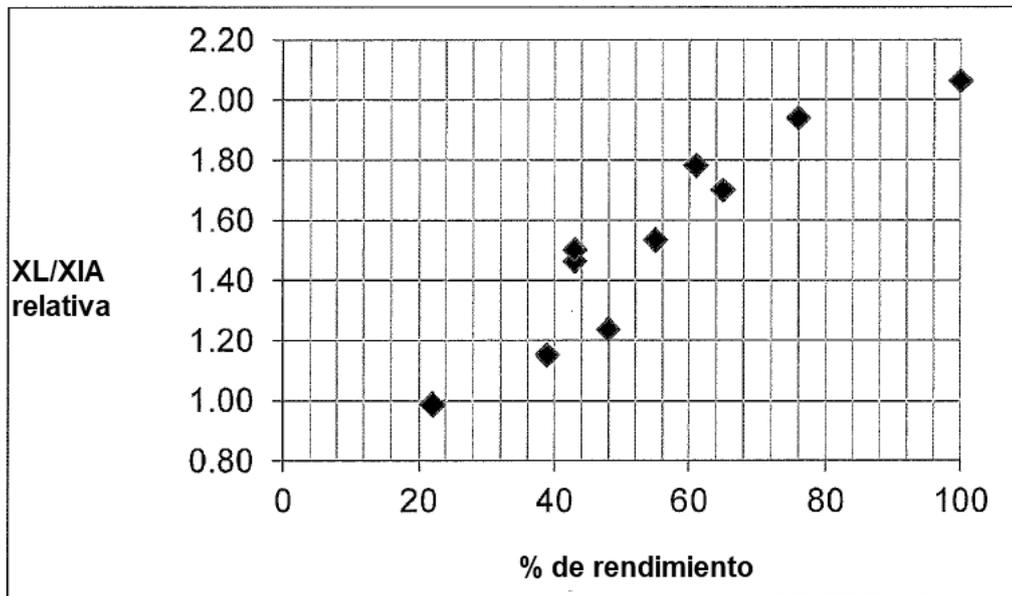


Fig. 14a

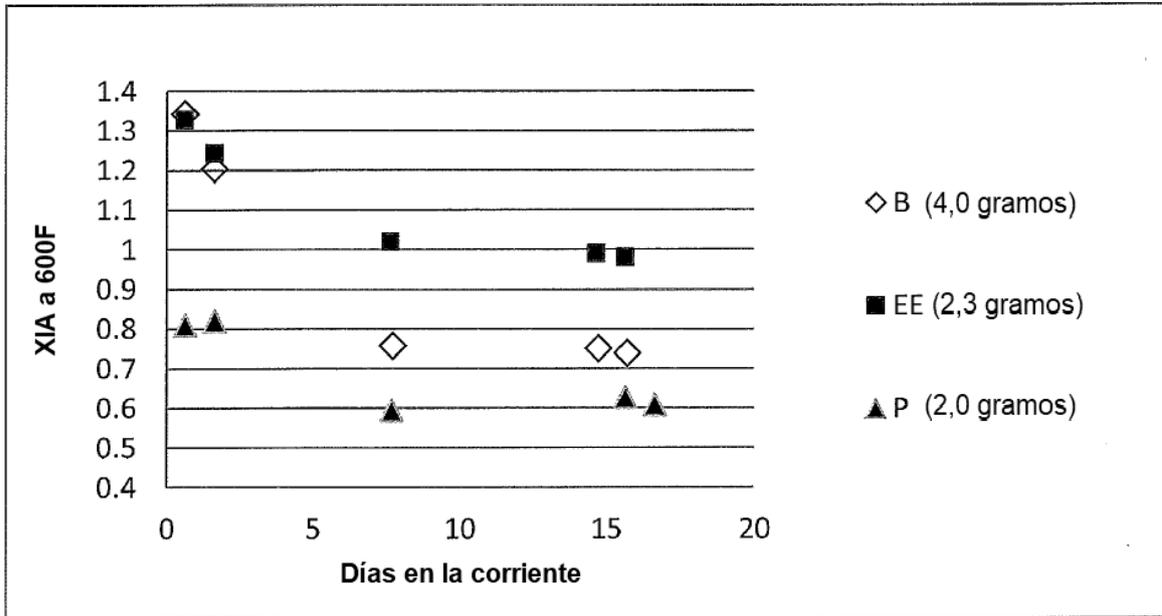


Fig. 14b

