



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 168**

51 Int. Cl.:  
**C01B 39/06** (2006.01)  
**C01B 39/48** (2006.01)  
**B01J 29/70** (2006.01)  
**B01J 29/87** (2006.01)  
**C10G 45/64** (2006.01)  
**C10G 29/20** (2006.01)  
**C07C 5/27** (2006.01)  
**C07C 2/66** (2006.01)  
**C07C 6/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01980793 .2**  
86 Fecha de presentación : **31.10.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1337465**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2003**

54 Título: **UZM-5, UZM-5P Y UZM-6: zeolitas de aluminosilicato cristalino y procedimiento que usan las mismas.**

30 Prioridad: **03.11.2000 US 705860**  
**03.11.2000 US 706285**  
**03.11.2000 US 705839**

73 Titular/es: **UOP L.L.C.**  
**25 East Algonquin Road**  
**Des Plaines, Illinois 60017-5017, US**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.12.2007**

72 Inventor/es: **Moscoso, Jaime G.;**  
**Lewis, Gregory J.;**  
**Miller, Mark A.;**  
**Jan, Deng-Yang;**  
**Patton, Robert L.;**  
**Rohde, Lisa M. y**  
**Chen, Qianjin**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.12.2007**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 287 168 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

UZM-5, UZM-5P y UZM-6: zeolitas de aluminosilicato cristalino y procedimientos que usan las mismas.

## 5 Antecedentes de la invención

Las Zeolitas son composiciones de aluminosilicato cristalino que son microporosas y que tienen un armazón de óxido tridimensional formado a partir de tetraedros de  $AlO_2$  y  $SiO_2$  que comparten una esquina. Numerosas zeolitas, tanto de origen natural como preparadas de forma sintética se usan en diversos procesos industriales. Las Zeolitas se caracterizan porque tienen aberturas de poro de tamaño uniforme, que tienen una capacidad de intercambio iónico significativa y que son capaces de desorber de forma reversible una fase adsorbida que se dispersa por todos los vacíos internos del cristal sin desplazar significativamente cualquier átomo que forma la estructura cristalina permanente de la zeolita.

La cantidad de zeolitas sintéticas está muy por encima de 100 como se demuestra con el *Atlas of Zeolite Structure Types* publicado por la International Zeolite Association (IZA). Como se sabe bien, las zeolitas se distinguen entre sí en base a su composición, estructura cristalina y propiedades de adsorción. Un método usado comúnmente en la técnica para distinguir zeolitas es la difracción de rayos X.

Los solicitantes han sintetizado una familia de composiciones zeolíticas cristalinas que tienen patrones de difracción de rayos X únicos y que tienen una forma empírica en base anhidra en términos de proporciones molares de:



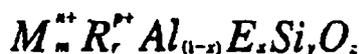
donde M es al menos un catión intercambiable seleccionado entre el grupo compuesto por metales alcalinos y alcalinotérreos, "m" es la proporción molar de M con respecto a (Al + E) y varía entre 0 y 1,2, R es un catión orgánico que contiene nitrógeno seleccionado entre el grupo compuesto por iones de amonio cuaternario, aminas protonadas, diaminas protonadas, alcanolaminas protonadas, iones de alcanolammonio cuaternario, iones de amonio dicuaternario, y mezclas de los mismos, "r", es la proporción molar de R con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0,25 a 3,0, E es un elemento seleccionado entre el grupo compuesto por Ga, Fe, In, Cr, y B, "x" es la fracción molar de E y varía entre 0 y 0,5, "n" es la valencia media en peso de M y tiene un valor de +1 a +2, "p" es la valencia media en peso de R y tiene un valor de +1 a +2, "y" es la proporción molar de Si con respecto a (Al + E) y varía entre 5 y 12, y "z" es la proporción molar de O con respecto a (Al + E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

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

Los miembros específicos de esta familia de zeolitas son: UZM-5, UZM-5P y UZM-6. Estas zeolitas pueden catalizar diversos procesos de conversión de hidrocarburos tales como la alquilación de benceno e isomerización de xileno.

## Descripción detallada de la invención

Los solicitantes han sintetizado una nueva familia de zeolitas. En su forma no sintetizada, esta familia de zeolitas tiene una composición en base anhidra que se representa mediante la fórmula:



M es un catión intercambiable y se selecciona entre el grupo compuesto por metales alcalinos y alcalinotérreos. Los ejemplos específicos del catión M incluyen aunque sin limitación litio, sodio, potasio, cesio, estroncio, calcio, magnesio, bario y mezclas de los mismos. El valor de "m" que es la proporción molar de M con respecto a (Al + E) varía entre 0 y 1,2. R es un catión orgánico que contiene nitrógeno y se selecciona entre el grupo compuesto por aminas protonadas, diaminas protonadas, alcanolaminas protonadas, iones de amonio cuaternario, iones de amonio dicuaternario, iones de alcaloammonio cuaternizado y mezclas de los mismos. El valor de "r" que es la proporción molar de R con respecto a (Al + E) varía entre 0,25 y 3,0. El valor de "n" que es la valencia media en peso de M varía entre +1 y +2. El valor de "p", que es la valencia media en peso del catión orgánico tiene un valor de +1 a +2. E es un elemento que está presente en el armazón y se selecciona entre el grupo compuesto por galio, hierro, boro, cromo, indio y mezclas de los mismos. El valor de "x" que es la fracción molar de E varía entre 0 y 0,5. La proporción de silicio con respecto a (Al + E) se representa mediante "y" que varía entre 5 y 12, mientras que la proporción molar de O con respecto a (Al + E) se representa mediante "z" y tiene un valor dado por la ecuación:

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

## ES 2 287 168 T3

Quando M es solamente un metal, entonces la valencia media en peso es la valencia de ese metal, es decir, +1 ó +2. Sin embargo, cuando más de un metal M está presente, la cantidad total de:

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

y la valencia media en peso “n” se da mediante la ecuación de:

$$n = \frac{m_1 \cdot n_1 + m_2 \cdot n_2 + m_3 \cdot n_3 \dots}{m_1 + m_2 + m_3 \dots}$$

Análogamente, cuando solamente está presente un catión orgánico R, la valencia media en peso es la valencia del único catión R, es decir, +1 ó +2. Cuando está presente más de un catión R, la cantidad total de R se da mediante la ecuación:

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

y la valencia media en peso “p” se da mediante la ecuación:

$$p = \frac{r_1 \cdot p_1 + r_2 \cdot p_2 + r_3 \cdot p_3 \dots}{r_1 + r_2 + r_3 \dots}$$

Estas zeolitas de aluminosilicato se preparan mediante una cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada combinando las fuentes reactivas de R, aluminio, opcionalmente E y/o M y silicio en medios acuosos. Por consiguiente, las fuentes de aluminio incluyen, aunque sin limitación, alcóxidos de aluminio, alúmina precipitada, hidróxido de aluminio, sales de aluminio, y metales de aluminio. Los ejemplos específicos de alcóxidos de aluminio incluyen aunque sin limitación orto-sec-butóxido de aluminio y orto-isopropóxido de aluminio. Las fuentes de sílice incluyen aunque sin limitación tetraetilortosilicato, sílices pirógenos, sílices precipitados y sílice coloidal. Las fuentes de metales M incluyen aunque sin limitación, sales de haluro, sales de nitrato, sales de acetato, e hidróxidos de los metales alcalinos o alcalinotérreos respectivos. Las fuentes de los elementos E incluyen aunque sin limitación boratos de álcali, ácido bórico, oxihidróxido de galio precipitado, sulfato de galio, sulfato férrico, cloruro férrico, cloruro de cromo, nitrato de cromo, cloruro de indio y nitrato de indio. Cuando R es un catión de amonio cuaternario, las fuentes incluyen sin limitación los compuestos de hidróxido y de haluro. Los ejemplos específicos incluyen sin limitación hidróxido de tetrametilamonio, bromuro de hexametonio, cloruro de tetrametilamonio, hidróxido de metiltrietilamonio. R también puede ser aminas neutras, diaminas y alcanolaminas. Los ejemplos específicos son trietanolamina, trietilamina y N,N,N'N' tetrametil-1,6-hexanodiamina.

La mezcla de reacción que contienen las fuentes reactivas de los componentes deseados puede describirse en términos de proporciones molares de los óxidos mediante la fórmula:



donde “a” es la proporción molar del óxido de M y tiene un valor de 0 a 2, “b” es la proporción molar del óxido de R y tiene un valor de 1,5 a 30, “d” es la proporción molar de sílice y tiene un valor de 5 a 30, “c” es la proporción molar del óxido de E y tiene un valor entre 0 y 0,5 y “e” es la proporción molar de agua y tiene un valor de 30 a 6.000. La mezcla de reacción se hace reaccionar ahora en condiciones de reacción que incluyen una temperatura de 100°C a 175°C y preferiblemente entre 140°C y 160°C durante un período de 12 horas a 14 días y preferiblemente durante un tiempo de 2 días a 5 días en un recipiente de reacción cerrado herméticamente a presión autógena. Una vez que la cristalización se completa, el producto sólido se aísla de la mezcla heterogénea por medios tales como filtración o centrifugado y después de lava con agua desionizada y se seca al aire a temperatura ambiente hasta 100°C.

En su forma sintetizada, las zeolitas contendrán algunos de los cationes intercambiables o de equilibrio de carga en sus poros. Estos cationes intercambiables pueden intercambiarse por otros cationes, o en el caso de cationes orgánicos pueden retirarse calentando en condiciones controladas. Todos estos métodos se conocen bien en la técnica.

Las zeolitas cristalinas se caracterizan por una estructura de armazón tridimensional de al menos unidades tetraédricas de SiO<sub>2</sub> y AlO<sub>2</sub>. Estas zeolitas se caracterizan además por su único patrón de difracción de rayos X. El patrón de difracción de rayos X tiene al menos dos picos: un pico a una separación *d* de 3,9 ± 0,12 Å y un pico a una separación *d* de 8,60 ± 0,20 Å. Para permitir una referencia rápida, a los diferentes tipos de estructura y composiciones de zeolitas cristalinas se les ha dado una designación arbitraria de UZM-h, donde “h” es un número entero que comienza en 1 y donde por ejemplo “1” representa un armazón de tipo de estructura “1”. Esto es, una o más composiciones zeolíticas con diferentes formas empíricas pueden tener el mismo tipo de estructura “h”, por ejemplo “1”.

## ES 2 287 168 T3

A este respecto, las siguientes especies pueden identificarse mediante sus patrones de difracción de rayos X que tienen al menos la separación  $d$  y las intensidades relativas que se muestran en las Tablas A a C.

TABLA A

*UZM-5*

2-?	D(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
6,31-5,89	14,00-15,00	d-m
7,96-7,58	11,10-11,65	m-f
10,40-10,01	8,50-8,83	d-m
12,11-11,59	7,30-7,63	m
16,10-15,53	5,50-5,70	m-mf
19,28-18,55	4,60-4,78	d-m
22,26-21,60	3,99-4,11	m
23,20-22,43	3,83-3,96	d-f
24,16-23,33	3,68-3,81	mf
30,48-29,55	2,93-3,02	d-m
31,94-30,92	2,80-2,89	d-m
44,83-43,47	2,02-2,08	d

TABLA B

*UZM-5P*

2-?	D(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
6,31-5,19	14,00-17,00	d-mf
7,96-7,56	11,10-11,70	d-m
10,52-10,04	8,40-8,80	m-f
16,56-15,67	5,35-5,65	d-m
19,49-18,87	4,55-4,70	d-m
23,52-22,09	3,78-4,02	d-mf
24,03-23,39	3,70-3,80	d-mf
30,81-29,76	2,90-3,00	d-m
31,94-30,81	2,80-2,90	d-m
45,30-43,04	2,00-2,10	d-m

## ES 2 287 168 T3

TABLA C

UZM-6

2-?	D(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
6,31-5,89	14,00-15,00	d-m
7,96-7,58	11,10-11,65	d-f
10,40-10,01	8,50-8,83	d-m
12,11-11,59	7,30-7,63	m
16,10-15,53	5,50-5,70	d-mf
19,28-18,55	4,60-4,78	d-m
22,26-21,60	3,99-4,11	m
23,20-22,43	3,92-4,00	m-mf
24,16-23,33	3,83-3,96	d-f
30,48-29,55	3,68-3,81	f-mf
31,94-30,92	2,80-2,89	m
44,83-43,47	2,02-2,08	d

Las zeolitas de esta invención son capaces de separar mezclas de especies moleculares en base al tamaño molecular (diámetro cinético) o al grado de polaridad de las especies moleculares. Cuando la separación de las especies moleculares se basa en el tamaño molecular, la separación se realiza mediante las especies moleculares más pequeñas que entran en el espacio vacío intracristalino mientras que se excluyen las especies más grandes. Los diámetros cinéticos de diversas moléculas tales como oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono o monóxido de carbono se proporcionan en el documento D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons (1974) pág. 636.

Las composiciones microporosas cristalinas de la presente invención, en la forma sintetizada o después de la calcinación, pueden usarse como catalizadores o soportes de catalizadores en procesos de conversión de hidrocarburos. Los procesos de conversión de hidrocarburos se conocen bien en la técnica e incluyen el craqueo, hidrocraqueo, alquilación de compuestos aromáticos e isoparafinas, isomerización, polimerización, reformación, eliminación de las ceras, hidrogenación, deshidrogenación, transalquilación, desalquilación, hidratación, deshidratación, hidrotratamiento, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrosulfuración, metanación y procesos de desplazamiento de gas sintético. Las condiciones de reacción específicas y los tipos de suministros que pueden usarse en estos procesos se conocen bien en la técnica. Los procesos de conversión de hidrocarburos preferidos son la alquilación de compuestos aromáticos y la isomerización de xilenos.

Pueden catalizarse otras reacciones mediante estas composiciones microporosas cristalinas, incluyendo la alquilación de cadenas laterales catalizadas básicas de compuestos alquiloaromáticos, condensaciones de aldol, isomerización de doble enlace de olefinas e isomerización de acetilenos, deshidrogenación alcohólica y dimerización de olefinas, oligomerización y conversión de alcoholes a olefinas. Las formas de iones intercambiados adecuadas de estos materiales pueden catalizar la reacción de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> en gases de escape de automóviles e industriales. Algunas de las condiciones de reacción y tipos de suministros que pueden usarse en estos procesos se muestran en el documento US-A-5.015.796 y en el documento de H. Pines, *THE CHEMISTRY OF CATALYTIC HYDROCARBON CONVERSIONS*, Academic Press (1981) págs. 123-154 y en las referencias que contienen esos documentos.

Aunque las zeolitas pueden utilizarse en solitario, es preferible que la zeolita se mezcle con un aglutinante para la formación conveniente de partículas de catalizador en una proporción del 5 al 100% en masa de zeolita y del 0 al 95% en masa de aglutinante, con la zeolita comprendiendo preferiblemente entre el 10 y 90% del porcentaje en masa del compuesto. El aglutinante debe ser preferiblemente poroso, y tener un área superficial de 5 a 80 m<sup>2</sup>/g y ser relativamente refractario a las condiciones utilizadas en el proceso de conversión de hidrocarburos. Los ejemplos no limitantes de aglutinantes son, alúminas, titanio, circonio, óxido de cinc, magnesio, boro, sílice-alúmina, sílice-magnesio, cromo-alúmina, alúmina-boro, sílice-zirconio, sílice, gel de sílice y arcillas. Los aglutinantes preferidos son sílice amorfa y alúmina, incluyendo gamma-, eta-, y teta-alúmina, siendo especialmente preferidas gamma- y eta-alúmina.

## ES 2 287 168 T3

La zeolita con o sin aglutinante puede moldearse en diversas formas tales como píldoras, gránulos, extrudatos, esferas, etc. Las formas preferidas son extrudatos y esferas. Los extrudatos se preparan mediante medios convencionales, lo que implica mezclar la zeolita antes o después de añadir componentes metálicos, con el aglutinante y un agente peptizante para formar una masa o pasta espesa homogénea que tiene el contenido de humedad correcto para permitir la formación de extrudatos con integridad aceptable para resistir la calcinación directa. Después se extruye la masa a través de un molde para dar el extrudato moldeado. Son posibles múltiples formas del extrudato incluyendo, aunque sin limitación, cilindros, hojas de trébol, mancuernas y polilobulados simétricos y asimétricos. También está dentro del alcance de esta invención que los extrudatos puedan moldearse adicionalmente en cualquier forma deseada, tal como esferas, mediante cualquier medio conocido en la técnica.

Pueden prepararse esferas por el bien conocido método de gota de aceite que se describe en el documento US-A-2.620.314 que se incorpora como referencia. El método implica dejar caer gota a gota una mezcla de zeolita y por ejemplo, alúmina sol y un agente gelificante en un baño de aceite mantenido a temperaturas elevadas. Las gotas de la mezcla permanecen en el baño de aceite hasta que se establecen y formas esferas de hidrogel. Las esferas se retiran de forma continua del baño de aceite y se someten típicamente a tratamientos de envejecimiento específicos en aceite y en una solución amoniacal para mejorar adicionalmente sus características físicas. Las partículas envejecidas gelificadas resultantes se lavan después y se secan a una temperatura relativamente baja de 50-200°C y se someten a un procedimiento de calcinación a una temperatura de 450-700°C durante un periodo de 1 a 20 horas. Este tratamiento realiza la conversión del hidrogel en la matriz de alúmina correspondiente.

Un metal del grupo del platino, incluyendo uno o más de platino, paladio, rodio, rutenio, osmio, e iridio, es un componente opcional del presente catalizador pero necesario para la isomerización y alquilación. El metal preferido del grupo del platino es el platino. El componente metálico del grupo del platino puede existir dentro del compuesto catalizador final en forma de un compuesto tal como un óxido, sulfuro, haluro, oxi-sulfuro, etc. o como metal elemental o en combinación con uno o más ingredientes del compuesto catalizador. Se cree que los mejores resultados se obtienen cuando sustancialmente todo el componente del metal del grupo del platino existe en estado reducido. El componente metálico del grupo del platino generalmente comprende entre el 0,01 y el 5% en masa y preferiblemente entre el 0,1 y el 2% del compuesto catalizador final, calculado en base elemental.

El componente de metal del grupo del platino puede incorporarse en el compuesto catalizador de cualquier manera adecuada. Un método para preparar el catalizador implica la utilización de un compuesto soluble en agua descomponible de un metal del grupo del platino para impregnar el compuesto de tamiz/aglutinante calcinado. Como alternativa, puede añadirse un compuesto de metal del grupo del platino en el momento de formar el compuesto con la zeolita y el aglutinante. Otro método más para realizar una distribución metálica adecuada es componer el componente metálico con el aglutinante antes de co-extruir la zeolita y el aglutinante. Los complejos de metales del grupo del platino que pueden emplearse de acuerdo con lo anterior o con otros métodos conocidos incluyen ácido cloroplatínico, ácido cloropaládico, cloroplatinato de amonio, ácido bromoplatínico, tricloruro de platino, tetracloruro de platino hidrato, dicloruro de diclorurocarbonil platino, cloruro de tetramina platínica, dinitrodiaminoplatino, tetrannitroplatino de sodio (II), cloruro de paladio, nitrato de paladio, sulfato de paladio, hidróxido de diaminopaladio (II), cloruro de tetraaminopaladio (II) y similares.

Está dentro del alcance de la presente invención que el compuesto catalizador pueda contener otros componentes metálicos que se sabe modifican el efecto del componente de metal del grupo del platino. Dichos modificadores metálicos pueden incluir renio, estaño, germanio, plomo, cobalto, níquel, indio, galio, cinc, uranio, disprosio, talio y mezclas de los mismos. Pueden incorporarse cantidades catalíticamente eficaces de dichos modificadores metálicos en el catalizador mediante cualquier medio conocido en la técnica para realizar una distribución homogénea o estratificada.

El compuesto catalizador de la presente invención puede contener un componente halógeno. El componente halógeno puede ser fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro o mezclas de los mismos, prefiriéndose los cloruros. El componente halógeno está presente generalmente en estado combinado con el soporte de óxido inorgánico. El componente de halógeno opcional preferiblemente está bien disperso por todo el catalizador y puede comprender entre más de 0,2 y el 15% en peso, calculado en base elemental, del catalizador final. El componente de halógeno puede incorporarse en el compuesto catalizador de cualquier manera adecuada, durante la preparación del soporte de óxido inorgánico o antes, durante o después de la incorporación de otros componentes catalizadores.

El compuesto catalizador se seca a una temperatura de entre 100 y 320°C durante un período de entre 2 y 24 o más horas y, normalmente, se calcina a una temperatura de entre 400 y 650°C en una atmósfera de aire durante un período de 1 a 10 horas hasta que los compuestos metálicos presentes se convierten sustancialmente en la forma de óxido. Si se desea, el componente de halógeno opcional puede ajustarse incluyendo un compuesto de halógeno o que contiene halógeno en la atmósfera de aire.

El compuesto calcinado resultante se somete de forma óptima a una etapa de reducción sustancialmente libre de agua para asegurar una dispersión uniforme y dividida finamente de los componentes metálicos opcionales. La reducción puede efectuarse opcionalmente *in situ*. Se usa preferiblemente hidrógeno sustancialmente puro y seco (es decir, menos de 20 ppm en volumen de H<sub>2</sub>O) como el agente reductor en esta etapa. El agente reductor entra en contacto con el catalizador en condiciones, incluyendo una temperatura de entre 200 y 650°C y durante un periodo de entre 0,5 y 10 horas, eficaces para reducir sustancialmente todo el componente metálico del Grupo VIII al estado metálico. En

## ES 2 287 168 T3

algunos casos el compuesto catalizador reducido resultante también puede someterse de forma beneficiosa a presulfurización mediante un método conocido en la técnica para incorporar en el compuesto catalizador entre el 0,05 y el 1,0% en masa de azufre calculado en una base elemental.

5 La materia prima para isomerización de compuestos aromáticos comprende hidrocarburos alquilaromáticos isomerizables de la fórmula general  $C_6H_{(6-n)}R_n$ , donde n es un número entero entre 1 y 5 y R es  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ , o  $C_4H_9$ , en cualquier combinación incluyendo todos los isómeros de los mismos para obtener isómeros más valiosos del compuesto alquilaromático. Los hidrocarburos alquilaromáticos adecuados incluyen sin limitación ortoxileno, metaxileno, paraxileno, etilbenceno, etiltoluenos, trimetilbencenos, dietilbencenos, trietilbencenos, metilpropilbencenos, etilpropilbencenos, diisopropilbencenos, y mezclas de los mismos.

15 La isomerización de la una mezcla de compuestos aromáticos de  $C_8$  que contiene etilbenceno y xilenos es una aplicación particularmente preferidas para las zeolitas de la invención. Generalmente dicha mezcla tendrá un contenido de etilbenceno en el intervalo aproximado del 5 al 50% en masa, un contenido de ortoxileno en el intervalo aproximado del 0 al 35% en masa, un contenido de metaxileno en el intervalo aproximado del 20 al 95% en masa y un contenido de paraxileno en el intervalo aproximado del 0 a 15% en masa. Se prefiere que los compuestos aromáticos de  $C_8$  mencionados anteriormente comprendan una mezcla no en equilibrio, es decir, que esté presente al menos un isómero aromático de  $C_8$  en una concentración que sea sustancialmente diferente (definida en este documento como una diferencia de al menos el 5% en masa de los compuestos aromáticos totales) de la concentración de equilibrio termodinámico de este isómero en condiciones de isomerización. Normalmente la mezcla no en equilibrio se prepara mediante la retirada de para- y/o ortoxileno de una mezcla de compuestos aromáticos de  $C_8$  recién preparada obtenida a partir de un proceso de producción de compuestos aromáticos y preferiblemente la mezcla no en equilibrio contiene menos del 5% en masa de paraxileno.

25 Los hidrocarburos alquilaromáticos pueden utilizarse en la presente invención como se ha descubierto en fracciones apropiadas a partir de diversos chorros de petróleo de refinería, por ejemplo como componentes individuales de ciertas fracciones del intervalo de ebullición obtenidas mediante el fraccionamiento y destilación selectivos de hidrocarburos craqueados o reformados catalíticamente. Los hidrocarburos aromáticos isomerizables no necesitan concentrarse. El proceso de esta invención permite la isomerización de chorros que contienen compuestos alquilaromáticos tales como un reformado catalítico con o sin la posterior extracción de compuestos aromáticos para producir isómeros de xilenos específicos y particularmente para producir paraxileno. Un suministro de compuestos aromáticos de  $C_8$  al presente proceso puede contener hidrocarburos no aromáticos, es decir, naftalenos y parafinas, en una cantidad de hasta el 30% en masa. Sin embargo, los hidrocarburos isomerizables preferiblemente están compuestos esencialmente por compuestos aromáticos, para asegurar productos puros de procesos de recuperación cadena abajo.

35 De acuerdo con el proceso de la presente invención, una mezcla de suministro de hidrocarburos alquilaromáticos, preferiblemente mezclados con hidrógeno, se pone en contacto con un catalizador del tipo descrito en lo sucesivo en este documento en una zona de isomerización de hidrocarburos alquilaromáticos. El contacto puede realizarse usando el catalizador en un sistema de lecho fijo, un sistema de lecho móvil, un sistema de lecho fluidizado o en un funcionamiento de tipo por lotes. En vista del peligro de pérdida por desgaste del catalizador valioso y del funcionamiento más sencillo, se prefiere usar un sistema de lecho fijo. En este sistema, se calientan previamente un gas rico en hidrógeno y la mezcla de suministro mediante medios de calentamiento adecuados a la temperatura de reacción deseada y después se pasan a una zona de isomerización de contiene un lecho fijo de catalizador. La zona de conversión puede ser uno o más reactores diferentes con medios adecuados entre ellos para asegurar que la temperatura de isomerización deseada se mantiene a la entrada de cada zona. Los reactivos pueden ponerse en contacto con el lecho de catalizador en forma de flujo hacia arriba, hacia abajo o radial y los reactivos pueden estar en la fase líquida, en una fase mezclada de vapor-líquido, o en una fase de vapor cuando entran en contacto con el catalizador.

50 La mezcla de suministro alquilaromático, preferiblemente una mezcla no en equilibrio de compuestos aromáticos de  $C_8$ , se pone en contacto con el catalizador de isomerización en condiciones de isomerización alquilaromática adecuadas. Dichas condiciones comprenden una temperatura que varía entre 0 y 600°C o más y preferiblemente está en el intervalo entre 100 y 500°C. La presión generalmente varía entre 101 y 10.132 kPa (1 a 100 atmósferas absolutas) preferiblemente menos de 5.066 kPa (50 atmósferas). La zona de isomerización contiene catalizador suficiente para proporcionar una velocidad espacial horaria del líquido con respecto a la mezcla de suministro de hidrocarburo de entre 0,1 y 30  $h^{-1}$ , y preferiblemente entre 0,5 y 10  $hr^{-1}$ . La mezcla de suministro de hidrocarburos se hace reaccionar óptimamente mezclada con hidrógeno a una proporción molar de hidrógeno/hidrocarburo de 0,5:1 a 25:1 o más. Pueden estar presentes otros diluyentes tales como nitrógeno, argón e hidrocarburos ligeros.

60 La reacción continúa mediante el mecanismo, descrito anteriormente en este documento, de isomerizar xilenos mientras se hace reaccionar el etilbenceno para formar una mezcla de xileno mediante la conversión en y reconversión de naftalenos. De este modo se potencia la producción de xilenos en el producto, formando xilenos a partir de etilbencenos. La pérdida de compuestos aromáticos de  $C_8$  a través de la reacción de este modo es baja: típicamente menos del 4% en masa por paso de compuestos aromáticos de  $C_8$  en el suministro al reactor, preferiblemente del 3% en masa o menos, y más preferiblemente no más del 2,5% en masa.

65 El esquema particular empleado para recuperar un producto isomerizado del efluente de los reactores de la zona de isomerización no se considera crítico para la presente invención y puede usarse cualquier esquema de recuperación eficaz conocido en la técnica. Típicamente, el efluente del reactor se condensará y los componentes de hidrógeno

## ES 2 287 168 T3

y de hidrocarburo ligero se retirarán del mismo mediante separación ultrarrápida. El producto líquido condensado se fracciona después para retirar sub-productos ligeros y/o pesados y obtener el producto isomerizado. En algunos casos, pueden recuperarse algunas especies del producto tales como orto-xileno a partir del producto isomerizado mediante fraccionamiento selectivo. El producto de la isomerización de compuestos aromáticos de C<sub>8</sub> normalmente se procesa para recuperar de forma selectiva el isómero de paraxileno opcionalmente mediante cristalización. Se prefiere la adsorción selectiva usando aluminosilicatos cristalinos de acuerdo al documento US-A-3.201.491. Las mejoras y las alternativas dentro del proceso de recuperación por adsorción preferido se describen en los documentos US-A-3.626.020, US-A-3.696.107, US-A-4.039.599, US-A-4.184.943, US-A-4.381.419 y US-A-4.402.832.

En una combinación de procesos de separación/isomerización que se refiere al procesado de una mezcla de etilbenceno/xileno, se combina un suministro de compuestos aromáticos de C<sub>8</sub> recién preparados con el producto isomerizado que comprende compuestos aromáticos de C<sub>8</sub> y naftalenos a partir de la zona de reacción de isomerización y se introducen en una zona de separación de paraxileno; el chorro agotado en paraxileno que comprende una mezcla no en equilibrio de compuestos aromáticos de C<sub>8</sub> se introduce en la zona de reacción de isomerización, donde los isómeros aromáticos de C<sub>8</sub> se isomerizan a niveles cercanos al equilibrio para obtener el producto isomerizado. En este esquema del proceso, los isómeros aromáticos de C<sub>8</sub> no recuperados se reciclan preferiblemente hasta la extinción hasta que se convierten en paraxileno o se pierden debido a reacciones secundarias. La separación de ortoxileno, preferiblemente por fraccionamiento, también puede realizarse en el suministro de componentes aromáticos de C<sub>8</sub> recién preparados o en el producto isomerizado, o en ambos, combinados antes de la separación del paraxileno.

La alquilación y preferiblemente la monoalquilación de compuestos aromáticos implica hacer reaccionar un compuesto aromático con una olefina usando el catalizador zeolítico descrito anteriormente. Las olefinas que pueden usarse en el proceso son cualesquiera de las que contienen desde 2 hasta 20 átomos de carbono. Estas olefinas pueden ser olefinas ramificadas o lineales y olefinas terminales o internas. Las olefinas preferidas son etileno, propileno y aquellas olefinas que se conocen como olefinas del intervalo de los detergentes. Las olefinas del intervalo de los detergentes son olefinas que contienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono que tienen dobles enlaces internos o terminales. Se prefieren las olefinas lineales que contienen entre 8 y 16 átomos de carbono y se prefieren especialmente las que contienen entre 10 y 14 átomos de carbono.

Los compuestos aromáticos alquilables pueden seleccionarse entre el grupo compuesto por benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno y derivados sustituidos de los mismos, siendo el benceno y sus derivados el compuesto aromático más preferido. Por alquilable se entiende que el compuesto aromático puede alquilarse mediante un compuesto olefínico. Los compuestos aromáticos alquilables pueden ser uno o más de los siguientes seleccionados entre el grupo compuesto por: grupos alquilo (que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono), grupos hidroxilo, grupos alcoxi cuyo grupo alquilo contiene también desde 1 hasta 20 átomos de carbono. Donde el sustituyente es un grupo alquilo o alcoxi, también puede sustituirse un grupo fenilo en la cadena alquilo. Aunque generalmente se usan bencenos no sustituidos y monosustituidos, naftalenos, antracenos y fenantrenos en la práctica de esta invención, también pueden emplearse compuestos aromáticos polisustituidos. Los ejemplos de compuestos aromáticos alquilables adecuados además de los mencionados anteriormente incluyen bifenilo, tolueno, xileno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno, pentilbenceno, hexilbenceno, heptilbenceno, octilbenceno, etc.; fenol, cresol, anisol, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, hetoxibenceno, etc.

Las condiciones particulares en las cuales se realiza la reacción de monoalquilación dependen del compuesto aromático y de la olefina usadas. Una condición necesaria es que la reacción se realice al menos en condiciones de fase líquida parcial. Por lo tanto, la presente reacción se ajusta para mantener la olefina al menos parcialmente disuelta en la fase líquida. Para olefinas superiores la reacción puede realizarse a presión autógena. Como asunto práctico, la presión normalmente está en intervalo entre 1.379 y 6.985 kPa (200-1.000 psi) pero normalmente está en el intervalo entre 2.069-4.137 kPa (300-600 psi). La alquilación de los compuestos aromáticos alquilables con las olefinas en el intervalo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> puede realizarse a una temperatura entre 60°C a 400°C y preferiblemente entre 90°C y 250°C, durante un periodo de tiempo suficiente para formar el producto deseado. En un proceso continuo este periodo de tiempo puede variar considerablemente, pero normalmente es de entre 0,1 y 3 h<sup>-1</sup> de velocidad espacial de peso con respecto a la olefina. En particular, la alquilación del benceno con el etileno puede realizarse a una temperatura de 200°C a 250°C y la alquilación del benceno mediante propileno a una temperatura de 90°C a 200°C. La proporción de compuesto aromático alquilable con respecto a olefina usado en el presente proceso dependerá del grado de monoalquilación selectiva deseado, así como de los costes relativos de los componentes aromáticos y olefínico de la mezcla de reacción. Para la alquilación de benceno mediante propileno, las proporciones de benceno con respecto a olefina pueden ser desde 1 y hasta 10, prefiriéndose una proporción de 2,5-8. Donde el benceno se alquila con etileno se prefiere una proporción de benceno con respecto a la olefina entre 1:1 y 8:1. Para olefinas en el intervalo de los detergentes de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, una proporción de benceno-olefina de una proporción de entre 5:1 y hasta 30:1 es generalmente suficiente para asegurar la selectividad de monoalquilación deseada, prefiriéndose aún más un intervalo entre 8:1 y 20:1.

Las zeolitas de esta invención también pueden usarse para catalizar la transalquilación. Por "transalquilación" se entiende el proceso en el que un grupo alquilo de un núcleo aromático se transfiere intermolecularmente hasta un segundo núcleo aromático. Un proceso de transalquilación preferido es uno en el que uno o más grupos alquilo de un compuesto aromático polialquilado se transfieren a un compuesto aromático no alquilado y se ejemplifica mediante la reacción de diisopropilbenceno con benceno para dar dos moléculas de cumeno. Por lo tanto, la transalquilación se utiliza a menudo para añadir selectividad a una monoalquilación selectiva deseada haciendo reaccionar los po-

lialquilatos formados invariablemente durante la alquilación con un compuesto aromático no alquilado para formar productos monoalquilados adicionales. Para los fines de este proceso, los compuestos aromáticos polialquilados son aquellos que se forman en el proceso de alquilación de compuestos aromáticos alquilables con olefinas como se ha descrito anteriormente y los compuestos aromáticos no alquilados son benceno, naftaleno, antraceno y fenantreno.

5 Las condiciones de reacción para transalquilación son similares a las de la alquilación, con temperaturas que están en el intervalo de 100 a 250°C, presiones en el intervalo de 6.985 a 3.447 kPa (100 a 750 psi), y la proporción molar de compuesto aromático no alquilado con respecto a compuesto aromático polialquilado en el intervalo entre 1 y 10. Los ejemplos de compuestos aromáticos polialquilados que pueden hacerse reaccionar con por ejemplo benceno como compuesto aromático no alquilado incluyen dietilbenceno, diisopropilbenceno, dibutilbenceno, trietilbenceno, triisopropilbenceno, etc.

15 Los patrones de rayos X que se presentan en los siguientes ejemplos (y las tablas anteriores) se obtuvieron usando técnicas de difracción en polvo de rayos X convencionales. La fuente de radiación fue un tubo de rayos X de alta intensidad que funcionaba a 45 kV y 35 ma. El patrón de difracción para la radiación K-alfa del cobre se obtuvo mediante técnicas basadas en la informática apropiadas. Se escanearon de forma continua muestras de polvo comprimidas de forma plana a 2°C (2θ) por minuto entre 2°C a 70°C (2θ). Se obtuvieron separaciones interplanares (d) en unidades de Angstrom para colocación de los picos de difracción expresados como 2θ donde θ es el ángulo de Bragg como se observa a partir de los datos digitalizados. Las intensidades se determinaron a partir del área de integración de los picos de difracción después de restar el trasfondo, siendo "I<sub>0</sub>" la intensidad de la línea o pico más potente, y siendo "I" la intensidad de cada uno de los otros picos.

20 Como entenderá un especialista en la técnica, la determinación del parámetro 2θ está sometida al error humano y mecánico, lo que en combinación puede plantear una incertidumbre de ±0,4 en cada valor presentado de 2θ y hasta ±0,5 en los valores presentados para los materiales nanocristalinos. Esta incertidumbre se manifiesta también en los valores presentados de las separaciones d, que se calculan a partir de los valores θ. Esta imprecisión es general en toda la técnica y no es suficiente separar la diferenciación de los presentes materiales cristalinos unas de otras y de las composiciones de la técnica anterior. En algunos de los patrones de rayos X presentados, las intensidades relativas de las separaciones d se indican mediante las notaciones mf, f, m y d que representan muy fuerte, fuerte, medio y débil respectivamente. En términos de 100 X I/I<sub>0</sub>, las designaciones anteriores se definen como: d = 0-15; m = 15-60; f = 60-80 y vf = 80-100. En algunos casos la pureza de un producto sintetizado puede evaluarse en referencia a su patrón de difracción en polvo de rayos X. De este modo, por ejemplo, si se afirma que una muestra es pura, esto quiere decir solamente que el patrón de rayos X de la muestra no contiene líneas atribuibles a impurezas cristalinas, y no que no haya materiales amorfos presentes.

35 Para ilustrar más completamente la invención, se presentan los siguientes ejemplos. Debe entenderse que los ejemplos son solamente una ilustración y no se pretende que sean una limitación indebida del amplio alcance de la invención como se muestran en las reivindicaciones adjuntas.

#### Ejemplo 1

40 Se preparó una mezcla de reacción de aluminio silicato de la siguiente manera. Se añadieron 58,75 g. de sec-butóxido de aluminio (al 95%) a 836,34 g de TEOH (al 35%) con fuerte agitación. A esta mezcla se le añadieron 294,73 g de sílice coloidal (Ludox AS-40, SiO<sub>2</sub> al 40%), seguido de la adición de 10,18 g de agua destilada. La mezcla de reacción se homogeneizó durante 1 hora con un agitador mecánico de alta velocidad y después se dejó envejecer en frascos de teflón durante una noche a 95°C. Después de la etapa de envejecimiento se recombinó y se analizó la mezcla de reacción, el análisis indicaba un contenido de silicio del 4,67%.

50 Una porción de 500 g de esta mezcla de reacción se trató con una solución de TMACI compuesta por 11,77 g de TMACI (al 97%) disueltos en 23,0 g de agua destilada mientras se aplicaba una agitación vigorosa. Después de media hora de homogeneización, la mezcla de reacción se repartió entre 8 autoclaves forrados de teflón. Todos los autoclaves se colocaron en hornos ajustados a 150°C, en los que las mezclas de reacción se digirieron durante 4 días a presiones autógenas. Los productos sólidos se recuperaron mediante centrifugado, se lavaron y se secaron a 95°C.

55 La composición de los productos aislados estaba compuesta por las proporciones molares Si/Al = 6,88, N/Al = 0,83 y C/N = 6,05. La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) mostraba que los cristalizados estaban compuestos por plaquitas agrupadas de aproximadamente 100-300 nm. La caracterización mediante difracción en polvo de rayos X (XRD) mostraba que las líneas en el patrón eran las del material denominado UZM-5. La tabla 1 a continuación muestra las líneas características de la fase. Una porción de la muestra se calcinó elevando la temperatura hasta 540°C a 2°C/min en N<sub>2</sub>, manteniendo la temperatura a 540°C en N<sub>2</sub> durante 1 hora seguido de permanencia durante siete horas al aire, también a 540°C. Se descubrió que el área de superficie BET era de 530 m<sup>2</sup>/g, y el volumen de microporo era de 0,2 cc/g.

# ES 2 287 168 T3

TABLA 1

2-?	D(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
6,24	14,15	m
7,90	11,18	m
10,32	8,57	d-m
12,00	7,37	m
15,80	5,60	m-f
16,34	5,42	m
19,05	4,66	d-m
22,00	4,04	m
22,86	3,89	m
23,80	3,74	mf
27,40	3,25	d
30,14	2,96	d
30,90	2,89	d
30,90	2,89	d
31,60	2,83	m
33,20	2,70	d
34,56	2,59	d
36,64	2,45	d
44,32	2,04	d

## Ejemplo 2

Se preparó una mezcla de reacción de aluminosilicato de la siguiente manera. Se usaron 876,65 g de agua destilada para diluir 846,25 g de solución de TEOH (al 35%). Se añadieron 49,54 g de de sec-butóxido de aluminio (al 95% o más) con fuerte agitación. A esto le seguía la adicción de 427,57 g de TEOS (al 98%). La mezcla de reacción de calentó a 85°C durante una noche y después se destiló a 95°C durante 2 horas para retirar el disolvente. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara y se descubrió que tenía Si al 3,34% mediante análisis elemental. Una porción de 300 g de esta mezcla de reacción se colocó en un vaso de precipitados de teflón y se mezcló vigorosamente. Se preparó una solución que contenía 3,8 g de TMACI (al 97%), 0,3 g de LiCl y 1,1 g de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> disueltos en 25 g de agua destilada y se añadió lentamente a la mezcla de aluminio silicato con agitación. Después de la adicción, la mezcla de reacción se homogeneizó durante 2 horas y después se dividió entre 4 autoclaves forrados de teflón. Los autoclaves se colocaron en un horno a 150°C, en que las mezclas de reacción se digirieron durante 5 días a 150°C a presiones autógenas. Los productos se recombinaron, los sólidos se aislaron mediante centrifugado, se lavaron y se secaron a 95°C.

El análisis mediante difracción en polvo de rayos X mostró que el producto tenía la estructura de UZM-5. Una porción del producto se calcinó en un flujo de nitrógeno durante 7 horas a 580°C. La composición del producto calcinado mostraba las siguientes proporciones molares de acuerdo con lo determinado mediante análisis elemental: Si/Al = 7,6, Sr/Al = 0,11, Li/Al = 0,06. El área de superficie BET del material calcinado era de 500 m<sup>2</sup>/g y el volumen de microporo era de 0,19 cc/g. La MEB del producto mostraba que los cristales estaban compuestos por una morfología de roseta y las agrupaciones de placas eran normalmente del orden de 0,3 a 0,8 μ de anchura. Las líneas características en el patrón de difracción de rayos X se muestran a continuación en la Tabla 2

## ES 2 287 168 T3

TABLA 2

2-?	d(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
6,12	14,43	m
7,84	11,27	m
10,18	8,68	d-m
11,90	7,43	m
15,78	5,61	m-f
19,04	4,66	d-m
20,38	4,35	d
21,90	4,05	m
22,80	3,90	m
23,70	3,75	mf
25,22	3,53	d
26,26	3,39	d
30,06	2,97	d
31,40	2,85	d-m
33,18	2,70	d
44,13	2,05	d

### Ejemplo 3

Se preparó una mezcla de reacción de aluminosilicato añadiendo 17,22 g de Al(Osec-Bu)<sub>3</sub> (al 95% o más) a 470,69 g de TEAOH (al 35%) con fuerte agitación. Se añadieron 8,41 g de agua desionizada, seguido de la adicción de 103,67 g de sílice coloidal Ludox AS-40. La mezcla de reacción se homogeneizó durante una hora con un agitador de alta velocidad antes de colocarla en un frasco de teflón y de envejecerla a 95°C durante 2 días. Después de enfriarla, se determinó mediante análisis elemental que la mezcla de reacción contenía Si al 3,46%. Una porción de 50 g de esta mezcla de reacción se trató con una solución de TMACl (al 97%), 0,71 g, disuelta en 10 g de agua desionizada. La mezcla se homogeneizó durante 30 minutos con un agitador de alta velocidad y después se dividió entre 3 autoclaves de teflón y se digirió durante 2, 4 y 6 días a 150°C a presiones autógenas. Los productos sólidos se aislaron mediante centrifugado, se lavaron con agua destilada y se secaron a 95°C.

Los productos de las mezclas de reacción digeridos durante 4 y 6 días demostraron ser UZM-5 mediante difracción en polvo de rayos X. Las líneas características en el patrón de difracción de rayos X para el material, observado después de 6 días, se dan en la Tabla 3.

## ES 2 287 168 T3

TABLA 3

2-?	d(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
5,90	14,97	m
7,66	11,53	m
10,06	8,78	d-m
11,70	7,56	m
15,70	5,64	m-f
16,36	5,41	d-m
18,74	4,73	d-m
20,36	4,36	d
21,84	4,07	m
22,72	3,91	d-m
23,56	3,77	mf
26,20	3,40	d
27,26	3,27	d
29,94	2,98	d
31,26	2,86	d-m
33,08	2,71	d
43,92	2,06	d

### Ejemplo 4

Este ejemplo muestra la sustitución de parte del aluminio en la estructura por galio. Se prepararon dos mezclas de reacción diferentes, la Mezcla A, una composición de aluminosilicato, y la Mezcla B, una composición de galosilicato. La Mezcla A se preparó añadiendo 116,06 g de Al(OsecBu)<sub>3</sub> (al 95% o más) a 1.982,41 g de TEOH (al 35%) con agitación vigorosa. Se añadieron 2,92 g de agua desionizada a la mezcla de reacción con agitación junto con 698,62 g de sílice coloidal Ludox AS-40. La mezcla resultante se homogeneizó durante una hora con un agitador a alta velocidad antes de colocarla en frascos de teflón y envejecerla a 95°C durante 1 día. Esta composición de aluminosilicato, la Mezcla A, contenía Si al 4,96% determinada mediante análisis y una proporción de Si/Al de 9,53. La mezcla B se preparó diluyendo 275,23 g de TEOH (al 35%) con 275,23 g de agua desionizada. A esta solución agitada vigorosamente, se le añadieron 107,77 g de sílice coloidal Ludox AS-40 y 36,2 g de Ga(OH)<sub>3</sub> x H<sub>2</sub>O con Ga al 3,8% recién preparado. Después de 1 hora de homogeneización, la mezcla de reacción se colocó en un frasco de teflón y se envejeció a 95°C durante 3 días. Esta composición de galosilicato, la Mezcla B, contenía Si al 3,21% determinado mediante análisis.

El aluminosilicato sustituido se preparó combinando 45 g de la Mezcla A con 5 g de la Mezcla B en un vaso de precipitados de teflón mientras se empleaba agitación a alta velocidad. A la mezcla en agitación se le añadió una solución preparada disolviendo 1,17 g de TMACI (al 97%) en 10,0 g de agua desionizada. Después de media hora de homogenización, la mezcla de reacción se repartió entre tres autoclaves y se digirió durante 4, 6 y 8 días a 150°C y presiones autógenas. Los productos sólidos se aislaron mediante centrifugado, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 95°C.

Los tres productos mostraron tener la estructura de UZM-5 mediante difracción en polvo de rayos X. El análisis elemental mostró que la muestra de los 6 días estaba compuesta por las siguientes proporciones molares: Si/(Al + Ga) = 7,35; N/(Al + Ga) = 1,11; Si/Ga = 78,3; Al/Ga = 15,0 y C/N = 5,44. Las líneas características en el patrón de difracción de rayos X se dan en la tabla 4.

TABLA 4

2-?	d(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
6,06	14,57	m
7,80	11,33	m
10,16	8,70	d-m
11,84	7,46	m
15,72	5,63	m-f
19,04	4,66	d-m
20,38	4,35	d
21,822	4,07	m
22,76	3,90	d-m
23,66	3,76	mf
26,22	3,40	d
30,06	2,97	d
31,44	2,84	d-m
33,14	2,70	d-m
34,50	2,60	d
44,04	2,05	d

## Ejemplo 5

Se preparó una mezcla de reacción de aluminosilicato añadiendo 197,31 g de  $\text{Al}(\text{Osec-Bu})_3$  a 2.808,74 g de TEAOH (al 35%), seguido de la adición de 989,82 g de sílice coloidal (Ludox AS-40) mientras se mantenía una agitación vigorosa. La mezcla de reacción se envejeció a 95°C durante 16 horas y después se dejó enfriar. Esta mezcla de reacción de aluminosilicato se denominaba Mezcla C y se usó de nuevo en el Ejemplo 7. El análisis elemental mostraba que la Mezcla C contenía Si al 4,79%. Una porción de esta mezcla de reacción, de 110 g, se colocó en un matraz de teflón equipado con un agitador de alta velocidad. Por separado, se preparó una solución disolviendo 1,27 g de TMACI (al 97%) y 0,68 g de NaCl en 6 g de agua desionizada. Esta solución se añadió a la mezcla de reacción de aluminosilicato en agitación. Después de media hora de homogeneización, la mezcla de reacción se dividió entre 4 autoclaves forrados de teflón que se digirieron en diversas condiciones. Los productos sólidos se aislaron mediante filtración, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 95°C.

Los productos de todas las reacciones mostraban el patrón de difracción de UZM-5. Las líneas características en el patrón de difracción de una muestra digerida a 150°C durante 4 días se muestran en la tabla 5. La Microscopía Electrónica de Barrido mostraba que la muestra era muy uniforme, compuesta por rosetas de cristales pequeños similares a placas con las rosetas que medían entre 0,5 y 2  $\mu$  de anchura. Se descubrió que el área de superficie BET para este material era de 553 m<sup>2</sup>/g, mientras que el volumen del microporo era de 0,22 cc/g. El análisis elemental mostró que la proporción de Si/Al era de 5,97, NA/Al = 0,19, N/Al = 0,97 y C/N = 5,59. Las líneas características en el patrón de rayos X para este material se dan en la tabla 5.

## ES 2 287 168 T3

TABLA 5

2-?	d(Å)	% de I/I <sub>o</sub>
6,16	14,33	m
7,76	11,39	f
10,12	8,73	m
11,82	7,48	m
15,74	5,63	mf
19,04	4,66	m
20,36	4,36	d
21,84	4,07	m
22,68	3,92	f
23,56	3,77	mf
26,18	3,40	d
27,02	3,30	m
29,98	2,98	m
31,32	2,85	m
33,12	2,70	m
44,10	2,05	d

## Ejemplo 6

Se preparó una mezcla de reacción de aluminosilicato usando el siguiente procedimiento: se añadieron 987,54 g de sec-butóxido de aluminio (al 95% o más), a 14.058 g de TEOH (al 35%) con agitación vigorosa. A esto le seguía la adición de 4.954 g de sílice coloidal, Ludox AS-40. La mezcla de reacción se envejeció con agitación a 95°C durante 16 horas. Después del envejecimiento, se descubrió que la mezcla de reacción contenía Si al 4,72%. Esta mezcla de reacción de aluminosilicato se identificó como Mezcla D, y se usó de nuevo en el ejemplo 9. Una porción de la mezcla D, de 47,01 g, se colocó en un vaso de precipitados equipado con un agitador. Por separado, se preparó una solución disolviendo 1,12 de TMACI (al 97%) en 1,87 g de agua desionizada. Mientras se agitaba la mezcla de reacción de aluminosilicato, se añadió la solución de TMACI y la mezcla resultante se homogeneizó originalmente durante 20 minutos. Después se colocó la mezcla de reacción en un autoclave con agitación Parr de 100 ml. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó desde temperatura ambiente hasta 150°C durante un periodo de 3 horas, antes de mantenerla a 150°C durante 24 horas. La mezcla de reacción se digirió a presiones autógenas. El producto de reacción sólido se aisló mediante centrifugado, se lavó con agua desionizada y se secó a 100°C.

El producto mostraba el patrón de difracción de UZM-5P. Las líneas de difracción de rayos X características para este material se muestran en la tabla 6 a continuación. Una mezcla de reacción de la misma formulación, pero digerida durante 72 horas en lugar de 24 horas, produjo UZM-5 bien cristalizado. La morfología de la UZM-5P era similar a placas con dimensiones por debajo del micrómetro según lo determinado por Microscopía Electrónica de Barrido. El análisis elemental mostraba que la proporción de Si/Al era de 6,0, N/Al = 1,00 y C/N = 6,07.

## ES 2 287 168 T3

TABLA 6

2-?	d(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
6,16	14,33	mf
7,62	11,60	m
10,26	8,61	f
16,23	5,46	m
19,06	4,65	m
22,86	3,89	mf
30,38	2,94	m
44,22	2,05	d

### Ejemplo 7

Se preparó una composición de UZM-5P similar a la descrita en el ejemplo 6 de la siguiente manera: se usaron 40 g de Mezcla C (véase el Ejemplo 5), como fuente de aluminio y de silicio y se colocaron en un vaso de precipitados equipado con un agitador de alta velocidad. Por separado, se disolvieron 0,92 g de TMACI (al 97%) en 40 g de agua desionizada. Esta solución se añadió a la Mezcla C con agitación vigorosa. Después de 20 minutos de agitación la mezcla de reacción se colocó en un autoclave forrado de teflón y se digirió a 150°C durante 4 días a presiones autógenas. Los productos sólidos se aislaron mediante centrifugado, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 95°C.

El producto mostraba un patrón de difracción de rayos X indicativo de UZM-5P. Las líneas de difracción de rayos X características para este material se dan en la tabla 7. El análisis elemental mostró que el material tenía Si/Al = 6,03, N/Al = 1,07, y C/N = 6,11. La Microscopía Electrónica de Barrido mostró que la mezcla estaba compuesta por agrupaciones de cristales similares a placas doblados que formaban rosetas de 400-800 nm de anchura.

TABLA 7

2-?	d(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
5,80	15,23	f
7,77	11,37	m
10,22	8,65	m
11,66	7,58	m
16,15	5,48	m
21,93	4,05	d
22,84	3,89	m
23,54	3,78	mf
30,00	2,98	d
33,02	2,71	d
44,04	2,05	d

## ES 2 287 168 T3

### Ejemplo 8

Se preparó una mezcla de reacción de aluminosilicato de la siguiente manera: se diluyeron 846,25 g de TEOH (al 35%) con 876,65 g de agua desionizada. Se añadieron 49,54 g de Al(O-secBu)<sub>3</sub> (al 95% o más), a la solución de hidróxido seguido de la adicción de 427,57 g de TEOS (al 98%), mientras se mantenía una agitación vigorosa. Después de dos horas de homogeneización, la mezcla de reacción se colocó en un matraz y se envejeció a 75°C con una agitación suave durante una noche. Después del envejecimiento, se colocó en el matraz una cabeza de destilación y parte de los productos de hidrólisis alcohólica se retiraron mediante destilación. Después de la retirada del disolvente, la mezcla de reacción contenía Si al 3,34%. Una porción de 1.200 g de esta mezcla de reacción de aluminosilicato se colocó en un vaso de precipitados equipado con un mezclador de alta velocidad. Por separado, se preparó una solución resolviendo 15 g de TMACI (al 97%) en 30 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción de aluminosilicato y se homogenizó adicionalmente durante media hora. Después se colocó la mezcla de reacción en un autoclave estático de 2 l de Parr equipado con un forro de teflón. La mezcla de reacción se digirió a 150°C durante 90 horas a presiones autógenas. El producto sólido se aisló mediante centrifugado, se lavó con agua desionizada y se secó a 95°C.

El producto tenía un patrón de difracción de rayos X coherente con el del material UZM-5P, lo más reseñable eran los picos a  $d = 8,68 \text{ \AA}$  y  $3,98 \text{ \AA}$ . El análisis elemental mostró que la proporción Si/Al era = 10,05, mientras que el área de superficie BET era de 601 m<sup>2</sup>/g y el volumen del microporo de 0,21 cc/g. La Microscopía Electrónica de Barrido mostraba que el material estaba compuesto por agrupamientos uniformes de cristales similares a placas en una formación de roseta, teniendo las rosetas un diámetro de 0,25 a 0,5  $\mu$ . Las líneas características en el patrón de rayos X de este material se dan en la Tabla 8 a continuación.

TABLA 8

2- $\theta$	d(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
7,58	11,65	m
10,18	8,68	m
16,36	5,41	m
28,84	3,89	m
23,60	3,77	mf

### Ejemplo 9

Se prepararon una serie de zeolitas de manera similar a la zeolita en el ejemplo 6. En un vaso de precipitados se colocaron 47,01 de la mezcla D (véase el Ejemplo 6) y a ésta se le añadieron con agitación una solución de 1,12 g TMACI (al 97%) en 1,87 g de agua desionizada. La mezcla resultante se homogeneizó durante 20 minutos y se transfirió después a un autoclave con agitación de 100 ml de Parr. Se prepararon cuatro mezclas de manera similar y las mezclas respectivas se calentaron a 150°C y se mantuvieron a 150°C durante 12 horas, 18 horas, 24 horas, 36 horas y 72 horas a presión autógena. Cada producto de reacción sólido se aisló mediante centrifugado, se lavó con agua desionizada y después se secó a 100°C.

Los patrones de difracción de rayos X de las 5 muestras se presentan en la Tabla 9. Los datos muestran que se observan líneas de difracción adicionales a medida que la cantidad de tiempo de digestión aumenta. Está claro que los picos en  $d \approx 8,6 \text{ \AA}$  y  $d \approx 3,9 \text{ \AA}$  (en negrita) son comunes para todos los materiales sintetizados, es decir estructuras.

Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, se propone la siguiente explicación. El UZM-5 puede catalogarse en una celda tetragonal con  $a = 12,4 \text{ \AA}$  y  $c = 28,6 \text{ \AA}$ . En base a una celda tetragonal los picos de 8,6 Å y 3,9 Å tienen índices de 110 y 310 respectivamente. Esto sugiere que el ordenamiento se produce en primer lugar en las dirección  $a$  y  $b$  y después en la dirección  $c$ . Parece que puede prepararse gran cantidad de estructuras deteniendo la reacción en diversos momentos hasta las 36 horas donde se alcanza la estructura de UZM-5. Deteniendo la síntesis en diversos momentos, pueden obtenerse zeolitas con un intervalo de área de superficie, acidez y propiedades de adsorción diferentes.

## ES 2 287 168 T3

TABLA 9

12 h UZM-5P		18 h UZM-5P		24 h UZM-5P		36 h UZM-5P		72 h UZM-5P	
d(Å)	% de I	d(Å)	% de I	d(Å)	% de I	d(Å)	% de I	d(Å)	% de I
		16,00	100	14,33	100	14,92	47	14,29	37
				11,27	19	11,38	28	11,33	33
<b>8,57</b>	<b>38</b>	<b>8,68</b>	<b>32</b>	<b>8,61</b>	<b>62</b>	<b>8,73</b>	<b>25</b>	<b>8,72</b>	<b>24</b>
						7,43	22	7,44	33
		5,40	9	5,53	39	5,62	60	5,66	61
								5,51	42
				4,65	17	4,66	17	4,68	22
								4,48	2
						4,33	2	4,35	5
						4,06	5	4,06	41
								3,96	49
<b>3,88</b>	<b>100</b>	<b>3,88</b>	<b>50</b>	<b>3,89</b>	<b>88</b>	<b>3,90</b>	<b>14</b>	<b>3,90</b>	<b>25</b>
				3,75	54	3,76	10	3,76	100
								3,55	6
						3,39	6	3,40	6
						3,28	8	3,29	12
		2,93	12	2,95	16	2,98	10	2,97	1
				2,84	8	2,85	15	2,85	17
						2,70	13	2,71	13
								2,60	7
		2,06	5	2,05	14	2,05	8	2,05	6

## Ejemplo 10

Se preparó una mezcla de reacción de aluminosilicato de la siguiente manera: se añadieron 116,09 g de Al(Osec-Bu)<sub>3</sub> (al 95% o más) a 1.983 g de TEOH (al 35%) y 1,86 g de agua desionizada con agitación vigorosa. Después se añadieron 698,88 de Ludox AS-40, con agitación continuada. Después de una hora de homogeneización, la mezcla de reacción de aluminosilicato se colocó en varios frascos de teflón y se envejeció a 95°C durante 3 días. Después del proceso de envejecimiento, el análisis elemental mostraba que la mezcla contenía Si al 5,01% y que tenía una proporción de Si/Al de 10,03. Esta mezcla de reacción se denomina Mezcla E. Una porción de esta mezcla de reacción de aluminosilicato de 40,0 g se colocó en un vaso de precipitados donde se agitó vigorosamente. Por separado, se disolvieron 0,78 g de TMACI (al 97%) en 15,0 g de agua desionizada. Esta solución se añadió a la mezcla de reacción de aluminosilicato en agitación gota a gota. Se permitió que la mezcla se homogeneizara durante una hora más. Después esta mezcla de reacción se colocó en un autoclave forrado de teflón y se digirió a 150°C durante 6 días a presiones autógenas. El producto sólido se aisló mediante centrifugado, se lavó con agua desionizada y se secó a 95°C.

El producto tenía un patrón de rayos X coherente con UZM-6. La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) mostraba que el material estaba compuesto por cristales similares a placas de 0,1-0,4  $\mu$  de anchura y de menos de 0,05

## ES 2 287 168 T3

$\mu$  de grosor. La proporción de Si/Al del producto UZM-6 era de 8,34 mediante análisis elemental. El área de superficie BET de la muestra era de 520 m<sup>2</sup>/g, con un volumen de microporo de 0,21 cc/g. Las líneas características en el patrón de difracción de rayos X se dan en la tabla 10.

TABLA 10

2- $\theta$	d(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
6,14	14,38	m
7,76	11,38	m
10,12	8,73	m
11,82	7,48	m
15,68	5,65	f
16,30	5,43	m
18,98	4,67	d
20,32	4,37	d
21,86	4,06	m
22,42	3,96	f
22,78	3,90	m
23,68	3,75	mf
25,24	3,53	d
26,28	3,39	d
26,88	3,31	m
27,34	3,26	m
29,64	3,01	m
30,08	2,97	d
31,44	2,84	d
33,20	2,70	d
44,14	2,05	d

### Ejemplo 11

Se preparó una mezcla de reacción de aluminosilicato de igual manera a la Mezcla E descrita en el ejemplo 10. Sin embargo, se determinó que la mezcla de reacción era ligeramente diferente mediante el análisis, con un contenido de Si del 4,79% en peso y una proporción de Si/Al de 9,59. Una porción de esta mezcla de reacción de aluminosilicato de 1.100 g, se colocó en un gran vaso de precipitados equipado con un agitador de alta velocidad. Por separado, se preparó una solución disolviendo 4,15 g de LiCl y 21,43 g de TMACI (al 97%) en 65 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción de aluminosilicato con agitación y se homogeneizó durante 1 hora. Después se transfirió la mezcla de reacción a un reactor Parr de 2 l. estático y se digirió a 150°C durante 3 días a presión autógena. El producto sólido se aisló mediante filtración, se lavó con agua desionizada y se secó a 95°C.

La difracción en polvo de rayos X en una muestra del producto mostraba que el patrón era coherente con el de UZM-6. La proporción de Si/Al era de 7,58. El área de superficie BET era de 512 m<sup>2</sup>/g, mientras que se descubrió que el volumen de microporo era de 0,18 cc/g. La MEB del producto calcinado mostraba que estaba compuesto por

## ES 2 287 168 T3

cristales de placa doblados, algunas veces apilados, hasta de 0,1-0,4  $\mu$  de anchura y de menos de 0,05  $\mu$  de grosor. Las líneas características en el patrón de difracción de rayos X se dan en la tabla 11.

TABLA 11

2-?	d(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
6,28	14,07	m
7,84	11,27	f
10,22	8,65	m
11,92	7,42	m
15,93	5,56	m
18,98	4,67	m
21,98	4,04	d
22,52	3,95	mf
22,92	3,88	m
23,76	3,74	mf
26,33	3,38	d
26,92	3,31	m
31,36	2,85	m
33,26	2,69	m
44,24	2,05	d

### Ejemplo 12

Se sabe que las zeolitas son capaces de diversos procesos de conversión de hidrocarburos y la mayor parte de su utilidad se encuentra a este respecto. Este ejemplo demuestra la capacidad de UZM-5, UZM-5P y UZM-6 para convertir heptano en diversos productos. Se ensayaron las muestras calcinadas de estos materiales y por motivos de comparación, una zeolita Y estabilizada con vapor (SSY), en un micro-reactor que funcionaba con presión atmosférica. La UZM-5 del ejemplo 5 y la UZME-6 del ejemplo 11 se sometieron a intercambio iónico con amonio después de la calcinación para retirar el álcali y obtener la forma ácida. El suministro era heptano, saturado a 0°C en un vehículo gaseoso de H<sub>2</sub>. La carga de catalizador era de 250 mg de partículas de tamiz de malla de 40-60. Las muestras se trataron previamente a 550°C durante 60 minutos en H<sub>2</sub>. El suministro se introdujo a un caudal constante de 125 cc/min. Los productos se hidrogenaron antes de llevarlos al cromatógrafo de gases. En este programa de temperatura variable, el chorro del producto se muestreó a las siguientes temperaturas/tiempos en el chorro: 25°C/0 h, 450°C/0,33 h, 500°C/1,10 h y 1,45 h, y 550°C/2,20 h y 2,55 h. Las selectividades de los productos principales para cada muestra se dan en la Tabla 12 para el último punto de los datos recogidos a 550°C. Los datos muestran que UZM-5 y UZM-P son comparables a SSY en cuanto a la capacidad para convertir heptano, mientras UZM-6 es claramente mucho más activo que el SSY en la conversión de heptano. El UZM-6 muestra mucha más conversión a productos aromáticos que los otros materiales.

## ES 2 287 168 T3

TABLA 12

Muestra	SSY	Ej. 1 UZM-5	Ej. 5 UZM-5	Ej. 8 UZM-5P	Ej. 11 UZM-6
Temperatura	550°C	550°C	550°C	550°C	550°C
Tiempo en el Chorro (h)	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55
Metano	0,58	1,35	1,67	0,44	3,27
Etano	3,21	3,90	5,33	1,78	10,22
Propano	17,14	17,15	22,98	8,69	30,88
Isobutano	9,9	5,12	7,04	4,61	14,23
n-Butano	8,61	8,40	10,25	5,13	11,35
Isopentano	1,72	1,16	1,43	1,37	1,52
n-Pentano	1,18	1,24	1,45	0,65	1,26
Benceno	0,19	0,12	0,29	0,17	1,66
Heptano	55,58	60,73	48,31	75,98	19,9
Tolueno	1,75	0,46	0,88	0,75	4,19

## Ejemplo 13

Otra característica distintiva de las zeolitas es la capacidad de adsorber moléculas en sus microporos. Dichas propiedades permiten que las zeolitas sean útiles en aplicaciones catalíticas adsorbentes, de separación y selectivas. Las mediciones de la adsorción se realizaron usando un aparato de adsorción gravimétrica de McBain-Bakr convencional. Las muestras se calcinaron a 560°C para retirar las plantillas orgánicas antes de que se introdujeran en los tubos. Después las muestras se activaron a 350°C durante una noche para retirar el agua adsorbida de los poros. Después las muestras se expusieron a un gas a varias presiones parciales específicas y la cantidad del gas adsorbido se expresa en términos del porcentaje de la muestra. Los datos en las tablas a continuación demuestran la capacidad de UZM5 Y UZM-5P par adsorber n-butano, isobutano, O<sub>2</sub> y SF<sub>6</sub>.

Adsorción de O<sub>2</sub> (T = -183°C)

P/P <sub>0</sub> (Presión parcial)	Ej. 1 UZM-5 % en peso de O <sub>2</sub>	Ej. 5 UZM-5 % en peso de O <sub>2</sub>	Ej. 8 UZM-5P % en peso de O <sub>2</sub>
0,13	24,8	26,1	17,4
0,39	28,3	28,7	25,4
0,92	37,1	34,2	39,2

ES 2 287 168 T3

Adsorción de n-butano T = 22°C			
P/P <sub>o</sub> (Presión parcial)	Ej. 1 UZM-5 % en peso de n- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Ej. 5 UZM-5 % en peso de n- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Ej. 8 UZM-5P % en peso de n- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
0,04	7,9	9,4	4,6
0,12	9,6	11,0	7,1
0,30	11,7	12,7	11,4

Adsorción de isobutano T = 22°C			
P/P <sub>o</sub> (Presión parcial)	Ej. 1 UZM-5 % en peso de i- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Ej. 5 UZM-5 % en peso de i- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Ej. 8 UZM-5P % en peso de i- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
0,04	1,7	1,5	3,1
0,12	2,6	2,0	5,7
0,30	4,1	2,8	9,3

Adsorción de SF <sub>6</sub> (T = 22°C)			
P/P <sub>o</sub> (Presión parcial)	Ej. 1 UZM-5 % en peso de SF <sub>6</sub>	Ej. 5 UZM-5 % en peso de SF <sub>6</sub>	Ej. 8 UZM-5P % en peso de-SF <sub>6</sub>
0,92	3,3	1,8	5,6

Ejemplo 14

Otro método para examinar las propiedades de adsorción es usar TGA o Análisis Térmico Gravimétrico. En dicho aparato, es fácil adquirir información de la adsorción a temperaturas elevadas, así como el suministro controlado de los gases de adsorción. Esto es especialmente conveniente para los adsorbatos más grandes y menos volátiles que se estudian y se manejan más fácilmente a temperaturas más elevadas. Los ensayos se realizaron sobre muestras calcinadas. Se colocaron aproximadamente 50 mg de muestra en el contenedor de muestras de TGA. Después se activó la muestra durante 2 horas a 500°C en un chorro de N<sub>2</sub> que fluía a 127 cc/min. Después del pretratamiento, la muestra se llevó a 120°C y se introdujo un suministro adicional compuesto por N<sub>2</sub> saturado con cis 1,2 dimetilciclohexano a 25°C, que fluía a 72 cc/min. Por tanto, el caudal total que pasaba por la muestra era de 200 cc/min. La adsorción del cis 1,2-dimetilciclohexano se controló después mediante TGA a 120°C durante 250 minutos adicionales. La adsorción del cis 1,2-dimetilciclohexano después de 5 y 250 minutos se da en términos de porcentaje en peso de la muestra en la tabla 14. La tabla muestra que UZM-6 capta el gran cis 1,2-dimetilciclohexano mucho más fácilmente que UZM-5.

TABLA 14

Adsorción de 1,2-dimetilciclohexano (DMC), T = 120°C		
	Ej. 1, UZM-5 % en peso de cis 1,2-DMC	Ej. 1, UZM-6 % en peso de cis 1,2-DMC
5 minutos	0,59	2,08
250 minutos	1,18	2,59

## Ejemplo 15

Se ensayó la actividad de alquilación de muestras de los ejemplos de 1 a 3 usando un ensayo de desproporción de etilbenceno. Los materiales se convirtieron en la forma potronada antes del ensayo. La UZM-6 del ejemplo 3 se calcinó al aire a 350°C durante 1,5 horas, 450°C durante 1,5 horas y 7 horas a 580°C y se sometió a intercambio iónico con cloruro de amonio, tres veces a 80°C durante 2 horas. La UZM-6 del ejemplo 2 se calcinó a 520°C durante 1 hora en N<sub>2</sub>, seguido de 19 horas al aire. La UZM-5 del ejemplo 1 se calcinó a 520°C durante 10 horas. Las muestras calcinadas se tamizaron con un tamiz de malla de 40-60 y se introdujeron (250 mg) en un tubo de cuarzo (11 mm d.i.) de un reactor dentro de un horno. La presión de salida en la entrada del reactor era la presión atmosférica. Las muestras se pretrataron a 250°C en un flujo de N<sub>2</sub>. La temperatura se rebajó hasta 150°C y después se introdujo el suministro. El suministro estaba compuesto por el flujo de N<sub>2</sub> que pasaba a través de un saturador de etilbenceno que se mantenía a 0°C, con el flujo de N<sub>2</sub> controlado a 150 cc/min. Aunque el flujo se mantenía constante, la muestra se exponía al suministro y los productos de reacción se examinaron a 150°C, 150°C, 125°C, 175°C, 200°C, 230°C y 175°C. Los efluentes del producto se analizan mediante una GC en línea para medir la actividad y selectividad. Los resultados de las recolecciones de producto la segunda 150°C y la 230°C se dan en la Tabla 15.

(Tabla pasa a página siguiente)

## ES 2 287 168 T3

TABLA 15

	UZM-5, Ej. 1		UZM-6, Ej. 2		UZM-6, Ej. 3		
5	Temperatura (°C)	150	230	150	230	150	230
10	Caudal (cc/min)	150	150	150	150	150	150
15	Metano/Etano	0,02	0	0,03	0,06	0	0,08
	C4	0	0	0,02	0,07	0,1	0,11
	Benceno	0,09	0,18	0,39	1,21	0,64	2,63
20	Etilciclohexano	0	0	0	0	0	0
	Touleno	0	0	0,04	0,04	0,04	0,05
25	Etilbenceno	99,72	99,46	98,69	96,02	97,86	91,97
	p-Xileno	0	0	0	0	0	0
	m-Xileno	0	0	0	0	0	0
30	o-Xileno	0	0	0	0	0	0
	1E4MBZ	0	0	0	0	0	0
35	1E3MBZ	0	0	0	0	0	0
	1E2MBZ	0	0	0	0	0	0
40	13DEBZ	0,09	0,22	0,41	1,63	0,76	3,24
	14DEBZ	0,08	0,13	0,4	0,82	0,55	1,6
	12DEBZ	0	0	0,03	0,15	0,05	0,28
45	14DIPBZ	0	0	0	0	0	0,02
	135TEBZ	0	0	0	0	0	0
	124TEBZ	0	0	0	0	0	0
50							
	EB CONV	0,28	0,54	1,31	3,98	2,14	8,03

## Ejemplo 16

Este ejemplo demuestra la capacidad de UZM-6 para catalizar la síntesis de etilbenceno a partir de benceno y etileno. La zeolita del ejemplo 3 se convirtió en el protón mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 15. Después la zeolita se unió con alúmina Plural SB en una formulación de zeolita al 70%, alúmina al 30% y se le dio forma de extrudatos de 0,55 mm (1/16") de diámetro. Después los extrudatos se calcinaron a 550°C durante 2 horas. El ensayo emplea un reactor de acero inoxidable de 22,23 mm (7/8") de diámetro que se carga con 40 cc de catalizador. El benceno y el etileno se mezclan en línea a una proporción de benceno/etileno de 3/1 y se precalientan antes de que entren en el reactor. La olefina se añadió a una velocidad de 0,45 h<sup>-1</sup> LHSV. El ensayo se realizó con un reciclado del efluente para controlar la olefina libre en la entrada del reactor. La reacción se realizó a 3,45 MPa (500 psi). Los datos de actividad y selectividad se recogieron a 200°C y 230°C. Las selectividades con respecto a productos alquilados se muestran en la tabla 16.

TABLA 16

<b>Síntesis de Etilbenceno con UZM-6</b>		
<b>Horas en el Chorro</b>	60	271
<b>Temperatura de entrada</b>	200°C	230°C
<b>Etilbenceno</b>	80,31	74,95
<b>Dietilbenceno</b>	16,26	19,95
<b>Trietilbenceno</b>	2,46	3,92
<b>Tetratilbenceno</b>	0,22	0,37
<b>Productos alquilados</b>	99,25	99,19

## Ejemplo 17

Se preparó una mezcla de reacción de aluminosilicato de idéntica manera a la Mezcla B descrita en el ejemplo 3. Sin embargo, se determinó que la mezcla de reacción era ligeramente diferente mediante análisis, con un contenido de Si del 4,79% en peso y una proporción de Si/Al de 9,59. Una porción de esta mezcla de reacción de aluminosilicato, 1.100 g se colocó en un gran vaso de precipitados equipado con un agitador de alta velocidad. Por separado, se preparó una solución disolviendo 4,4 g de LiCl y 21,43 g de TMACI (al 97%) en 65 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción de aluminosilicato con agitación y se homogeneizó durante 1 hora. La mezcla de reacción se transfirió después a un reactor Parr de 2 litros estático y se digirió a 150°C durante 3 días a presión autógena. El producto sólido se aisló mediante filtración, se lavó con agua desionizada y se secó a 95°C.

La difracción en polvo de rayos X de una muestra del producto mostraba que el patrón era coherente con el conocido para UZM-6. La proporción de Si/Al era de 7,58. El área de superficie BET era de 512 m<sup>2</sup>/g, aunque el volumen de microporo se descubrió que era de 0,18 cc/g. La MEB del producto calcinado mostraba que estaba compuesto de cristales de placa doblados, algunas veces apilados de hasta 0,1-0,4  $\mu$  de anchura y de menos de 0,05  $\mu$  de grosor. Las líneas características en el patrón de difracción de rayos X se dan en la Tabla 17.

TABLA 17

2-?	d(Å)	% de I/I <sub>0</sub>
6,28	14,07	m
7,84	11,27	f
10,22	8,65	m
11,92	7,42	m
15,93	5,56	m
18,98	4,67	m
21,98	4,04	d
22,52	3,95	mf
22,92	3,88	m
23,76	3,74	mf
26,33	3,38	d
26,92	3,31	m
31,36	2,85	m
33,26	2,69	m
44,24	2,05	d

## ES 2 287 168 T3

### Ejemplo 18

Se ensayó la isomerización de xileno de las zeolitas de los ejemplos 1 a 3 y 17. Los materiales se convirtieron en una forma ácida antes del ensayo. El material aislado a partir del procedimiento del ejemplo 1 se ensayó después de la calcinación a 550°C al aire durante 5 horas. Esta muestra se denominó UZM-5, Ej. 1. Una porción del mismo material se lavó con ácido (9 g de la muestra, 2 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (al 98%) en 60 g de agua desionizada, 90°C, 2 horas), se lavó con agua y se sometió a intercambio iónico con amonio (NH<sub>4</sub>Cl 1 N, 90°C, 1,5 horas) antes de la calcinación a 550°C durante 5 horas. Esta muestra se denominó UZM-5, Ej. 1-AW. El material del ejemplo 2 se calcinó a 550°C durante 5 horas, se sometió a intercambio iónico con amonio tres veces (NH<sub>4</sub>Cl 1 N, 75°C) y se calcinó a 550°C durante 2 horas. Esta muestra se denominó UZM-5, Ej. 2. La UZM-6 del ejemplo 3 se calcinó en N<sub>2</sub> durante 1 hora y 19 horas al aire a 520°C y se denominó UZM-6, Ej. 3. La UZM-6 del ejemplo 17 se obtenía en forma de protón mediante la calcinación a 350°C durante 1,5 horas, después 450°C durante 1,5 horas y 580°C durante 1 hora en N<sub>2</sub>, seguido de 6 horas de calcinación al aire. Después se intercambiaban 85 g de material calcinado en 2 litros de solución de NH<sub>4</sub>Cl al 10% a 80°C durante 2 horas, lo que se repetía tres veces. Finalmente la muestra se calcinaba durante 2 horas a 500°C. al aire. Esta muestra se denominaba UZM-6, Ej. 17. Para el ensayo del micro-reactor, las muestras se redujeron a un tamaño de tamiz de malla 40-60 y se activaron un horno de muflas en un flujo de aire a 550°C durante 2 horas. Las muestras tamizadas, 125 g se introdujeron en un reactor de cuarzo de 11 mm de d. i., situado en un horno. La salida del reactor estaba a presión atmosférica. Las muestras se precalentaron a 375°C en un flujo de H<sub>2</sub>. Después el flujo de H<sub>2</sub> se dirigió a través de un saturador, donde se saturaba con m-xileno u o-xileno a 0°C. El flujo de H<sub>2</sub> se controlaba a 50 cc/m. Después el horno se sometía por etapas a temperaturas de 375°C, 400°C, 425°C, 450°C, 475°C y 425°C. Los efluentes del producto a cada temperatura se dirigían hacia una GC en línea para obtener mediciones de actividad y selectividad. Los resultados de la isomerización de m-xileno y o-xileno se muestran en las Tablas 18A y 18B, respectivamente.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## ES 2 287 168 T3

TABLA 18A

*Datos de isomerización de m-Xileno*

Isomerización de m-xileno	UZM-5, Ej. 1			UZM-5, Ej. 1-AW		
	375	425	475	375	425	475
Temperatura (°C)	375	425	475	375	425	475
Caudal (cc/min)	50	50	50	50	50	50
Metano	0,05	0,21	0,23	0,17	0,22	0,21
Benceno	0,09	0,09	0,1	0,1	0,1	0,1
Tolueno	0,78	0,57	0,51	1,18	0,9	0,92
Etilbenceno	0	0	0	0	0	0
p-Xileno	20,69	24,27	24,36	24,12	24,14	23,97
m-Xileno	62,58	54,19	51,78	53,92	51,57	50,95
o-Xileno	15,06	20,45	22,77	19,25	22,15	22,93
135TMBZ	0,18	0	0	0,31	0,22	0,21
124TMBZ	0,5	0,22	0,24	0,83	0,6	0,6
123TMBZ	0,07	0	0	0,11	0,09	0,1
1235TTMBZ	0	0	0	0	0	0
1234TTMBZ	0	0	0	0	0	0
1245TTMBZ	0	0	0	0	0	0
Desconocidos Totales	0	0	0	0	0	0
Conversión de m-xileno	37,42	45,81	48,22	46,08	48,43	49,05

## ES 2 287 168 T3

TABLA 18A (continuación)

5	Isomerización de m-xileno	UZM-6, Ej. 3			UZM-6, Ej.17		
		375	425	475	375	425	475
10	Temperatura (°C)	375	425	475	375	425	475
	Caudal (cc/min)	50	50	50	50	50	50
	Metano	0,12	0,16	0,18	0,12	0,32	0,65
15	Benceno	0,12	0,1	0,12	0,14	0,12	0,22
	Tolueno	8,06	5,53	5,3	10,57	6,76	9,08
20	Etilbenceno	0	0	0	0	0	0
	p-Xileno	19,85	21,31	21,49	18,41	20,7	19,21
	m-Xileno	43,21	45,63	45,56	40,01	44,27	40,89
25	o-Xileno	18,09	19,89	20,55	16,81	19,33	18,51
	135TMBZ	2,56	1,75	1,55	3,35	2,01	2,51
30	124TMBZ	6,57	4,67	4,33	8,55	5,37	6,97
	123TMBZ	0,92	0,7	0,69	1,2	0,8	1,11
	1235TTMBZ	0,25	0,14	0,13	0,4	0,18	0,3
35	1234TTMBZ	0,06	0	0	0,09	0	0,08
	1245TTMBZ	0,2	0,11	0,1	0,32	0,13	0,22
40	Desconocidos totales	0	0	0	0	0	0,25
45	Conversión de m-xileno	56,69	54,37	54,44	59,99	45,73	59,11

TABLA 18B

*Datos de isomerización de o-Xileno*

50

55	Isomerización de o-xileno	UZM-5, Ej. 1 A-W			UZM-5, Ej. 2		
		375	425	475	375	425	475
	Temperatura (°C)	375	425	475	375	425	475
	Caudal (cc/min)	50	50	50	50	50	50
60							
	METANO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	ETANO	0,06	0,07	0,20	0,09	0,13	0,19

65

ES 2 287 168 T3

5	PROPANO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	ETILCICLOHEXANO	0,11	0,10	0,07	0,11	0,09	0,0
	BENCENO	0,13	0,13	0,13	0,15	0,15	0,16
	TOLUENO	0,12	0,13	0,22	0,29	0,34	0,50
10	ETILBENCENO	0,00	0,00	0,00	0,12	0,11	0,10
	p-XILENO	6,18	14,60	20,61	14,19	21,04	23,06
	m-XILENO	30,68	43,71	49,52	45,15	50,51	51,16
15	o-XILENO	62,55	41,06	29,00	39,52	27,19	24,09
	135-TM-BENCENO	0	0	0	0,10	0,12	0,17
	124-TM-BENCENO	0	0	0	0,28	0,31	0,47
20	123-TM-BENCENO	0,13	0,19	0,25	0,00	0,00	0,08
	1245-TETRAM-BENC	0	0	0	0,00	0,00	0,00
	1235-TETRAM-BENC	0	0	0	0,00	0,00	0,00
25	1234-TETRAM-BENC	0	0	0	0,00	0,00	0,00
30	Conversión de o-xileno	37,45	58,84	71,0	60,48	72,81	75,91

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Una zeolita cristalina microporosa que tiene un composición en forma sintetizada o en base a anhidra en términos de proporciones molares de los elementos de:



10

donde M es al menos un catión intercambiable seleccionado entre el grupo compuesto por metales alcalinos y alcalinotérreos, "m" es la proporción molar de M con respecto a (Al + E) y varía entre 0 y 1,2, R es un catión orgánico que contiene nitrógeno seleccionado entre el grupo compuesto por aminas protonadas, diaminas protonadas, alcanolaminas protonadas, iones de amonio cuaternario, iones de amonio dicuaternario, alcanolaminas cuaternizadas y mezclas de los mismos. "r" es la proporción molar de R con respecto a (Al + E) y tiene un valor de 0,25 a 3,0, E es al menos un elemento seleccionado entre el grupo compuesto por Ga, Fe, Cr, In y B, "x" es la fracción molar de E y varía entre 0 y 0,5, "n" es la valencia media en peso de M y tiene un valor de +1 a +2, "p" es la valencia media en peso de R y tiene un valor de +1 a +2, "y" es la proporción molar de Si con respecto a (Al + E) y varía entre 5 y 12 y "z" es la proporción molar de O con respecto a (Al + E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$Z = (m \cdot n + r \cdot p + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

25

la zeolita **caracterizada** porque tiene al menos dos picos de difracción de rayos X, uno a una separación-*d* de  $3,9 \pm 0,12 \text{ \AA}$  y uno a una separación-*d* de  $8,6 \pm 0,20 \text{ \AA}$ .

30

2. La zeolita de la reivindicación 1 **caracterizada** porque tiene un patrón de difracción en polvo de rayos X que contiene al menos las separaciones-*d* y las intensidades relativas de una de las Tablas A a C.

35

3. La zeolita de las reivindicaciones 1 ó 2, donde M es al menos un metal seleccionado entre el grupo compuesto por litio, cesio, sodio, potasio, estroncio, bario, calcio, magnesio y R es un catión de amonio cuaternario.

40

4. Un proceso para preparar la zeolita cristalina microporosa de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que comprende formar una mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de R, Al, Si y opcionalmente E y/o M y hacer reaccionar la mezcla de reacción en condiciones de reacción que incluyen una temperatura de 100°C a 275°C durante un período de 12 horas a 2 semanas, teniendo la mezcla de reacción una composición expresada en términos de proporciones molares de los óxidos de:



45

donde "a" tiene un valor de 0 a 2, "b" tiene un valor de 1,5 a 30, "c" tiene un valor de 0 a 0,5, "d" tiene un valor de 5 a 30 y "e" tiene un valor de 30 a 6.000.

50

5. El proceso de la reivindicación 4 donde la fuente de E se selecciona entre el grupo compuesto por boratos alcalinos, ácido bórico, oxihidróxido de galio precipitado, sulfato de galio, sulfato férrico, cloruro férrico, cloruro de cromo, nitrato de cromo, cloruro de indio y nitrato de indio.

55

6. El proceso de la reivindicación 4 donde la fuente de aluminio se selecciona entre el grupo compuesto por isopropóxido de aluminio, sec-butóxido de aluminio, alúmina precipitada,  $Al(OH)_3$ , metal de aluminio y sales de aluminio.

60

7. El proceso de la reivindicación 4 donde las condiciones de reacción incluyen una temperatura de 140°C a 160°C durante un período de 2 días a 5 días.

65

8. El uso de la zeolita cristalina microporosa de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en un proceso de conversión de hidrocarburos que comprende poner en contacto un chorro de hidrocarburo con la zeolita cristalina microporosa en condiciones de conversión de hidrocarburos para dar un producto convertido.

65

9. Un proceso para la isomerización de una mezcla de suministro no en equilibrio que comprende xilenos y etilbenceno, que comprende poner en contacto la mezcla de suministro en presencia de hidrógeno en una zona de isomerización con un compuesto catalizador que comprende una cantidad eficaz de al menos un componente de metal del

## ES 2 287 168 T3

grupo del platino y la zeolita de aluminosilicato cristalino de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en condiciones de isomerización para obtener un producto isomerizado que comprende una mayor proporción de p-xileno que en la mezcla de suministro.

5 10. El proceso de la reivindicación 9, en el que el componente de metal del grupo del platino está presente en una cantidad entre el 0,01 y el 5% en masa en una base elemental.

10 11. El proceso de la reivindicación 9, en el que se recupera ortoxileno de uno o de ambos del producto isomerizado y la mezcla de suministro recién preparada.

10 12. El proceso de la reivindicación 9, que comprende además la recuperación de paraxileno mediante adsorción selectiva a partir del producto isomerizado y una mezcla de suministro recién preparada.

15 13. El proceso de la reivindicación 9 en que las condiciones de isomerización incluyen una temperatura de 100°C a 500°C, una presión de 1 a 50 atmósferas y una velocidad espacial en líquido por horas de 0,5 a 10 h<sup>-1</sup>.

20 14. Un proceso para monoalquilar compuestos aromáticos que comprende hacer reaccionar en condiciones de alquilación una olefina con un compuesto aromático alquilable para proporcionar un compuesto alquilado en presencia de un catalizador que comprende la zeolita de aluminosilicato cristalina de cualquiera de las reivindicaciones 1-3.

15. El proceso de la reivindicación 14, en el que la ofelina contiene desde 2 hasta 20 átomos de carbono.

16. El proceso de reivindicación 14, en el que el proceso se realiza al menos en condiciones de fase líquida parcial.

25 17. Un proceso para preparar cumeno mediante la alquilación de benceno con propileno que comprende hacer reaccionar propileno con benceno a una temperatura entre 90°C y 200°C a una presión suficiente para mantener al menos una fase líquida parcial en presencia de un catalizador que comprende la zeolita de aluminosilicato cristalino de cualquiera de las reivindicaciones 1-3.

30 18. Un proceso de transalquilación que comprende hacer reaccionar en condiciones de reacción de transalquilación un compuesto aromático polialquilado con un compuesto aromático no alquilado, en el que al menos un grupo alquilo se transfiere desde el compuesto aromático polialquilado al compuesto aromático no alquilado en presencia de la zeolita cristalina microporosa de cualquiera de las reivindicaciones 1-3.

35

40

45

50

55

60

65