



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	471028	
(22) FECHA DE PRESENTACION	22 Junio-1.978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
809.510	23-6-77	E.U.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA EFECTUAR LA ETILACION DE UN MONOALQUIL BENCE NO"

(71) SOLICITANTE (ES)
MOBIL OIL CORPORATION (File: F-9494)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
150 East 42nd Street, Nueva York, N.Y. 10017, Estados Unidos de América.

(72) INVENTOR (ES)
Warren William Kaeding

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.118)

MOB/.

**POOR
QUALITY**

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la Invención

Esta invención se relaciona con un proceso para producir etil tolueno o dietilbenceno con una formación mínima de sub-productos indeseables utilizando un catalizador de zeolita de aluminosilicato cristalino especificada.

2. DESCRIPCION DE LA TECNICA PREVIA

La alquilación de hidrocarburos aromáticos utilizando catalizadores de aluminosilicato cristalino ha sido ya descripta. La patente norteamericana N° 2.904.697 otorgada a Mattox se refiere a la alquilación de hidrocarburos aromáticos con una olefina en presencia de un aluminosilicato metálico cristalino con aberturas de poro uniformes de aproximadamente 6 a 15 unidades Angstrom. La patente norteamericana N° 3.251.897 otorgada a Wise describe la alquilación de hidrocarburos aromáticos en presencia de zeolitas de aluminosilicato cristalino de tipo X o Y, específicamente aquel tipo de zeolitas en las cuales el catión es una tierra rara y/o hidrógeno. La patente norteamericana N° 3.751.504 de Keown y otros y la N° 3.751.506 otorgada a Burress describe la alquilación en fase vapor de hidrocarburos aromáticos con olefinas, por ejemplo benceno con etileno, en presencia de un catalizador de zeolita tipo ZSM-5.

Mientras que la técnica previa mencionada es considerada de interés en conexión con el tema de la presente in-

vención, hasta el momento, según lo conocido, no se ha divulgado el proceso de etilación de tolueno aquí descrito, en el cual la presencia de su-productos indeseables, incluyendo gases livianos como el metano, etano, propano, propileno y olefinas C_4 y parafinas C_4 y sustancias aromáticas indeseadas como el benceno, etilbenceno y xilenos es minimizada utilizando un catalizador de una zeolita de aluminosilicato cristalino con un índice de estrechamiento de 1 a 12 y una relación de sílice/alúmina de más de 500.

El etiltolueno y el dietilbenceno son sustancias químicas valiosas. También son sometidas a la deshidrogenación para producir viniltolueno y divinilbenceno, respectivamente. Es evidente que la presencia de cantidades sustanciales de gases livianos u otras sustancias aromáticas no deseadas en el producto de etiltolueno o dietilbenceno de interés, es altamente indeseable. Alguno de los sub-productos indeseados, particularmente aquellos de configuración aromática, han sido difíciles de separar del producto deseado sustituido con etilo. Por lo tanto, ha sido necesario eliminar estos sub-productos indeseados del producto de etiltolueno o dietilbenceno requerido por medio de técnicas de destilación costosas, especialmente en casos en los cuales este producto se requiere para la deshidrogenación subsiguiente.

Es evidente que la disponibilidad de etiltolueno o dietilbenceno en los cuales los sub-productos que interfieren

con ellos estén ausentes o al menos presentes en una cantidad mínima, haría innecesaria la costosa eliminación previa de dichos productos.

RESUMEN DE LA INVENCION

Según la presente invención, se ha descubierto un procedimiento para producir etiltolueno o dietilbenceno con cantidades mínimas de los sub-productos indeseados, eliminando así los costosos procedimientos de purificación necesarios hasta el momento y la pérdida de materiales iniciales en productos indeseados. Siguiendo las indicaciones de esta invención, pueden producirse etiltolueno y dietilbenceno con contenido de solamente trazas de otras sustancias aromáticas y sub-productos gaseosos livianos indeseados.

El procedimiento de la invención involucra la etilación de un mono alquil benceno, en el que el sustituyente alquilo contiene 1 ó 2 átomos de carbono, poniendo en contacto dicho mono alquil benceno con un agente etilante, bajo condiciones de conversión, en presencia de un catalizador que comprende una zeolita de aluminosilicato cristalino caracterizada por tener un índice de estreñimiento comprendido entre aproximadamente 1 y 12 y una relación sílice/alúmina mayor de aproximadamente 500. Se ha hallado que esta relación sílice/alúmina es un parámetro crítico para lograr la baja producción de sub-productos indeseados durante la reacción de etilación. Los catalizadores de aluminosilicato cristalino emplea

dos hasta ahora en la alquilación de sustancias aromáticas se han caracterizado por una relación molar sílice/alúmina de 300 o menos. Generalmente, esta relación no ha excedido aproximadamente 100. El uso de este tipo de catalizadores de zeolita de aluminosilicato cristalino ha conducido a la formación de cantidades considerables de los mencionados sub-productos indeseados, particularmente bajo condiciones de alta temperatura.

La etilación, de acuerdo con el procedimiento aquí descrito, se logra eficazmente a una temperatura comprendida entre aproximadamente 250 y aproximadamente 600°C, a una presión comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100 atmósferas, utilizando una velocidad espacial horaria en peso de alimentación (VEHP) comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100. La última VEHP está basada en el peso de la composición catalizadora, es decir, el peso total de catalizador activo y su ligante. La relación molar de alimentación de tolueno a agente etilante generalmente está comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10.

DESCRIPCION DE REALIZACIONES ESPECIFICAS

El agente etilante empleado para efectuar la etilación de tolueno o etilbenceno según la presente invención es generalmente etileno o una mezcla gaseosa con alto contenido de este reactivo. Esta última puede comprender corrientes de refinería u otras mezclas de productos gaseosos con alto con

tenido de etileno. Otros agentes etilantes apropiados incluyen el alcohol etílico y los haluros de etilo, por ejemplo el cloruro de etilo; el éter dietílico, el sulfuro dietílico y el etilmercaptan.

De acuerdo con la presente invención, los reactivos descriptos anteriormente se ponen en contacto, bajo condiciones de conversión, con un lecho que comprende un catalizador de forma particulada que contiene un aluminosilicato cristalino con un índice de constreñimiento dentro de los límites aproximados de 1 a 12 y una relación molar sílice/alúmina mayor que alrededor de 500 y tan alta como 2000.

Los catalizadores de zeolita utilizados aquí son miembros de una clase nueva de zeolitas que exhiben algunas propiedades inusuales. Las zeolitas inducen transformación profunda de hidrocarburos alifáticos en hidrocarburos aromáticos en rendimientos deseables comercialmente y generalmente son altamente eficaces en reacciones de conversión que involucren hidrocarburos aromáticos. Aunque tienen inusualmente bajos contenidos de alúmina, es decir, altas relaciones sílice a alúmina, son muy activas aún cuando la relación sílice alúmina excede de 30. La actividad es sorprendente ya que la actividad catalítica generalmente se atribuye a los átomos de aluminio de la estructura y a los cationes asociados con estos átomos de aluminio. Esto es especialmente sorprendente en este caso ya que la alta actividad fue observada aún con una

relación sílice/alúmina de 1600/1. Estas zeolitas retienen su cristalinidad durante largos períodos a pesar de la presencia de vapor a alta temperatura que induce la ruptura irreversible de la estructura de otras zeolitas, por ejemplo las del tipo X y A. Más aún, los depósitos carbonosos, cuando se forman, pueden extraerse por quemado a temperaturas más altas que las usuales para recuperar la actividad. En muchos medios, las zeolitas de esta clase exhiben una capacidad de formación de coque muy baja, lo que da lugar a tiempos muy largos en corriente entre regeneraciones por quemado. Una característica importante de la estructura cristalina de esta clase de zeolitas es que provee acceso constreñido al espacio libre intracristalino y egreso constreñido del mismo en virtud de que tiene una dimensión de poros mayor de aproximadamente 5 Angstroms y ventanas de poro de aproximadamente el tamaño que sería provisto por anillos de 10 miembros de átomos de oxígeno. Por supuesto, debe entenderse que estos anillos son los formados por la disposición regular de los tetrahedros que forman la estructura aniónica del aluminosilicato cristalino, estando los propios átomos de oxígeno ligados a los átomos de silicio o aluminio en los centros del tetrahedro. Brevemente, las zeolitas del tipo preferido útiles en esta invención poseen, en combinación: una relación molar sílice a alúmina de al menos aproximadamente 500 y una estructura que provee acceso constreñido al espacio libre cristali

no.

La relación sílice a alúmina referida puede determinarse por análisis convencional. Esta relación quiere representar lo más cercanamente posible, la relación en la estructura aniónica rígida del cristal de zeolita y excluir el aluminio contenido en el ligante, o que se halla en forma catiónica u otra forma, dentro de los canales. Aunque son útiles las zeolitas con una relación sílice a alúmina de por lo menos 500, se prefiere utilizar zeolitas con relaciones más altas, de por lo menos alrededor de 1000. Estas zeolitas, después de la activación, adquieren una capacidad de absorción intracristalina para hexano normal que es mayor que la capacidad para el agua, es decir exhiben propiedades "hidrofóbicas". Se cree que este carácter hidrofóbico es ventajoso en la presente invención.

Las zeolitas típicas útiles en esta invención absorben libremente hexano normal y tienen una dimensión de poros mayor que aproximadamente 5 Angstroms. Además, la estructura debe proveer acceso constreñido a moléculas más grandes. A veces es posible, en base a una estructura cristalina conocida, juzgar si dicho acceso constreñido existe. Por ejemplo, si las únicas ventanas de poro en un cristal están formadas por átomos de oxígeno de anillos de 8 miembros, entonces se excluye el acceso de moléculas de sección transversal más grande que el hexano normal, y la zeolita no es del tipo de-

seado. Se prefieren ventanas de anillos de 10 miembros, aunque, en algunos casos, el excesivo plegamiento o bloqueo de poros puede tornar ineficaces a estas zeolitas. Los anillos de 12 miembros no parecen ofrecer generalmente suficiente constreñimiento como para producir las conversiones ventajosas, aunque existen estructuras plegadas como la offretita TMA que es una zeolita eficaz conocida. También, pueden concebirse estructuras que, debido a bloqueo de poros u otra causa, pueden también ser operativas. En vez de tratar de juzgar si una zeolita posee o no el acceso constreñido necesario a partir de su estructura cristalina, puede efectuarse una determinación simple del "índice de constreñimiento" pasando continuamente una mezcla de igual peso de hexano normal y 3-metilpentano por una muestra pequeña, de aproximadamente un gramo o menos, de catalizador a presión atmosférica según el siguiente procedimiento. Una muestra de zeolita, en forma de pellets o extrudado, se muele a un tamaño de partículas aproximadamente como el de la arena gruesa y se coloca en un tubo de vidrio. Antes del ensayo, la zeolita se trata con una corriente de aire a 538°C (1000°F) durante al menos 15 minutos. La zeolita es luego lavada con helio y la temperatura ajustada entre 288°C y 510°C (550 y 950°F) para dar una conversión total de entre 10% y 60%. La mezcla de hidrocarburos se pasa a una velocidad espacial horaria de líquido igual a 1 (es decir, 1 volumen de hidrocarburo líquido por

volumen de zeolita por hora) sobre la zeolita con una dilución de helio para dar una relación molar de helio a hidrocarburo total de 4:1. Después de 20 minutos en corriente, se toma y se analiza una muestra del efluente, más convenientemente por cromatografía de gases, para determinar la fracción que permanece sin cambios para cada uno de los dos hidrocarburos.

El "índice de constreñimiento" se calcula como sigue:

$$\text{Índice de constreñimiento} = \frac{\log_{10} (\text{fracción de n-hexano remanente})}{\log_{10} (\text{fracción de 3-metilpenta no remanente})}$$

El índice de constreñimiento se aproxima a la relación de constantes de régimen de craqueo para los dos hidrocarburos. Las zeolitas apropiadas para la presente invención son aquellas con un índice de constreñimiento que oscila entre aproximadamente 1 y 12. Los valores del índice de constreñimiento (IC) para algunas zeolitas típicas son:

<u>SAC</u>	<u>I.C.</u>
ZSM-5	8,3
ZSM-11	8,7
ZSM-12	2
ZSM-38	2
ZSM-35	4,5
Offretita TMA	3,7
Beta	0,6
ZSM-4	0,5

<u>SAC</u>	<u>I.C.</u>
H-Zeolon	0,4
REY	0,4
Sílice-Alúmina amorfa	0,6
Erionita	38

Debe notarse que los valores anteriores de índice de constreñimiento caracterizan típicamente las zeolitas especificadas pero que estos son el resultado acumulativo de muchas variables utilizadas en su determinación y cálculo. Así, para una zeolita dada, con dependencia de la temperatura empleada dentro de la gama ya mencionada de 288°C a 510°C (550 a 950°F), con la conversión acompañante entre 10% y 60%, el índice de constreñimiento puede variar dentro de la gama aproximada de 1 a 12. Asimismo, otras variables, como el tamaño cristalino de la zeolita, la presencia de contaminantes posiblemente atrapados y ligantes íntimamente combinados con la zeolita, pueden afectar el índice de constreñimiento. Por lo tanto, los expertos en la técnica entenderán que el índice de constreñimiento, tal como se utiliza en esta invención, aunque aporta medios muy útiles para caracterizar las zeolitas de interés, es solamente aproximado, tomando en consideración la manera de su determinación, con la probabilidad, de que, en algunas instancias, se hayan acumulado valores extremos de variables. No obstante, en todos los casos, a una temperatura dentro de los límites especificados de 288°C a 510°C

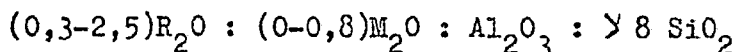
(550 a 950°F), el índice de constreñimiento, para cualquier zeolita dada de interés aquí, tendrá un valor comprendido entre 1 y 12 aproximadamente.

La clase de zeolitas aquí definida está ejemplificada por las zeolitas ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35, ZSM-38 y otros materiales similares. Se incorpora aquí como referencia la patente norteamericana N° 3.702.886 que describe y reivindica la zeolita ZSM-5.

La ZSM-11 se describe más particularmente en la patente norteamericana N° 3.709.979, cuyo completo contenido se incorpora como referencia.

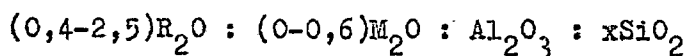
La ZSM-12 se describe más particularmente en la patente norteamericana N° 3.832.449, cuyo contenido se incorpora aquí para referencia.

La ZSM-38 puede identificarse, en términos de relaciones molares de óxidos y en el estado anhidro como:



donde R es un catión orgánico que contiene nitrógeno derivado de un compuesto de 2-(hidroxialquil)trialquilamonio y M es un catión metálico alcalino, y se caracteriza por una configuración de difracción de polvos por rayos X especificada.

En una forma sintetizada preferida, la zeolita tiene la fórmula, en términos de relaciones molares de óxidos y en el estado anhidro, como sigue:



donde R es un catión orgánico que contiene nitrógeno derivado de un compuesto de 2-(hidroxialquil)trialquilamonio, donde alquilo es metilo, etilo o una combinación de los mismos, M es un metal alcalino, especialmente sodio, y x es desde más de 8 hasta aproximadamente 50.

La zeolita sintética ZSM-38 posee una estructura cristalina distintiva definida, cuya modalidad de difracción de rayos X muestra sustancialmente las líneas significativas establecidas en la Tabla I. Se observa que esta configuración de difracción de rayos X (líneas significativas) es similar a la de la ferrierita natural constituyendo una notable excepción el hecho de que las configuraciones de ferrierita natural tienen una línea significativa a 11,33 Angstroms.

T A B L A I

<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>
9,8 ± 0,20	Fuerte
9,1 ± 0,19	Medio
8,0 ± 0,16	Débil
7,1 ± 0,14	Medio
6,7 ± 0,14	Medio
6,0 ± 0,12	Débil
4,37 ± 0,09	Débil
4,23 ± 0,09	Débil
4,01 ± 0,08	Muy fuerte
3,81 ± 0,08	Muy fuerte

T A B L A I

<u>d(Å)</u>	<u>I/I₀</u>
3,69 ± 0,07	Medio
3,57 ± 0,07	Muy fuerte
3,51 ± 0,07	Muy fuerte
3,34 ± 0,07	Medio
3,17 ± 0,06	Fuerte
3,08 ± 0,06	Medio
3,00 ± 0,06	Débil
2,92 ± 0,06	Medio
2,73 ± 0,06	Débil
2,66 ± 0,05	Débil
2,60 ± 0,05	Débil
2,49 ± 0,05	Débil

Otra característica de la zeolita ZSM-38 es su capacidad de absorción la cual hace que dicha zeolita tenga una mayor capacidad para el 2-metilpentano (con respecto a la absorción de n-hexano por la relación n-hexano/2-metil-pentano) al comparársela con una forma de hidrógeno de ferrierita natural que resulta de la calcinación de una forma intercambiada con amonio. La relación de absorción característica n-hexano/2-metilpentano para la ZSM-38 (después de la calcinación a 600°C) es menor que 10, mientras que la relación para la ferrierita natural es sustancialmente mayor que 10, por ejemplo, tan alta como 34 o más.

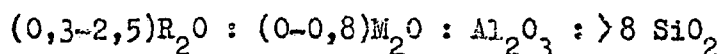
La zeolita ZSM-38 puede prepararse adecuadamente preparando una solución que contenga fuentes de un óxido de metal alcalino, preferentemente óxido de sodio, un óxido orgánico que contenga nitrógeno, un óxido de aluminio, un óxido de silicio y agua, y que tenga una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, que caiga dentro de los siguientes límites:

<u>R +</u>	<u>Amplia</u>	<u>Preferida</u>
R+ + M+	0,2-1,0	0,3-0,9
OH ⁻ /SiO ₂	0,05-0,5	0,07-0,49
H ₂ O/OH ⁻	41-500	100-250
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	8,8-200	12-60

donde R es un catión orgánico que contiene nitrógeno derivado de un compuesto de 2-(hidroxialquil)trialquilamonio y M es un ion de metal alcalino, y manteniendo la mezcla hasta que los cristales de la zeolita se formen. (La cantidad de OH⁻ se calcula solamente en base a las fuentes inorgánicas de alcali sin ninguna contribución de base orgánica). Luego, se separan los cristales del líquido y se recuperan. Las condiciones de reacción típicas consisten en calentar la mezcla de reacción anterior a una temperatura de desde aproximadamente 90°C hasta aproximadamente 400°C durante un lapso de tiempo de desde 6 horas a aproximadamente 100 días. Los límites de temperatura más preferidos son desde 150°C a aproximadamente 400°C siendo el tiempo a dicha temperatura entre aproximadamente 6 horas a aproximadamente 80 días.

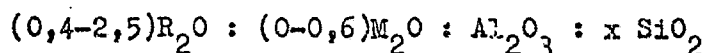
La digestión de las partículas de gel se lleva a cabo hasta que se forman los cristales. El producto sólido se separa del medio de reacción, enfriando el total a temperatura ambiente, filtrando y lavando con agua. El producto cristalino es secado luego, por ejemplo a 110°C (230°F) durante desde aproximadamente 8 a 24 horas.

La ZSM-35 puede identificarse, en términos de relaciones molares de óxidos y en el estado anhídrico, como sigue:



donde R es un catión orgánico que contiene nitrógeno derivado de etilendiamina o pirrolidina y M es un catión metálico alcalino, y se caracteriza por una configuración de difracción de polvos de rayos X especificada.

En una forma sintetizada preferida, la zeolita tiene la siguiente fórmula, en términos de relaciones molares de óxidos y en el estado anhídrico:



donde R es un catión orgánico que contiene nitrógeno derivado de etilendiamina o pirrolidina, M es un metal alcalino, especialmente sodio, y x es desde más de 8 a aproximadamente 50.

La zeolita sintética ZSM-35 posee una estructura cristalina distintiva definida cuya configuración de difracción de rayos X muestra sustancialmente las líneas significativas que se indican en la Tabla II. Se observa que esta configura

ción de difracción de rayos X (con respecto a las líneas significativas) es similar a la de la ferrierita natural siendo una excepción notable el hecho de que las configuraciones de difracción de la ferrierita natural exhiben una línea significativa a 11,33 Angstroms. La minuciosa examinación de algunas muestras individuales de ZSM-35 puede mostrar una línea muy débil a 11,3-11,5 Angstroms. No obstante, se determina que esta línea muy débil, no es una línea significativa para ZSM-35.

T A B L A II

<u>d</u> ^o <u>(A)</u>	<u>I/I_o</u>
9,6 ± 0,2-	Muy fuerte - Muy, muy fuerte
7,10 ± 0,15	Medio
6,98 ± 0,14	Medio
6,64 ± 0,14	Medio
5,78 ± 0,12	Débil
5,68 ± 0,12	Débil
4,97 ± 0,10	Débil
4,58 ± 0,09	Débil
3,99 ± 0,08	Fuerte
3,94 ± 0,08	Medianamente fuerte
3,85 ± 0,08	Medio
3,78 ± 0,08	Fuerte
3,74 ± 0,08	Débil

T A B L A II

<u>d</u> (Å)	<u>I/I₀</u>
3,66 ± 0,07	Medio
3,54 ± 0,07	Muy fuerte
3,48 ± 0,07	Muy fuerte
3,39 ± 0,07	Débil
3,32 ± 0,07	Medianamente débil
3,14 ± 0,06	Medianamente débil
2,90 ± 0,06	Débil
2,85 ± 0,06	Débil
2,71 ± 0,05	Débil
2,65 ± 0,05	Débil
2,62 ± 0,05	Débil
2,58 ± 0,05	Débil
2,54 ± 0,05	Débil
2,48 ± 0,05	Débil

Una característica adicional de la zeolita ZSM-35 es su capacidad de absorción que hace que dicha zeolita tenga una capacidad aumentada para 2-metilpentano (con respecto a la absorción de n-hexano por la relación n-hexano/2-metilpentano) al compararse con la forma de hidrógeno de la ferrierita natural que resulta de la calcinación de una forma intercambiada con amonio. La relación de absorción característica n-hexano/2-metilpentano para la ZSM-35 (después de la calcinación a 600°C) es menor que 10, mientras que la relación pa

para la ferrierita natural es sustancialmente mayor que 10, por ejemplo, tan alta como 34 o más.

La zeolita ZSM-35 puede prepararse apropiadamente preparando una solución con fuentes de un óxido de metal alcalino, preferiblemente óxido de sodio, un óxido orgánico con contenido de nitrógeno, un óxido de aluminio, un óxido de silicio y agua, con una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, dentro de los límites siguientes:

<u>R+</u>	<u>Amplio</u>	<u>Preferida</u>
R+ + M+	0,2-1,0	0,3-0,9
OH ⁻ /SiO ₂ ⁻	0,05-0,5	0,07-0,49
H ₂ O/OH ⁻	41-500	100-250
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	8,8-200	12-60

donde R es un catión orgánico que contiene nitrógeno derivado de pirrolidina o etilendiamina y M es un ion de metal alcalino, y manteniendo la mezcla hasta que se forman los cristales de la zeolita. (La cantidad de OH⁻ se calcula solamente a partir de la fuentes inorgánicas de alcali sin ninguna contribución de base orgánica). Luego, los cristales se separan del líquido y se recuperan. Las condiciones de reacción típicas consisten en el calentamiento de la mezcla de reacción anterior a una temperatura de desde aproximadamente 90°C a aproximadamente 400°C durante un lapso de tiempo de entre aproximadamente 6 horas a aproximadamente 100 días. Los límites de temperatura más preferidos son entre aproximadamente

150°C a aproximadamente 400°C siendo el tiempo a esta temperatura desde aproximadamente 6 horas a aproximadamente 80 días.

La digestión de las partículas de gel se lleva a cabo hasta que se forman los cristales. El producto sólido se separa del medio de reacción, enfriando el total a temperatura ambiente, filtrando y lavando en agua. El producto cristalino se seca, por ejemplo a 110°C (230°F), durante aproximadamente 8 a 24 horas.

Las zeolitas específicas descriptas, cuando se preparan en presencia de cationes orgánicos, son catalíticamente inactivas, posiblemente a causa de que el espacio libre intracristalino está ocupado por cationes orgánicos de la solución en formación. Pueden activarse calentando en una atmósfera inerte a 538°C (1000°F) durante una hora, por ejemplo, y luego efectuando intercambio básico con sales de amonio seguido por calcinación a 538°C (1000°F) en aire. La presencia de cationes orgánicos en la solución en formación puede no ser absolutamente esencial para la formación de este tipo de zeolita; no obstante, la presencia de estos cationes no parece favorecer la formación de este tipo especial de zeolita. Más generalmente, es deseable activar este tipo de catalizador por intercambio básico con sales de amonio seguido por calcinación en aire a aproximadamente 538°C (1000°F) durante desde aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 24 horas.

Algunas veces, las zeolitas naturales pueden convertirse en este tipo de catalizador de zeolita por medio de diversos procesos de activación y otros tratamientos como el intercambio básico, vaporización, extracción de alúmina y calcinación, en combinaciones. Los minerales naturales que pueden tratarse de este modo incluyen la ferrierita, brewsterita, stilbita, dachiardita, epistilbita, heulandita y clinoptilolita. Los aluminosilicatos cristalinos preferidos son ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-38 y ZSM-35, prefiriéndose particularmente la zeolita ZSM-5.

En un aspecto preferido de la presente invención, las zeolitas seleccionadas son aquellas que tienen una densidad de estructura cristalina, en la forma de hidrógeno seco, de sustancialmente no menos de aproximadamente 1,6 gramos por centímetro cúbico. Se ha hallado que las zeolitas que satisfacen estos tres criterios son las más deseables porque tienen a maximizar la producción de productos de hidrocarburos en la gama de ebullición de gasolina. Por lo tanto, las zeolitas preferidas para la presente invención, son aquellas que tienen un índice de constreñimiento según se ha definido, de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, una relación de sílice a alúmina de al menos aproximadamente 500 y una densidad cristalina seca de no menos de aproximadamente 1,6 gramos por centímetro cúbico. La densidad seca para estructuras conocidas puede calcularse a partir del número de átomos de silicio más

átomos de aluminio por 1000 Angstroms cúbicos, como se da, por ejemplo, en la página 19 del artículo sobre Estructura Zeolítica de W. M. Meier. Este trabajo, cuyo contenido se in corpora aquí como referencia, está incluido en los "Proceedings of the Conference on Molecular Sieves, (Transacciones de la Conferencia sobre Tamices Moleculares) Londres, Abril 1967" publicados por la Society of Chemical Industry (Sociedad de Industria Química) Londres, 1968. Cuando la estructura cristalina es desconocida, la densidad de estructura cristalina puede determinarse por medio de técnicas picnométricas clásicas. Por ejemplo, puede determinarse sumergiendo la forma de hidrógeno seca de la zeolita en un solvente orgánico el cual no es absorbido por el cristal. Es posible que la actividad y estabilidad inusuales de esta clase de zeolitas es tén asociadas con su alta densidad de estructura aniónica cristalina la cual es de no menos de aproximadamente 1,6 gramos por centímetro cúbico. Por supuesto, esta alta densidad, debe asociarse con una cantidad relativamente pequeña de espacio libre entre cristales, la cual podría esperarse que resultara en estructuras más estables. No obstante, este espacio libre es importante como el lugar de la actividad catalítica.

Las densidades de estructura de algunas zeolitas típicas son:

<u>Zeolita</u>	<u>Volumen de hugco</u>	<u>Densidad de es- tructura</u>
Ferrierita	0,28 cc/cc	1,76 g/cc
Mordenita	0,28	1,7
ZSM-5, -11	0,29	1,79
Dachiardita	0,32	1,72
L	0,32	1,61
Clinoptilolita	0,34	1,71
Laumontita	0,34	1,77
ZSM-4 (Omega)	0,38	1,65
Heulandita	0,39	1,69
P	0,41	1,57
Offretita	0,40	1,55
Levynita	0,40	1,54
Erionita	0,35	1,51
Gmelinita	0,44	1,46
Chabazita	0,47	1,45
A	0,5	1,3
Y	0,48	1,27

Cuando se sintetiza en la forma de metal alcalino, la zeolita se convierte convenientemente a la forma de hidrógeno, generalmente por formación intermedia de la forma de amonio como resultado del intercambio de iones de amonio y calcinación de la forma de amonio para dar la forma de hidrógeno. Además de la forma hidrogenada, pueden utilizarse otras formas de la zeolita en las cuales el metal alcalino original

haya sido reducido a menos de aproximadamente 1,5 por ciento en peso. Así, el metal alcalino original de la zeolita puede reemplazarse por intercambio iónico con otros iones adecuados de los Grupos IB a VIII de la Tabla Periódica, incluyendo, a modo de ejemplo, níquel, cobre, cinc, paladio, calcio o metales de tierras raras.

Al poner en práctica el proceso de conversión deseado, puede ser deseable incorporar la zeolita de aluminosilicato cristalino descrita en otro material resistente a la temperatura y a otras condiciones empleadas en el proceso. Estos materiales de matriz incluyen sustancias sintéticas o naturales, así como materiales inorgánicos como arcilla, sílice y/o óxidos metálicos. Estos últimos pueden estar en la forma natural o en la forma de precipitados gelatinosos o gels que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. Las arcillas naturales que pueden combinarse con la zeolita incluyen las pertenecientes a las familias de la montmorillonita y el caolín, que incluyen a las sub-bentonitas y los caolines conocidos comúnmente como arcillas Dixie, McNamee-Georgia y Florida, y otras en las cuales el constituyente mineral principal es la halloysita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Estas arcillas pueden utilizarse en su estado primario, tal como se las extrae de la mina, o sometidas inicialmente a calcinación, tratamiento ácido o modificación química.

Además de los materiales anteriores, las zeolitas de la presente invención pueden estar compuestas por un material de matriz porosa, como la alúmina, sílice-alúmina, sílice magnesia, sílice-zirconia, sílice-toria, sílice-berilia, sílice-titania, así como por composiciones terciarias, como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-zirconia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-zirconia. La matriz puede estar en la forma de un cogel. Las proporciones relativas del componente de zeolita y la matriz de gel de óxido orgánico puede variar ampliamente oscilando el contenido de zeolita entre aproximadamente 1 hasta aproximadamente 99 por ciento en peso, y más usualmente entre 5 a aproximadamente 80 por ciento en peso del compuesto.

Las zeolitas empleadas en esta invención, también pueden mezclarse o diluirse físicamente con un sólido en forma de partículas de naturaleza catalítica apropiada o sustancialmente libres de actividad catalítica. Un ejemplo típico de estos últimos son las astillas de cuarzo de baja área superficial.

El proceso de conversión descrito aquí puede llevarse a cabo con una operación en tandas, continua o semi-continua, utilizando un sistema catalizador de lecho fijo o móvil. El catalizador después de ser utilizado en un reactor de lecho móvil es conducido a una zona de regeneración donde es quemado el coque del catalizador en una atmósfera que contiene

oxígeno, por ejemplo aire, a una temperatura elevada, después de lo cual el catalizador es reciclado a la zona de conversión para su contacto posterior con el material de carga. En un reactor de lecho fijo, la regeneración se lleva a cabo de un modo convencional, en el que se usa un gas inerte con una pequeña cantidad de oxígeno (0,5-2%) para quemar el coque de una manera controlada de modo de limitar la temperatura a un máximo de aproximadamente 500-550°C.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar el procedimiento de la invención sin limitarlo:

EJEMPLO 1

La zeolita ZSM-5 caracterizada por una alta relación molar sílice/alúmina se preparó del siguiente modo:

I - Preparación de sustancias orgánicas pre-reaccionadas.

Se cargaron los siguientes materiales en una autoclave de 114 L (30 galones); 16.524 gramos de metiletil cetona, 10.008 gramos de tri-n-propilamina y 8.604 gramos de n-propil bromuro. El contenido se mezcló con agitación suave durante 15 minutos. La agitación se detuvo y se cargaron en la autoclave 56 kg (123 libras) de agua. La autoclave se selló y se calentó a 104°C (200°F) y se mantuvo a 104°C (220°F) durante 15 horas. Después de este período de reacción, se elevó la temperatura a 320°F y se lavaron las sustancias orgánicas sin reaccionar. Se extrajo la fase acuosa que contenía las sustan

cias orgánicas pre-reaccionadas, y contenía 1,44% en peso de nitrógeno.

II - Síntesis de zeolita

a) Preparación de la solución

Solución de silicato

41,22 kg (90,9 libras) de silicato de sodio marca "Q".

23,85 kg (52,6 libras) H₂O

118 g Daxad 27 (sal de sodio de ácido alquil sulfónico bencencide sustituido polimerizado combinado con un agente de suspensión).

Solución Ácida

4138 g H₂SO₄

1840 g NaCl

50,7 g de sustancias orgánicas prerreaccionadas

6,67 kg (14,7 libras) H₂O

Sólidos adicionales

5890 g NaCl

Líquido adicional

1180 g H₂O

b) Procedimiento

La solución de silicato y la solución ácida se mezclaron en una tobera de mezclado para formar un gel que fue descargado dentro de una autoclave de 114 kg (30 galones) a la

cual se habían agregado previamente 1180 gramos de agua. El gel fue batido por agitación y se agregaron 5890 gramos de NaCl y se mezcló minuciosamente. La autoclave se selló y se calentó a aproximadamente 104°C (220°F) con agitación a 90 rpm y se mantuvo durante 54,3 horas hasta que se completó la cristalización. El contenido de la autoclave se enfrió y se descargó. El producto cristalizado fue analizado por difracción de rayos X y se halló que era 100% en peso zeolita ZSM-5. El análisis químico del producto cristalino minuciosamente lavado fue:

	<u>% en peso</u>	<u>Relación molar</u>
Al ₂ O ₃	0,10	1,0
SiO ₂	98,3	1670
Na	1,6	-
Na ₂ O	-	35,5
N	0,75	63,9
C	8,98	892

EJEMPLO 2

Una zeolita ZSM-5 con una relación sílice/alúmina de aproximadamente 70 se preparó como sigue:

850 kg (1874 libras) de tri-n-propilamina se mezclaron con 730 kg (1610 libras) de n-propil bromuro, 1406 kg (3100 libras) de metil etil cetona y 4746 l (1254 galones) de agua des-ionizada. La mezcla se hizo reaccionar a 99°C-103°C (210-218°F), a 5 rpm. durante 14 horas en una autoclave equi

pada con agitación de alta tensión de corte. La fase acuosa resultante se designó Solución A.

Se mezclaron 2218 l (586 galones) de agua des-ionizada con suficiente cantidad de silicato de sodio marca "Q" para dar una solución con un peso específico de 1.222. Se agregaron a la solución 11 kg (24 libras) de Daxad 27. La solución resultante se denominó solución B.

138 kg (305 libras) de sulfato de aluminio de calidad comercial (17,2% Al_2O_3) se disolvieron en 1654 l (437 galones) de agua des-ionizada. A esta solución se agregaron 332 kg (733 libras) de ácido sulfúrico (93,2% en peso H_2SO_4), 171 kg (377 libras) de NaCl de calidad comercial y 868 kg (1915 libras) de la Solución A. La solución resultante se denominó solución C.

Se agregaron 76 l (20 galones) de agua des-ionizada a una autoclave equipada con agitación de alta tensión de corte. Las Soluciones B y C se mezclaron simultáneamente en una tobera y se rociaron dentro de la autoclave. Se agregaron a la autoclave 544 kg (1200 libras) de NaCl de calidad comercial. El gel resultante se mezcló en la autoclave a 90 rpm y a temperatura ambiente durante 4 horas. El gel se hizo reaccionar luego a 97-108°C (206-226°F) a 90 rpm durante cuarente horas y a 160°C (320°F) y 90 rpm durante 3 horas. El producto sólido se analizó por difracción de rayos X y se descubrió que era zeolita ZSM-5. El producto sólido se lavó por decantación

con agua des-ionizada y 3500 ppm de Primafloc C-7 (bisulfato de poliamonio) hasta que el contenido de sodio del producto fue menos de 1%. El producto sólido se filtró en un filtro de tambor rotatorio. La masa resultante retenida por el filtro se secó a 154°C (310°F).

El análisis químico del producto secado fue:

	<u>% en peso</u>	<u>Relación molar</u>
Al ₂ O ₃	2,39	1,0
SiO ₂	97,0	68,9
Na	0,96	-
Na ₂ O	-	0,89
N	0,85	2,59
C	7,98	28,4

1,40-1,81 kg (3-4 libras) del producto secado se calcinaron en N₂ durante 3 horas a 538°C (1000°F).

1329 gramos del producto calcinado se mezclaron con 6645 cc de solución de 1 N NH₄NO₃ durante 1 hora a temperatura ambiente. La mezcla se filtró en vacío. Se repitió el procedimiento de intercambio iónico y el producto de filtro final se secó a 121°C (250°F). El contenido de sodio del producto final fue menos que 0,05% en peso.

EJEMPLOS 3-6

Utilizando los catalizadores de los ejemplos 1 y 2, se alquiló tolueno con etilbenceno. Los ensayos se efectuaron a presión atmosférica durante períodos de aproximadamente 20 horas. Los catalizadores se diluyeron con 3 volúmenes de asti

llas de cuarzo de baja área superficial. Se tomaron análisis de las muestras durante la primera y la última hora de cada ensayo según lo indican los límites de la tabla siguiente. Las condiciones y resultados de reacción obtenidos se indican en la Tabla III que sigue.

(Continúa TABLA III)

T A B L A III

A. Catalizador del Ejemplo 1 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1600/1$)

Ej.	Temp. °C	VEHP Tol. C ₂ H ₄	CONVERSION, %		% Para en Etil Tolueno	SELECTIVIDAD A LOS PRODUCTOS, % en peso				Otras sus- tancias a- romáticas.	
			Tolueno	C ₂ H ₄		Meta Etil Tolueno	Orto Etil Tolueno	Gases* Livianos.			
3	350	3,5 0,24	17,1-12	70-54	31-33	30,1-32,2	64,7-64,5	1,9-1,3	0,2		3,1-1,9
4	400	3,5 0,24	20,4-17,4	86-78	29-30	28,3-29,9	66,6-66,7	4,2-3,1	0,4-0,1		0,5-0,2

B. Catalizador del Ejemplo 2 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70/1$)

Ej.	Temp. °C	VEHP Tol. C ₂ H ₄	CONVERSION, %		% Para en Etil Tolueno	SELECTIVIDAD A LOS PRODUCTOS, % en peso				Otras sus- tancias a- romáticas.	
			Tolueno	C ₂ H ₄		Meta Etil Tolueno	Orto Etil Tolueno	Gases* Livianos.			
5	350	6,9 0,3	20,4-19,4	93-96	27	23,8-24,1	53,9-55,1	11,1-9,9	0,6-1,4		10,6-9,5
6	400	6,9 0,5	19,6-19,7	91-98	27	19,8-21,9	43,1-48,3	10,4-11,2	4,4-2,1		22,3-16,5

* Los gases livianos están compuestos por metano, etano, propano, propileno, parafinas C₄ y Olefinas C₄

** Las otras sustancias aromáticas incluyen benceno, etilbenceno, xilenos y dietilbenceno.

En base a los datos comparativos anteriores se verá que el uso del catalizador de zeolita ZSM-5 con alta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, tipificado por el catalizador del ejemplo 1, efectuó una reducción muy sustancial en la formación de subproductos indeseados.

En la Tabla IV que sigue se indica una comparación de la selectividad a productos de reacción laterales.

(Continúa Tabla IV)

T A B L A IV

Temp. °C	GAS LIVIANO, Selectividad		OTRAS SUSTANCIAS AROMATICAS, Selectividad		
	SiO_2 <u>70</u> Al_2O_3 <u>1</u>	<u>1600</u> <u>1</u>	<u>70</u> <u>1</u>	<u>1600</u> <u>1</u>	
				Reducción	
350°	0,6-1,4	0,2	10,6- 9,5	3,1-1,9	3- 5 veces
400°	4,4-2,1	0,4-0,1	22,3-16,5	0,5-0,2	45-83 veces

Es evidente que, a una temperatura de reacción de 350°C, se observaron reducciones de 3-7 veces en sub-productos indeseados utilizando el catalizador de zeolita de alta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y que a 400°C se observaron reducciones sustancialmente más altas de sub-productos, del orden de 11-21 veces para la formación de gas liviano y del orden de 45-83 veces para la producción de otras sustancias aromáticas.

EJEMPLOS 7-9

De una manera similar a la descripta en los Ejemplos 3-6 y utilizando los catalizadores de los ejemplos 1 y 2, se efectuó la alquilación de etilbenceno con etileno. Las condiciones de reacción y resultados analíticos se resumen en la Tabla V que sigue a continuación .

(Continúa TABLA V)

T A B L A V

A. Catalizador del Ejemplo 1 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1600/1$)

Ej.	Temp. °C	Tiempo de ensayo.	CONVERSION, %			SELECTIVIDAD A LOS PRODUCTOS, % en peso			
			VEHP Etil-ben ceno. C_2H_4	Etil Benceno	C_2H_4	% Para en Dietil Benceno	Dietil Benceno	Gases livia nos.	Otras sus- tancias a- romáticas.
7	350	22	7,2 0,55	15,5-5,6 (a)	27-10	36,9-51,1	86,1-82,0	0,4-0,8	13,5-17,2

B. Catalizador del Ejemplo 2 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70/1$)

Ej.	Temp. °C	Tiempo de ensayo.	CONVERSION, %			SELECTIVIDAD A LOS PRODUCTOS, % en peso			
			VEHP Etil-ben ceno. C_2H_4	Etil Benceno	C_2H_4	% Para en Dietil Benceno	Dietil Benceno	Gases livia nos.	Otras sus- tancias a- romáticas.
8	350	24	7,1 0,47	53,3-54,2 (a)	68-65	28,9-29,2	53,8-52,7	5,8-6,1	40,4-41,2
9	250	20	7,2 0,48	20,3-4,5 (a)	86-3,4	35,5-51,7	77,5-71,9	4,6-2,7	17,9-25,4

(a) Los límites muestran los resultados para la primera y última hora del ensayo en el lapso de tiempo indicado.

En base a los datos anteriores, se puede ver que la selectividad al producto de dietilbenceno deseado fue sustancialmente mayor utilizando el catalizador de relación sílice/alúmina más alta y la formación de gases de sub-producto y otros compuestos aromáticos fue relativamente baja.

El catalizador de relación sílice/alúmina más baja (70/1) fue mucho más activo según lo indica la alta conversión de etilbenceno a 350°C. Además, aún cuando la temperatura fue disminuida a 250°C para reducir la conversión, se produjeron cantidades relativamente grandes de sub-productos en comparación a las obtenidas utilizando el catalizador de relación sílice/alúmina más alta.

(Continúan las reivindicaciones).

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para efectuar la etilación de un monoalquil benceno en el que el sustituyente alquilo contiene 1 ó 2 átomos de carbono para dar una mezcla de isómeros de etil tolueno o dietilbenceno con una formación mínima de subproductos indeseables, caracterizado porque comprende las etapas de poner en contacto dicho mono alquil benceno con un agente etilante, bajo condiciones de conversión que incluye una temperatura comprendida entre aproximadamente 250°C y aproximadamente 600°C, una presión comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100 atmósferas, utilizando una velocidad espacial horaria en peso de alimentación comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1000, y una relación molar de alimentación de tolueno/agente etilante comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10, en presencia de un catalizador que comprende una zeolita de aluminosilicato cristalino que tiene un índice de constreñimiento dentro de la gama aproximada de 1 a 12 y una relación sílice a alúmina mayor que aproximadamente 500.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho mono alquil benceno es to

lueno.

3^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho mono alquil benceno es etilbenceno.

5 4^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho agente etilante es etileno, alcohol etílico, haluro etílico, éter dietílico, etil mercaptano o sulfuro dietílico.

10 5^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho agente etilante es etileno.

15 6^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha zeolita de aluminosilicato cristalino es mezclada con un diluyente o un ligante para la misma.

20 7^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha zeolita de aluminosilicato cristalino está caracterizada por una relación sílice a alúmina mayor que aproximadamente 500 pero que no excede aproximadamente 2000.

25 8^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha zeolita de aluminosilicato cristalino está caracterizada por una relación sílice a alúmina mayor que aproximadamente 1000 pero que no excede aproximadamente 2000.

9^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha zeolita de aluminosilicato cristalino es ZSM-5.

5 / 10^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9^a, caracterizado porque dicha zeolita ZSM-5 es mezclada con un diluyente o un ligante para la misma.

11^a.- Un procedimiento para efectuar la etilación de un monoalquil benceno.

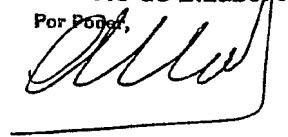
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 30. MAR 1979

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.

20 

20

25