

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

05 FEB. 1979

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

11	10	19	ES	21	22
NÚMERO		471949			
FECHA DE PRESENTACION		21-7-78			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	820.051		29-7-77		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	63	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			COFC		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ETILACION DE MONO ALQUIL BENCENOS"

71	SOLICITANTE (S)
	MOBIL OIL CORPORATION File: P-9514

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

72	INVENTOR (ES)
	Warren William Kaeding

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 69.169)

1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la Invención

5

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la etilación de tolueno o etilbenceno utilizando un catalizador de zeolita de aluminosilicato cristalino especificado en presencia de hidrógeno bajo condiciones tales que se retarda el envejecimiento del catalizador.

Descripción de la Técnica Anterior

10

15

20

25

La alquilación de hidrocarburos aromáticos utilizando catalizadores de aluminosilicato cristalino ya se ha descrito. 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 del tipo X o Y, específicamente aquellas zeolitas en las que 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 de Burress describen 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.

Aunque la técnica previa mencionada se considera

1 de interés con respecto al tema de la presente invención,
no ha sido descripto hasta ahora el procedimiento de etila-
ción de la presente invención, el cual es llevado a cabo en
presencia de hidrógeno, bajo condiciones específicas, utili-
5 zando un catalizador de zeolita de aluminosilicato, teniendo
dicha zeolita una relación sílice/alúmina de al menos aproxi-
madamente 12 y un índice de constreñimiento de 1 a 12, y ha-
biendo dicho catalizador sufrido modificaciones previas para
alterar su actividad y características de absorción.

10 El etiltolueno y el dietilbenceno son sustancias
químicas valiosas. El etiltolueno puede deshidrogenarse para
producir viniltolueno. Este último se usa en gran medida en
poliésteres reforzados con fibras en los cuales la baja vola-
tilidad del viniltolueno y la contracción reducida del pro-
15 ducto final lo hacen superior, en comparación, al uso corres-
pondiente del estireno. El viniltolueno también se utiliza en
gran medida en pinturas alquídicas donde tiene la ventaja so-
bre el estireno de tener puntos de inflamación más altos y
mejor tenacidad de película. Los copolímeros de viniltolueno
20 con butadieno y con alfa-metilestireno se usan en adhesivos,
pinturas de señalización de tránsito, tintas y fusiones ca-
lientes, donde las ventajas principales son el rápido tiempo
de secado o curado.

25 Hasta ahora se ha reconocido que es altamente in-
deseable la presencia de cantidades sustanciales de los orto

1 isómeros en la carga sometida a deshidrogenación ya que tien
de a producir el cerramiento de anillos con formación de los
indenos e indanos correspondientes lo cual afecta adersamen-
te las propiedades del polímero resultante. Los indenos e in-
5 danos así formados son difíciles de separar de los productos
aromáticos vinílicos deseados. Por lo tanto ha sido necesario
hasta ahora extraer los orto isómeros de los materiales de car-
ga de etiltolueno y dietilbenceno por medio de técnicas de
destilación costosas antes de su deshidrogenación.

10 Es evidente que la disponibilidad de etiltolueno o
dietilbenceno en los cuales el orto isómero está inicialmente
ausente o presente sólo en trazas obviaría la necesidad de la
costosa eliminación previa de este isómero. No obstante hasta
ahora estos productos no han estado disponibles.

15 Un problema que prevalece al efectuar la etilación
de tolueno o etilbenceno en presencia del catalizador de alu-
minosilicato cristalino especificado es el envejecimiento in-
deseado del catalizador durante la etilación, requiriendo su
frecuente regeneración para mantener la actividad necesaria.
20 En las reacciones de alquilación llevadas a cabo con un reac-
tivo olefínico en presencia de hidrógeno, ocurre una reduc-
ción indeseada para producir la parafina correspondiente. Con
etileno, por ejemplo, se forman cantidades sustanciales de
etano bajo varias condiciones y con varios catalizadores. Co-
25 mo resulta evidente, esto representa una pérdida y degrada-

1 ción de un reactivo costoso.

RESUMEN DE LA INVENCION

Según la presente invención, se ha descubierto un
procedimiento para etilar tolueno o etilbenceno bajo condicio
5 nes definidas particularmente en presencia de hidrógeno y un
catalizador de aluminosilicato cristalino especificado. Se
ha establecido que bajo condiciones específicas, en presencia
de hidrógeno y con el catalizador de aluminosilicato cristali
no empleado, poco etileno o ninguno se hidrogenó para formar
10 etano. Además se ha hallado que al efectuar la reacción de e-
tilación deseada en presencia de hidrógeno, se reduce sustan-
cialmente el envejecimiento del catalizador en comparación a
la reacción llevada a cabo en ausencia de hidrógeno.

En una realización adicional, se provee un proce-
15 dimiento para producir etiltolueno o dietilbenceno virtualmen-
te libres de su orto isómero indeseable eliminando así el has-
ta ahora necesario y costoso procedimiento de purificación.
Siguiendo las indicaciones de esta invención, pueden producir
se para-etiltolueno o para-dietilbenceno selectivamente como
20 el único isómero, o como el isómero principal, mezclados con
una cantidad menor del meta-isómero junto con trazas del orto
isómero o ausencia total del mismo. El procedimiento de la in-
vención involucra la etilación de tolueno o etilbenceno ponien-
do en contacto los mismos con etileno bajo condiciones espe-
25 cíficas de temperatura, presión y concentración de hidrógeno

1 en presencia de un catalizador con una actividad de craqueo
de hexano controlada, un tiempo de difusión mínimo para orto-
xileno y una capacidad mínima de absorción de xileno. Más par-
5 ticularmente, la zeolita utilizada en la presente invención
está caracterizada por una actividad en términos de valor alfa
de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5000, una capaci-
dad de absorción de xileno mayor que 1 gramo/100 gramos de
zeolita y un tiempo de absorción de orto xileno, para el 30%
10 de dicha capacidad, de más de 10 minutos, cuando la capacidad
y el tiempo de absorción se miden a 120°C y a una presión de
xileno de 4,5 + 0,8 mm de mercurio.

En una realización preferida, el presente procedi-
miento comprende la etilación de tolueno o etilbenceno para
15 dar etiltolueno o dietilbenceno en los cuales la proporción
del para isómero excede sustancialmente la concentración de
equilibrio normal y preferentemente excede el 50 por ciento en
peso del producto total de etiltolueno o dietilbenceno en pre-
sencia del catalizador específico.

La etilación se logra efectivamente a una tempera-
20 tura de entre aproximadamente 350 y 500°C a una presión mayor
que la atmosférica pero menor que 28 kg/cm² (400 p.s.i.g.)
y preferentemente entre aproximadamente 3,50 (50) y aproxima-
damente 25 kg/cm² (350 p.s.i.g.), en presencia de hidrógeno,
empleando una relación molar de hidrógeno a etileno en la ga-
25 ma aproximada de 0,5 a 10 y preferentemente en la gama aproxi

1 mada de 1 a 5 utilizando una velocidad espacial horaria en
peso de carga (VEHP) comprendida entre aproximadamente 3 y
aproximadamente 100. Se comprenderá que la presión especifi
5 cada se refiere a la presión total de mono alquil benceno, e
tileno e hidrógeno. La VEHP específica está basada en el pe
so de la composición catalizadora, es decir, el peso total
de catalizador activo y su ligante. La relación de carga mo
lar de mono alquil benceno/etileno está generalmente entre
aproximadamente 1 y aproximadamente 10.

10 DESCRIPCION DE REALIZACIONES ESPECIFICAS

El compuesto aromático sometido a etilación según
la presente invención es un benceno sustituido con mono alqui
lo en el cual el sustituyente alquilo es metilo o etilo, es
15 decir, tolueno o etilbenceno. El agente de etilación empleado
es etileno o una mezcla gaseosa con alto contenido de este
reactivo.

De acuerdo con la presente invención, los reacti-
vos mencionados, junto con hidrógeno, son puestos en contacto
bajo condiciones de conversión críticas con un catalizador de
20 aluminosilicato cristalino especificado. Las condiciones de
reacción empleadas incluyen una temperatura entre aproximadamen
te 350 y aproximadamente 550°C y una presión mayor que la at-
mosférica pero menor que 28 kg/cm² (400 p.s.i.g.) y preferen-
temente entre aproximadamente 3,50 (50) y aproximadamente
25 kg/cm² (350 p.s.i.g.) y aún más particularmente entre 7 y

1 21 kg/cm² (100 y 300 p.s.i.g.). Se ha hallado que la reduc-
ción sustancial en el envejecimiento del catalizador lograda
con el proceso de la presente invención no se puede lograr a
presión atmosférica. Por otra parte, a una presión de aproxi-
5 madamente 28 kg/cm² (400 p.s.i.g.) o más, se encuentra en un
grado sustancial una indeseada hidrogenación del reactivo de
etileno a etano. Por consiguiente, es esencial que el proce-
dimiento de etilación aquí descrito tenga lugar en presencia
de hidrógeno bajo condiciones de presión mayores que la atmog-
10 férica pero menores que 28 kg/cm² (400 p.s.i.g.).

El catalizador de aluminosilicato cristalino em-
pleado en la presente invención está caracterizado por: (1)
una actividad en términos de valor alfa de entre aproximada-
mente 2 y aproximadamente 5000, (2) una capacidad de absor-
15 ción de xileno mayor de 1 gramo/100 gramos de zeolita, y (3)
un tiempo de absorción de orto xileno del 30% de dicha capa-
cidad de más de 10 minutos, cuando la capacidad de absorción
y el tiempo de absorción se miden a 120°C y a una presión de
xileno de 4,5 + 0,8 mm de mercurio.

20 El valor alfa refleja la actividad relativa del
catalizador con respecto a un catalizador de craqueo de síli-
ce-alúmina de alta actividad. Para determinar el valor alfa,
como se utiliza aquí, la conversión de n-hexano se determina
a aproximadamente 538°C (1000°F). La conversión es variada
25 por medio de la variación de la velocidad espacial de modo

1 que se obtenga un nivel de conversión del 10 al 60 por ciento
de n-hexano y se convierta en un régimen constante por volu-
men unitario de zeolita y se compare con el del catalizador
de sílice-alúmina el cual está normalizado en una actividad
5 de referencia de 538°C (1000°F). La actividad catalítica de
los catalizadores se expresa como un múltiplo de este stan-
dard, es decir, el standard sílice-alúmina. El catalizador
de referencia de sílice-alúmina contiene aproximadamente 10
por ciento en peso de Al_2O_3 y un resto de SiO_2 . Este método de
10 determinar alfa, modificado como se describió anteriormente,
se describe más detalladamente en el Journal of Catalysis, Vol
VI, páginas 278-287, 1966.

Las mediciones de regímenes y capacidades de absor-
ción de hidrocarburos se llevan a cabo en forma conveniente
15 graviméticamente en un balance térmico. En particular, se ha
hallado que se requiere una capacidad de absorción de equili-
brio de xileno (que puede ser para, meta, orto o una de sus
mezclas, preferentemente para-xileno ya que este isómero lle-
ga al equilibrio dentro del tiempo más corto) de al menos 1
20 gramo por 100 gramos de zeolita medida a 120°C y a una pre-
sión de xileno de 4,5 + 0,8 mm de mercurio y un tiempo de ab-
sorción de xileno para el 30 por ciento de dicha capacidad, de
más de 10 minutos (en las mismas condiciones de temperatura
y presión) para lograr la producción selectiva deseada de
25 para y meta dietiltoluenos.

1 Se ha hallado que las zeolitas que exhiben la se-
lectividad deseada demandan un tiempo muy largo para absorber
o-xileno en una cantidad del 30% de la capacidad de absorción
de xileno total de hasta mil minutos o más. Para estos materia-
5 les lo más conveniente es determinar el tiempo de absorción
para una extensión de absorción inferior, como el 5, 10 ó 20%
de la capacidad, y estimar el tiempo de absorción del 30% a-
plicando los siguientes factores F de multiplicación, según
se ilustra para la absorción del 5%:

10

$$t_{0,3} = F \cdot t_{0,05}$$

Porcentaje de capacidad de absorción

Factor (F) pa-
ra estimar el
30% del tiem-
po de absor-
ción.

15

5

36

10

9

20

2,2

20

Los catalizadores de zeolita utilizados en la pre-
sente invención son miembros de una nueva clase de zeolitas
que exhiben algunas propiedades inusuales. Las zeolitas indu-
cen transformaciones profundas de hidrocarburos alifáticos
en hidrocarburos aromáticos en rendimientos comercialmente de-
seables y son efectivas generalmente en reacciones de conver-
sión que involucran hidrocarburos aromáticos. Aunque tienen
25 contenido de alúmina inusualmente bajo, es decir altas rela-

1 ciones sílice a alúmina, estas zeolitas son muy activas aún
cuando la relación sílice a alúmina excede de 30. La activi-
dad es sorprendente ya que la actividad catalítica general-
mente se atribuye a los átomos de aluminio de la estructura
5 y a los cationes asociados con estos átomos de aluminio. Es-
tas zeolitas mantienen su cristalinidad durante largos perío-
dos a pesar de la presencia de vapor a alta temperatura el
cual induce a la ruptura irreversible de la estructura de o-
tras zeolitas, por ejemplo las del tipo X y A. Más aún, los
10 depósitos carbonosos, cuando se forman, pueden extraerse por
quemado a temperaturas más altas que las usuales para recupe-
rar la actividad. En muchos medios las zeolitas de esta cla-
se exhiben una capacidad muy baja de formación de coque, lo
cual permite tiempos muy prolongados en corriente entre rege-
neraciones por quemado.

15 Una característica importante de la estructura
cristalina de esta clase de zeolitas es que provee acceso cons-
treñido al espacio libre intracristalino y egreso constreñido
desde el mismo en virtud de que tienen una dimensión de poros
20 mayor que aproximadamente 5 Angstroms y ventanas de poro de
aproximadamente un tamaño equivalente al que sería provisto
por anillos de 10 miembros de átomos de oxígeno. Por cierto
debe entenderse que estos anillos son aquellos formados por
la disposición regular de los tetrahedros que forman la es-
25 tructura aniónica del aluminosilicato cristalino, estando los

1 propios átomos de oxígeno ligados a los átomos de silicio o
 aluminio en los centros de los tetrahedros. Brevemente, las
 zeolitas del tipo preferido en esta invención poseen, en com
5 binación: una relación molar de sílice a alúmina de al menos
 aproximadamente 12; y una estructura que provee acceso constreñido al espacio libre cristalino.

 La relación sílice a alúmina referida puede deter
 minarse por análisis convencional. Esta relación quiere re-
 presentar, lo más cercanamente posible, la relación en la es
10 tructura aniónica rígida del cristal de zeolita y excluir el
 aluminio contenido en el ligante o en forma catiónica u otra
 forma dentro de los canales. Aunque las zeolitas con una re-
 lación sílice a alúmina de al menos 12 son útiles, se prefie
15 re utilizar zeolitas con relaciones más altas de al menos
 aproximadamente 30. Estas zeolitas, después de la activación,
 adquieren una capacidad de absorción intracristalina para
 hexano normal que es mayor que la experimentada para el agua,
 es decir, exhiben propiedades hidrofóbicas. Se cree que este
 carácter hidrofóbico es ventajoso en la presente invención.

20 Las zeolitas del tipo útil para esta invención ab
 sorben libremente hexano normal y tienen una dimensión de po-
 ro mayor que aproximadamente 5 Angstroms. Además, la estructu
 ra debe proveer acceso constreñido a moléculas más grandes.
 A veces es posible juzgar, a partir de una estructura crista
25 lina conocida, si este acceso constreñido existe. Por ejemplo,

1 si las únicas ventanas de poro en un cristal están formadas
por anillos de 8 miembros de átomos de oxígeno, entonces se
excluye la posibilidad del acceso por parte de moléculas de
sección transversal más grande que la del hexano normal y por
5 lo tanto la zeolita no es del tipo deseado. Se prefieren ven-
tananas de anillos de 10 miembros, aunque, en algunos casos, el
excesivo plegamiento o bloqueo de poros puede tornar inefec-
tivas a estas zeolitas. Los anillos de 12 miembros no parecen
generalmente ofrecer suficiente constreñimiento para producir
10 las conversiones ventajosas, aunque existen estructuras ple-
gadas como la offretita TMA, la cual es una zeolita efectiva
conocida. También pueden concebirse estructuras que puedan
ser operativas debido a bloqueo de poros u otras causas.

 En vez de tratar de juzgar si una zeolita posee o
15 no el acceso constreñido necesario a partir de la estructura
cristalina, puede efectuarse una determinación simple del "ín-
dice de constreñimiento" haciendo pasar continuamente una mez-
cla de pesos iguales de hexano normal y 3-metilpentano por
una muestra pequeña, aproximadamente de 1 gramo o menos, de
20 catalizador a presión atmosférica de acuerdo con el siguiente
procedimiento. Una muestra de zeolita, en la forma de pellets
o extrudado, se muele hasta lograr partículas de aproxima-
damente el tamaño de la arena gruesa y se coloca en un tubo de
vidrio. Antes del ensayo, la zeolita se trata con una corrien-
25 te de aire a 538°C (1000°F) durante al menos 15 minutos. La

1 zeolita se lava luego con helio y la temperatura se ajusta
entre 288°C y 510°C (550°F y 950°F) para dar una conversión
total entre 10% y 60%. La mezcla de hidrocarburos se pasa a
5 una velocidad espacial horaria líquida de 1 (es decir 1 volu-
men de hidrocarburo líquido por volumen de zeolita por hora)
sobre la zeolita con una dilución de helio para dar una rela-
ción molar de helio a hidrocarburo total de 4:1. Después de
20 minutos en corriente, se toma una muestra del efluente y
se analiza, más convenientemente por cromatografía de gases,
10 para determinar la fracción que permanece sin cambios para ca-
da uno de los dos hidrocarburos.

El "índice de constreñimiento" se calcula como
sigue:

$$15 \text{ Índice de constreñimiento} = \frac{\log_{10} (\text{fracción de n-hexano rema-})}{\log_{10} (\text{fracción de 3-metilpentano})} \frac{\text{nente)}}{\text{remanente)}}$$

El índice de constreñimiento se aproxima a la rela-
ción de las constantes de régimen de craqueo para los dos hi-
drocarburos. Las zeolitas apropiadas para la presente inven-
ción son aquellas que tienen un índice de constreñimiento en
20 la gama aproximada de 1 a 12. Los valores de índice de cons-
treñimiento en la gama aproximada de 1 a 12. Los valores de
índice de constreñimiento (IC) para algunas zeolitas típicas
son:

	<u>ASC</u>	<u>I.C.</u>
25	ZSM-5	8,3

	<u>ASC</u>	<u>I.C.</u>
1	ZSM-11	8,7
	ZSM-12	2
	ZSM-38	2
5	ZSM-35	4,5
	Offretita TMA	3,7
	Beta	0,6
	ZSM-4	0,5
	H-Zeolon	0,4
10	REY	0,4
	Sílice-Alúmina amorfa	0,6
	Erionita	38

15 Debe notarse que los valores anteriores de índice de constreñimiento caracterizan las zeolitas especificadas pero que estos son el resultado acumulativo de diversas variables utilizadas en su determinación y cálculo. Así, para una zeolita dada, con dependencia de la temperatura empleada dentro de la gama antes 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 indicada de 1 a 12. Asimismo, otras variables tales como el tamaño cristalino de la zeolita, la presencia de contaminantes posiblemente atrapados y ligantes combinados íntimamente con la zeolita pueden afectar el índice de constreñimiento. Por consiguiente, los expertos en la técnica entenderán

20

25

1 que el índice de constreñimiento, como se lo utiliza aquí,
mientras que aporta medios altamente útiles para caracteri-
zar las zeolitas de interés, es aproximado, tomando en consi-
deración la manera de su determinación, con probabilidad en
5 algunos casos de que se acumulen extremos de variables. No
obstante, en todos los casos, a una temperatura dentro de la
gama especificada anteriormente de 288°C a 510°C (550 a 950°F),
el índice de constreñimiento tendrá, para cada zeolita dada
de interés en la presente invención, un valor dentro de la
10 gama aproximada de 1 a 12.

La clase de zeolitas definida aquí está ejemplifi-
cada por la ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35, ZSM-38, y otros ma-
teriales similares. La patente norteamericana N° 3.702.886
que describe y reivindica la ZSM-5 se incorpora aquí como re-
15 ferencia.

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

Las zeolitas específicas descritas, cuando se pre-
20 paran en presencia de cationes orgánicos, son catalíticamente
inactivas, posiblemente debido a que el espacio libre intra-
cristalino está ocupado por cationes orgánicos provenientes
de la solución en formación. Pueden activarse calentando a
una atmósfera inerte a 538°C (1000°F) durante una hora, por
25 ejemplo, continuando con intercambio básico con sales de am-

1 nio seguido por calcinación a 538°C (1000°F) en aire. La pre
 sencia de cationes orgánicos en la solución en formación pue
 de no ser absolutamente esencial para la formación de este ti
 po de zeolita; no obstante, la presencia de estos cationes pa
5 rece favorecer la formación de este tipo especial de zeolita.
 Más generalmente, es deseable activar este tipo de cataliza-
 dor por intercambio básico con sales de amonio seguido por
 calcinación en aire a aproximadamente 538°C (1000°F) durante
 un tiempo comprendido entre aproximadamente 15 minutos y
10 aproximadamente 24 horas.

 Las zeolitas naturales pueden convertirse a veces
 en este tipo de catalizador de zeolita por diversos procedi-
 mientos de activación y otros tratamientos tales como inter-
 cambio básico, vaporización, extracción de alúmina y calcina
15 ción, en combinaciones. Los minerales naturales que pueden
 tratarse de este modo incluyen la ferrierita, brewsterita,
 stilbita, dachiardita, epistilbita, heulandita, y clinoptilo
 lita. Los aluminosilicatos cristalinos preferidos son ZSM-5,
 ZSM-11, ZSM-12, ZSM-38, ZSM-35, prefiriéndose particularmente
20 el ZSM-5.

 En un aspecto preferido de esta invención, las zeo
 litas se seleccionan entre aquellas que tienen una densidad
 de estructura cristalina, en la forma de oxígeno seco, de no
 sustancialmente por debajo de aproximadamente 1,6 gramos por
25 centímetro cúbico. Se ha hallado que las zeolitas que satis-

1 facen estos tres criterios son las más deseadas debido a que
 tienden a maximizar la producción de productos de hidrocarburo
 en la gama de ebullición de gasolina. Por lo tanto, las
 zeolitas preferidas de esta invención son aquellas que tienen
5 un índice de constreñimiento, según lo definido anteriormente,
 de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, una relación de
 sílice a alúmina de al menos aproximadamente 12 y una densi-
 dad cristalina seca no inferior a aproximadamente 1,6 gramos
 por centímetro cúbico. La densidad seca para estructuras cono-
10 cidas puede calcularse a partir del número de átomos de sili-
 cio más aluminio por 1000 Angstroms cúbicos, como se estable-
 ce, por ejemplo, en la página 19 del artículo sobre Estructu-
 ra Zeolítica de W. M. Meier. Este trabajo, cuyo contenido com-
 pleto se incorpora aquí como referencia, se incluye en las
15 "Transacciones de la Conferencia sobre Tamices Moleculares",
 Londres, Abril 1967, publicadas por la Sociedad de Industria
 Química, Londres, 1968. Cuando la estructura cristalina es
 desconocida, la densidad de estructura cristalina puede deter-
 minarse sumergiendo la forma de hidrógeno seco de la zeolita
20 en un solvente orgánico que no sea absorbido por el cristal.
 Es posible que la actividad y estabilidad inusuales de esta
 clase de zeolitas estén asociadas con su alta densidad de es-
 trutura aniónica cristalina de no menos que aproximadamente
 1,6 gramos por centímetro cúbico. Por cierto, esta alta den-
25 sidad debe asociarse con una cantidad relativamente pequeña

1 de espacio libre dentro del cristal, la cual puede esperarse que resulte en estructuras más estables. No obstante, este espacio libre es importante como el lugar de la actividad catalítica.

5 Las densidades de estructura cristalina de algunas zeolitas típicas son:

	<u>Zeolita</u>	<u>Volumen de Hueco</u>	<u>Densidad de Estructura</u>
	Ferrierita	0,28 cc/cc	1,76 g/cc
	Mordenita	0,28	1,7
10	ZSM-5, -11	0,29	1,79
	Dachiardita	0,32	1,72
	I	0,32	1,61
	Clinoptilolita	0,34	1,71
	Laumontita	0,34	1,77
15	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
20	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

25 Cuando se sintetiza en la forma de metal alcalino,

1 la zeolita se convierte convenientemente en la forma de hi-
drógeno, generalmente por formación intermedia de la forma
de amonio como resultado de intercambio de iones de amonio y
calcinación de la forma de amonio para dar la forma de hidró-
5 geno. Además de la forma de hidrógeno, pueden usarse otras
formas de zeolita en las cuales el metal alcalino original ha
sido reducido a menos de aproximadamente el 1,5 por ciento en
peso. Así, el metal alcalino original de la zeolita puede re-
emplazarse por intercambio iónico con otros iones apropiados
10 de los Grupos IB a VIII de la Tabla Periódica, incluyendo,
por ejemplo, níquel, cobre, cinc, paladio, calcio o metales
de tierras raras.

Al practicar el procedimiento de conversión desea-
do, puede ser deseable incorporar la zeolita de aluminosilica-
15 to cristalino descrita anteriormente en otro material resis-
tente a la temperatura y a otras condiciones empleadas en el
procedimiento. Estos materiales de matriz incluyen sustancias
sintéticas o naturales como también materiales inorgánicos ta-
les como la arcilla, sílice y/u óxidos metálicos. Estos últi-
20 mos pueden ocurrir naturalmente o en la forma de precipitados
gelatinosos o gels que incluyen mezclas de sílice y óxidos me-
tálicos. Las arcillas que ocurren naturalmente que y pueden
formar compuestos con la zeolita incluyen las arcillas de las
familias de la montmorillonita y el caolín, las cuales inclu-
25 yen las sub-bentonitas y los caolines conocidos comúnmente

1 como arcillas Dixie, McNamee-Georgia y Florida, u otras en
las cuales el constituyente mineral principal es halloysita,
caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Estas arcillas pue-
den utilizarse en bruto, tal como se extraen de la mina, o
5 sometidas inicialmente a calcinación, tratamiento ácido o mo-
dificación química.

Además de los materiales anteriores, las zeolitas
empleadas en esta invención pueden estar compuestas por un
material de matriz poroso, como alúmina, sílice-alúmina, síli-
10 ce-magnesia, sílice-zirconia, sílice-toria, sílice-berilia,
sílice-titania, así como por composiciones ternarias como sí-
lice-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 de compo-
15 nente de zeolita y matriz de gel de óxido inorgánico pueden
variar ampliamente oscilando el contenido de zeolita entre
aproximadamente 1 y aproximadamente 99 por ciento en peso, y
más usualmente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80
por ciento en peso del compuesto.

20 Las zeolitas de aluminosilicato cristalino emplea-
das pueden modificarse antes de ser utilizadas combinando con
ellas una pequeña cantidad, generalmente en la gama de aproxi-
madamente 0,5 a aproximadamente 40 por ciento en peso, preferen-
temente de un óxido difícilmente reducible, como los óxidos
25 de fósforo, boro, magnesio o sus combinaciones y también óxi-

1 dos de antimonio. La modificación de la zeolita con el óxido
o los ócidos deseados puede efectuarse fácilmente contactan-
do la zeolita con una solución de un compuesto apropiado del
elemento a ser introducido, seguido por secado y calcinación
5 para convertir el compuesto a su forma de óxido.

Los compuestos con contenido de fósforo represen-
tativos que pueden utilizarse incluyen derivados de los gru-
pos representados por PX_3 , RPX_2 , R_2PX , R_3P , X_3PO , $(XO_3)PO$,
 $(XO)_3P$, $R_3P=O$, $R_3P=S$, RPO_2 , PPS_2 , $RP(O)(OX)_2$, $RP(S)(SX)_2$,
10 $R_2P(O)OX$, $R_2P(S)SX$, $RP(OX)_2$, $RP(SX)_2$, $ROP(OX)_2$, $RSP(SX)_2$,
 $(RS)_2PSP(SR)_2$, y $(RO)_2POP(OR)_2$, donde R es un alquilo o arilo,
como por ejemplo un radical fenilo y X es hidrógeno, R, o ha-
luro. Estos compuestos incluyen fosfinas primarias, RPH_2 , se-
cundarias, R_2PH y terciarias, R_3P , como la butil fosfina; los
15 óxidos de fosfina terciarios, R_3PO , como el óxido de tributil-
fosfina, los sulfuros de fosfina terciarios, R_3PS , los ácidos
fosfónicos primarios $RP(O)(OX)_2$, y secundarios, $R_2P(O)OX$, co-
mo el ácido fosfónico de benceno; los derivados de azufre co-
rrespondientes como el $RP(S)(SX)_2$ y $R_2P(S)SX$, los ésteres de
20 los ácidos fosfónicos como el fosfonato dietílico, $(RO)_2P(O)H$,
fosfonatos alquílicos dialquílicos, $(RO)_2P(O)R$, y dialquilfos-
finatos alquílicos, $(RO)P(O)R_2$; ácidos fosfinosos, R_2POX , como
el ácido dietilfosfinoso, fosfitos primario $(RO)P(OX)_2$, se-
cundario $(RO)_2POX$, y terciario $(RO)_3P$; y sus ésteres como el
25 éster monopropílico, los ésteres de dialquilfosfinitas alquí-

1 licas, $(RO)PR_2$, y alquifosfinita dialquílica $(RO)_2PR$. Tam-
bién pueden emplearse los derivados de azufre correspondien-
te que incluyen $(RS)_2P(S)H$, $(RS)_2P(S)R$, $(RS)P(S)R_2$, R_2PSX ,
5 $(RS)P(SX)_2$, $(RS)_2PSX$, $(RS)_3P$, $(RS)PR_2$ y $(RS)_2PR$. Los ejemplos
de ésteres de fosfito incluyen el trimetilfosfito, trietil-
fosfito, diisopropilfosfito, butilfosfito; y pirofosfitos co-
mo el tetraetilpirofosfito. Los grupos alquilo en los compues-
tos mencionados contienen uno a cuatro átomos de carbono.

10 Otros compuestos con contenido de fósforo apropia-
dos incluyen los haluros de fósforo como el tricloruro, bro-
muro y ioduro de fósforo, fosforodichloriditas alquílicas
 $(RO)PCL_2$, fosforochloriditas dialquílicas $(RO)_2PX$, dialquil-
fosfionochloriditas, R_2PCL , alquifosfonochloridatos alquíli-
cos $(RO) (R)P(O)Cl$, fosfinochlorhidatos dialquílicos
15 $R_2P(O)Cl$ y $RP(O)Cl_2$. Los derivados de azufre correspondien-
tes aplicables incluyen $(RS)PCL_2$, $(RS)_2PX$, $(RS) (R) P (S)Cl$ y
 $R_2P(S)Cl$.

20 Los compuestos con contenido de fósforo preferidos
incluyen el cloruro de difenil fosfina, trimetilfosfito y tri-
cloruro de fósforo, ácido fosfórico, diacidfosfato de monoam-
nio, monoacidfosfato de diamonio, oxiclорuro de finil fosfi-
na, trimetilfosfato, ácido difenil fosfinoso, ácido difenil
fosfínico, dietilcloro tiofosfato, fosfato ácido metílico y
otros productos de reacción con alcohol- P_2O_5 .

25 La reacción de la zeolita con el compuesto de fós-

1 foro se efectúa contactando la zeolita con dicho compuesto.
 Cuando el compuesto fosfórico de tratamiento es un líquido,
 este compuesto puede estar en solución en un solvente en el
 momento en que se efectúa el contacto con la zeolita. Puede
5 usarse cualquier solvente relativamente inerte con respecto
 al compuesto de tratamiento y a la zeolita. Los solventes a-
 propiados incluyen el agua y los líquidos alifáticos, aromá-
 ticos o alcohólicos. Cuando el compuesto que contiene fósforo
 es, por ejemplo, trimetilfosfito o tricloruro de fósforo lí-
10 quido, puede emplearse un solvente de hidrocarburo como el
 n-octano. El compuesto que contiene fósforo puede utilizarse
 sin solvente, es decir puede usarse como un líquido puro.
 Cuando el compuesto con contenido de fósforo está en la fase
 gaseosa, como cuando se usa tricloruro de fósforo gaseoso, el
15 compuesto de tratamiento puede utilizarse solo, o puede usar-
 se mezclado con un diluyente gaseoso relativamente inerte al
 compuesto que contiene fósforo y a la zeolita, como aire o
 nitrógeno, o con un solvente orgánico, como octano o tolueno.

 Antes de hacer reaccionar la zeolita con el com-
20 puesto con contenido de fósforo, la zeolita puede secarse. El
 secado puede efectuarse en presencia de aire. Pueden emplear-
 se temperaturas elevadas. No obstante, la temperatura no debe
 ser tal que destruya la estructura cristalina de la zeolita.

 También se prefiere el calentamiento del cataliza-
25 dor con contenido de fósforo después de su preparación y an-

1 tes de su uso. El calentamiento puede llevarse a cabo en pre
sencia de oxígeno, por ejemplo, aire. El calentamiento puede
ser a una temperatura de aproximadamente 150°C. No obstante,
se prefieren temperaturas más altas, de hasta aproximadamen-
5 te 500°C. El calentamiento es llevado a cabo generalmente du
rante 3-5 horas pero puede extenderse hasta 24 horas o más.
Aunque pueden emplearse temperaturas de calentamiento de más
de aproximadamente 500°C, éstas no son necesarias. A tempe-
raturas de aproximadamente 1000°C, la estructura cristalina
10 de la zeolita tiende a deteriorarse.

 La cantidad de fósforo incorporada a la zeolita
debe ser al menos de aproximadamente 0,5 por ciento en peso.
No obstante, se prefiere que la cantidad de fósforo en la zeo-
lita sea por lo menos de aproximadamente el 2 por ciento en pe-
15 so cuando la misma está combinada con un ligante, por ejemplo
35 por ciento en peso de alúmina. La cantidad de fósforo puede
ser tan alto como de aproximadamente el 25 por ciento en peso
o más con dependencia de la cantidad y tipo de ligante presen-
te. Preferiblemente, la cantidad de fósforo agregada a la zeo-
20 lita está entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 15 por-
ciento en peso.

 La cantidad de fósforo incorporada a la zeolita
por reacción con fósforo elemental o con un compuesto con con-
tenido de fósforo dependerá de varios factores. Uno de estos
25 es el tiempo de reacción, es decir, el tiempo en que se man-

1 tienen en contacto la zeolita y la fuente con contenido de
 fósforo. Con tiempos de reacción mayores, quedando iguales
 los otros factores, se incorporará a la zeolita una cantidad
5 mayor de fósforo. Otros factores de los que depende la canti-
 dad de fósforo incorporada a la zeolita incluyen la tempera-
 tura de reacción, la concentración del compuesto de tratamien-
 to en la mezcla de reacción, el grado en el cual la zeolita ha
 sido secada antes de la reacción con el compuesto que contie-
 ne fósforo, las condiciones de secado de la zeolita después
10 de la reacción de la zeolita con el compuesto de tratamiento,
 y la cantidad y tipo de ligante incorporado a la zeolita.

 Otro óxido modificador apropiado es el de magnesio.
 Los compuestos con contenido de magnesio representativos in-
 cluyen el acetato de magnesio, el nitrato de magnesio, ben-
15 zoato de magnesio, propionato de magnesio, 2-etilhexoato de
 magnesio, carbonato de magnesio, formato de magnesio, oxilato
 de magnesio, amida de magnesio, bromuro de magnesio, hidruro
 de magnesio, lactato de magnesio, laurato de magnesio, oleato
 de magnesio, palmitato de magnesio, silicilato de magnesio,
20 estearato de magnesio y sulfuro de magnesio.

 La reacción de la zeolita con el compuesto de mag-
 nesio tratante se efectúa contactando la zeolita con dicho
 compuesto. Cuando el compuesto de tratamiento es un líquido,
 dicho compuesto puede estar en solución en un solvente en el
25 momento del contacto con la zeolita. Puede emplearse cualquier

1 solvente relativamente inerte con respecto al compuesto de
magnesio de tratamiento y la zeolita. Los solventes apropia
dos incluyen agua y líquidos alifáticos, aromáticos o alcohó
licos. El compuesto de tratamiento también puede utilizarse
5 sin un solvente, es decir puede usarse como un líquido puro.
Cuando el compuesto de tratamiento está en fase gaseosa, pue
de utilizarse sólo o mezclado con un diluyente gaseoso rela
tivamente inerte al compuesto de tratamiento y la zeolita,
como helio o nitrógeno o con un solvente orgánico, como el
10 octano o tolueno.

Se prefiere el calentamiento del catalizador im
pregnado con compuesto de magnesio después de su preparación
y antes de su uso. El calentamiento puede llevarse a cabo en
presencia de oxígeno, por ejemplo aire. El calentamiento pue
de ser a una temperatura de aproximadamente 150°C. No obstan
15 te, se prefieren temperaturas más altas, es decir hasta aproxi
madamente 500°C. El calentamiento es llevado a cabo general
mente durante 1-5 horas pero puede extenderse a 24 horas o más.
Aunque pueden emplearse temperaturas de más de aproximadamen
te 500°C, éstas no son necesarias. A temperaturas de aproxi
20 madamente 1000°C la estructura cristalina de la zeolita tien
de a deteriorarse. Después del calentamiento en aire a tempe
raturas elevadas, la forma de óxido del magnesio se hace pre
sente.

25 La cantidad de óxido de magnesio incorporada en la

1 zeolita debe ser al menos de aproximadamente 0,25 por ciento
 en peso. No obstante, se prefiere que la cantidad de óxido
 de magnesio en la zeolita sea de al menos aproximadamente el
5 1 por ciento en peso, particularmente cuando la misma está
 combinada con un ligante, por ejemplo 35 por ciento en peso de
 alúmina. La cantidad de óxido de magnesio puede ser tan alta
 como del 25 por ciento en peso o más con dependencia de la can-
 tidad y tipo de ligante presente. Preferiblemente, la cantidad
10 de óxido de magnesio agregado a la zeolita está entre aproxi-
 madamente 1 y aproximadamente 15 por ciento en peso.

 El óxido de boro también es un componente modifi-
 cador efectivo. Los compuestos con contenido de boro represen-
 tativos incluyen ácido bórico, trimetilborato, hidruro de boro
 óxido de boro, sulfuro de boro, dimetóxido de butilboro, ácido
15 butilborónico, anhídrido dimetilbórico, hexametilborazina,
 ácido fenilbórico, trietilborano, borohidruro de tetrametil-
 amonio, trifenil boro y alilborato.

 La reacción de la zeolita con el compuesto de boro
 se efectúa poniendo en contacto la zeolita con dicho compues-
20 to. Cuando el compuesto de boro es un líquido, este compuesto
 puede estar en solución en un solvente en el momento del con-
 tacto con la zeolita. Puede emplearse cualquier solvente rela-
 tivamente inerte con respecto al compuesto de tratamiento y
 a la zeolita. Los solventes apropiados incluyen el agua y los
25 líquidos alifáticos, aromáticos o alcohólicos. Cuando el com-

1 puesto que contiene boro es, por ejemplo, trimetilborato, pue
de usarse un solvente de hidrocarburo como el n-octano. El
compuesto con contenido de boro puede utilizarse sin un sol-
5 vente, es decir, puede usarse como un líquido puro. Cuando
el compuesto que contiene boro está en la fase gaseosa, como
cuando se usa diborano gaseoso, el compuesto de tratamiento
puede utilizarse solo o puede usarse mezclado con un diluyen-
te gaseoso inerte al compuesto que contiene boro y a la zeoli-
ta, como nitrógeno o helio, o con un solvente orgánico, como
10 el octano.

Antes de hacer reaccionar la zeolita con el compues-
to con contenido de boro, la zeolita puede secarse. El secado
puede efectuarse en presencia de aire. Pueden emplearse tem-
peraturas elevadas. No obstante, la temperatura no debe ser
15 tal que se destruya la estructura cristalina de la zeolita.

También se prefiere el calentamiento del cataliza-
dor que contiene boro después de su preparación y antes de
su uso. El calentamiento puede llevarse a cabo en presencia
de oxígeno, por ejemplo, aire. Puede efectuarse a una tempe-
20 ratura de aproximadamente 150°C. No obstante, se prefieren
temperaturas más altas, es decir de hasta aproximadamente
500°C. El calentamiento es llevado a cabo generalmente duran-
te 3-5 horas pero puede extenderse a 24 horas o más. Aunque
pueden emplearse temperaturas de calentamiento de más de
25 aproximadamente 500°C, éstas no son necesarias. A temperaturas

1 de aproximadamente 1000°C, la estructura cristalina de la zeolita tiende a deteriorarse.

5 La cantidad de boro incorporada a la zeolita debe ser al menos de aproximadamente 0,2 por ciento en peso. No obstante, se prefiere que la cantidad de boro en la zeolita sea al menos de aproximadamente 1 por ciento en peso cuando la misma está combinada con un ligante, por ejemplo 35 por ciento en peso de alúmina. La cantidad de boro puede ser tan alta como de aproximadamente el 20 por ciento en peso o más con dependencia de la cantidad y tipo de ligante presente. Preferentemente, la cantidad de boro agregado a la zeolita está entre aproximadamente 1,5 y 10 por ciento en peso. Sin limitaciones introducidas por consideraciones teóricas, se contempla que el boro está presente en realidad en la zeolita en un estado oxidado, como el B_2O_3 .

15 También puede utilizarse óxido de antimonio como componente modificador. El óxido de antimonio está presente como Sb_2O_3 sólo o mezclado con otros óxidos de antimonio con o sin antimonio metálico u otros compuestos de antimonio. En todos los casos, sin considerar el estado particular de oxidación del antimonio, su contenido con respecto a la zeolita se calcula como si estuviera presente en la forma de Sb_2O_3 . En general, la cantidad de Sb_2O_3 en el catalizador compuesto será de entre aproximadamente 6 y aproximadamente 40 por ciento en peso y preferentemente entre aproximadamente 10 y aproxi-

20

25

1 madamente 35 por ciento en peso. Los derivados de antimonio
que pueden utilizarse incluyen: los hidruros SbH_3 ; los halu-
ros MX_3 , MX_5 (M-Sb, X=F, Cl, Br, I); estibinas orgánicas de
alquilo y arilo y sus óxidos R_3Sb , R_5Sb , $R_xSb=O$ (R=alquilo o
5 arilo); derivados halógenos $RSbX_2$, R_2SbX , $RSbX_4$, R_2SbX_3 ,
 R_3SbX_2 , R_4SbX ; los ácidos H_3SbO_3 , $HSbO_2$, $HSb(OH)_6$; ácidos or-
gánicos como $RSbO(OH)_2$, $R_2SbO \cdot OH$, todos con R y X definidos
según lo anterior. También se incluyen los ésteres orgánicos
como el $R_2SbOSbR_2$; ésteres y alcoholatos como $Sb(OOCCH_3)_3$,
10 $Sb(OC_4H_9)_3$, $Sb(OC_2H_5)_3$, $Sb(OCH_3)_3$; y sales antimonilo como
 $(SbO)SO_4$, $(SbO)NO_3$, $K(SbO)C_4H_4O_6$, $NaSbO_2 \cdot 3H_2O$.

En algunos casos puede ser deseable modi-
ficar la zeolita de aluminosilicato cristalino combinando con
ella dos o más de los óxidos especificados. Así, la zeolita
15 puede modificarse combinando previamente con ella óxidos de
fósforo y boro, óxidos de fósforo y magnesio u óxidos de mag-
nesio y boro. Cuando se emplea esta técnica de modificación,
los óxidos pueden depositarse sobre la zeolita secuencialmen-
te o a partir de una solución que contenga los compuestos
20 apropiados de los elementos cuyos óxidos van a ser combinados
con la zeolita. Las cantidades de óxidos presentes en este ca-
so están dentro de los mismos límites especificados anterior-
mente para los óxidos individuales, siendo el contenido de
óxido agregado total de entre aproximadamente 0,5 y aproxima-
25 damente 40 por ciento en peso.

1 También es factible diluir o mezclar física-
mente partículas de las zeolitas de aluminosilicato cristali-
no descritas anteriormente con partículas de material sus-
tancialmente sin huecos de actividad catalítica, como por e-
5 jemplo cuarzo de baja área superficial o con partículas con
una actividad catalítica apropiada las cuales pueden ser amor-
fas o cristalinas.

10 El catalizador de zeolita de aluminosilicato
cristalino empleado puede tratarse antes de su uso con una at-
mósfera que contenga desde aproximadamente 5 hasta aproxima-
damente 100 por ciento de vapor a una temperatura desde aproxi-
madamente 250 a aproximadamente 1000°C durante un período de
entre aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 horas, y pre-
ferentemente a una temperatura entre aproximadamente 400°C y
15 aproximadamente 700°C durante un tiempo comprendido entre a-
proximadamente 1 y aproximadamente 24 horas y bajo presiones
desde la sub-atmosférica hasta varios cientos de atmósferas
para reducir su valor alfa, cuando el valor alfa inicial fue
se mayor de 500, a menos de 500 y preferentemente a menos de
20 20 pero mayor que cero.

25 También se considera dentro de esta invención
el hecho de que el catalizador de zeolita descrito puede, en
algunos casos, ser sometido a precoquificación antes del tra-
tamiento con vapor especificado. La precoquificación puede lo-
grarse poniendo en contacto el catalizador con una carga de

1 hidrocarburo, por ejemplo tolueno, en condiciones de alta
severidad, durante un tiempo suficiente para que se deposite
la cantidad deseada de coque. Generalmente, se deposita entre
aproximadamente 2 y aproximadamente 75, y preferentemente en-
5 tre aproximadamente 15 y aproximadamente 75 por ciento en pe-
so de coque sobre el catalizador cuando se emplea la técnica
de precoquificación.

Además se ha hallado que el tamaño cristalino
de la zeolita de aluminosilicato cristalino empleada es un
10 factor que tiene influencia sobre la rproducción selectiva de
seda de para etiltolueno o dietilbenceno con supresión de la
formación del orto isómero. Aunque pueden emplearse zeolitas
microcristalinas del tipo descrito anteriormente, con un ta-
maño de cristales entre 0,01 a 0,10 micrones, es una realiza-
15 ción preferida de la invención la utilización de zeolitas de
aluminosilicato cristalino de un tamaño de cristal mayor que
aproximadamente 1 micrón y generalmente comprendido entre a-
proximadamente 1 y 40 micrones. Se prefieren particularmente
las zeolitas con tamaños de cristales entre 1 a 6 micrones ya
20 que se ha establecido que el uso de estos tamaños de crista-
les, tratados con vapor como se describió anteriormente, eli-
mina la producción del orto isómero indeseado.

El procedimiento de conversión descrito en la
presente invención puede llevarse a cabo por tandas, en ope-
25 ración semi-continua o continua, utilizando un sistema catali

1 zador de lecho fino o móvil. El catalizador, después de ser
utilizado en un reactor de lecho móvil, es llevado a una zo
na de regeneración donde se quema el coque que proviene del
5 catalizador en una atmósfera que contiene oxígeno, por ejem-
plo aire, a una temperatura elevada, después de lo cual el
catalizador regenerado es reciclado a la zona de conversión
para su posterior contacto con el material de carga. En un
reactor de lecho fijo, la regeneración se lleva a cabo de una
manera convencional usando un gas inerte que contiene una pe
10 queña cantidad de oxígeno (0,5-2%) para quemar el coque de
un modo controlado y así limitar la temperatura a un máximo
de aproximadamente 500-550°C.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar
el procedimiento de esta invención sin limitarlo.

15

EJEMPLO 1

Una muestra de HZSM-5 con un tamaño de crista
les de aproximadamente 2 micrones, con 35 por ciento de ligan
te de alúmina, en forma de extrudado de 0,16 cm (1/16") se
trató con vapor a una temperatura de 600°C durante una hora.
20 El material vaporizado fue luego remojado en una solución
acuosa al 25,4 por ciento de fosfato ácido de diamonio, filtra
do, secado y calcinado a 500°C para dar un contenido de fósfo
ro de 3,35 por ciento en peso. El catalizador fue luego enfria
do y tratado de forma similar con una solución acuosa al 60
25 por ciento en peso de tetrahidrato de acetato de magnesio, fil

1 trado, secado y calcinado a 500°C en aire para proveer una composición catalizadora que contenía 4,01 por ciento en peso de magnesio y 3,11 por ciento en peso de fósforo.

EJEMPLO 2

5 Se llevó a cabo la alquilación de tolueno con etileno para producir etiltolueno en presencia del catalizador del Ejemplo 1. Se usó una temperatura de 400°C y una presión de 7 kg/cm² (100 p.s.i.g.). Se efectuaron dos ensayos, uno en ausencia de hidrógeno utilizando una velocidad espacial horaria en peso de tolueno/etileno de 30/1,1 y el segundo en presencia de hidrógeno. En el último caso, se empleó una velocidad espacial horaria en peso de tolueno/etileno/hidrógeno de 30/1,1/0,8 utilizando cantidades equimolares de hidrógeno y etileno. En cada caso, las corrientes de efluente resultantes se enfriaron y los productos líquidos y gaseosos se pesaron, midieron y analizaron. Los resultados de los dos ensayos se resumen en la Tabla I que sigue.

10

15

(Continúa TABLA I)

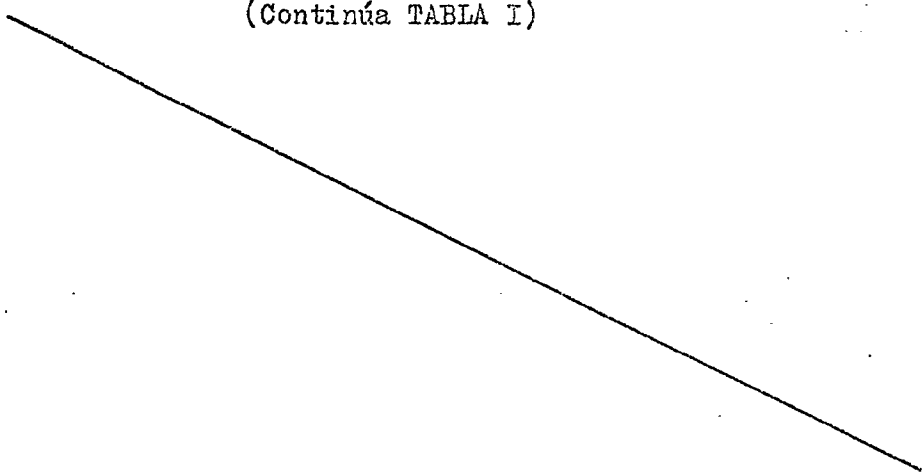


TABLA I

Relación Molar H ₂ /C ₂ H ₄	Tiempo Horas	Conversión, % Tol	% Select. a C ₂ H ₆		% Para en ET	Selectividad a Productos, %				
			C ₂ H ₄	C ₂ H ₆		p-ET	m-ET	o-ET	Gas li viano	Otras Aromat
0/1	(a) 0-20	11,0-4,8(b)	86-35	0,4-3	95,6-97,3	86,5-97,7	4,0-2,6	0	1,8-1,3	7,7-1,5
1/1	(a) 0/21	10,7-8,9	81-63	0,3	96,0-96,7	88,7-93,0	3,7-3,2	0	1,6-1,2	16,0-2,6
1/1	21-46	8,9-8,0	63-55	0,3-2	96,7-97,2	93,0-94,1	3,2-2,8	0	1,2-1,1	2,6-2,1
1/1	46/76	8,0-6,9	55-44	0,2-3	97,2-97,4	94,1-94,6	2,8-2,6	0	1,1-1,7	2,1-1,1
1/1	76-120	6,9-5,3	44-41	0,3	97,4-97,8	94,6-95,7	2,6-2,1	0	1,7	1,1-0,5

(a) Catalizador calcinado en aire

(b) La gama muestra el análisis para la primera y última hora del período de ensayo

(c) ET = Etiltolueno

1 Como se puede ver, en el primer ensayo sólo
se cargaron tolueno y etileno al reactor catalítico. En un
período de 20 horas, la conversión de tolueno disminuyó des
5 de 11,0 a 4,8 por ciento. Aunque se produjeron cantidades sus
tanciales del para- y meta-etiltolueno deseado, el régimen
de envejecimiento fue relativamente alto. Fue necesario rega
nerar el catalizador por calcinación con aire diluído con ni
trógeno para recuperar un régimen de conversión de tolueno
satisfactoriamente alto.

10 La próxima serie de ensayos muestra los resul
tados de la co-alimentación de cantidades equimolares de hi
drógeno y etileno. En este caso, la cantidad de etiltolueno
deseado producido fue similar a la obtenida anteriormente. No
obstante, el régimen de envejecimiento del catalizador se re
15 dujo sustancialmente. Así, en el primer período de 21 horas,
la conversión de tolueno fue desde 10,7 a 8,9 por ciento. Des
pués de un total de 120 horas de operación, la conversión de
tolueno fue desde 10,7 a 5,3 por ciento, un nivel de envejeci
miento menor que el observado para un período de solamente 20
20 horas en el ensayo del procedimiento cuando no se utilizó hi
drógeno. Es evidente que el régimen de envejecimiento se re
dujo sustancialmente por medio de la co-alimentación de hi
drógeno y que la frecuencia requerida para la regeneración
del catalizador puede de este modo reducirse significativamen
25 te.

1

EJEMPLO 3

De manera similar a la descrita en el Ejemplo, 2, y con un catalizador idéntico, recién calcinado en aire, una mezcla de tolueno, etileno e hidrógeno, a una velocidad espacial horaria en peso de 27,8/2,7/0,19 respectivamente, 5 utilizando una relación molar de 3,1/1,0/1,3 fue cargada en el reactor a una presión de 28 kg/cm² (400 p.s.i.g.) y a una temperatura de 425°C. Tuvo lugar una reacción exotérmica la cual requirió una reducción sustancial en la entrada de calor 10 al horno del reactor para mantener la temperatura deseada. El producto de reacción fue primariamente gaseoso. Las conversiones de tolueno y etileno fueron relativamente bajas, 4 y 32% respectivamente, y la selectividad a los productos fue primariamente al etano, 76%, a otros gases livianos 11% y a etil- 15 toluenos fue solamente el 13% del total.

Puede verse que con esta presión relativamente alta, la reacción principal observada fue la reducción in- deseada de etileno a etano, una reacción altamente exotérmica.

EJEMPLO 4

20

En otra serie de ensayos, con un catalizador idéntico al del Ejemplo 1, se probó el efecto de alimentar varios diluyentes en el envejecimiento del catalizador. Se u- tilizaron como "diluyentes" cantidades aproximadamente equimo- lares de nitrógeno, hidrógeno y tolueno para una carga de to- 25 lueno/etileno molar de aproximadamente 7,5/1. Las condiciones

de las reacciones y los resultados se resumen en la Tabla II que sigue

(Continúa TABLA II)

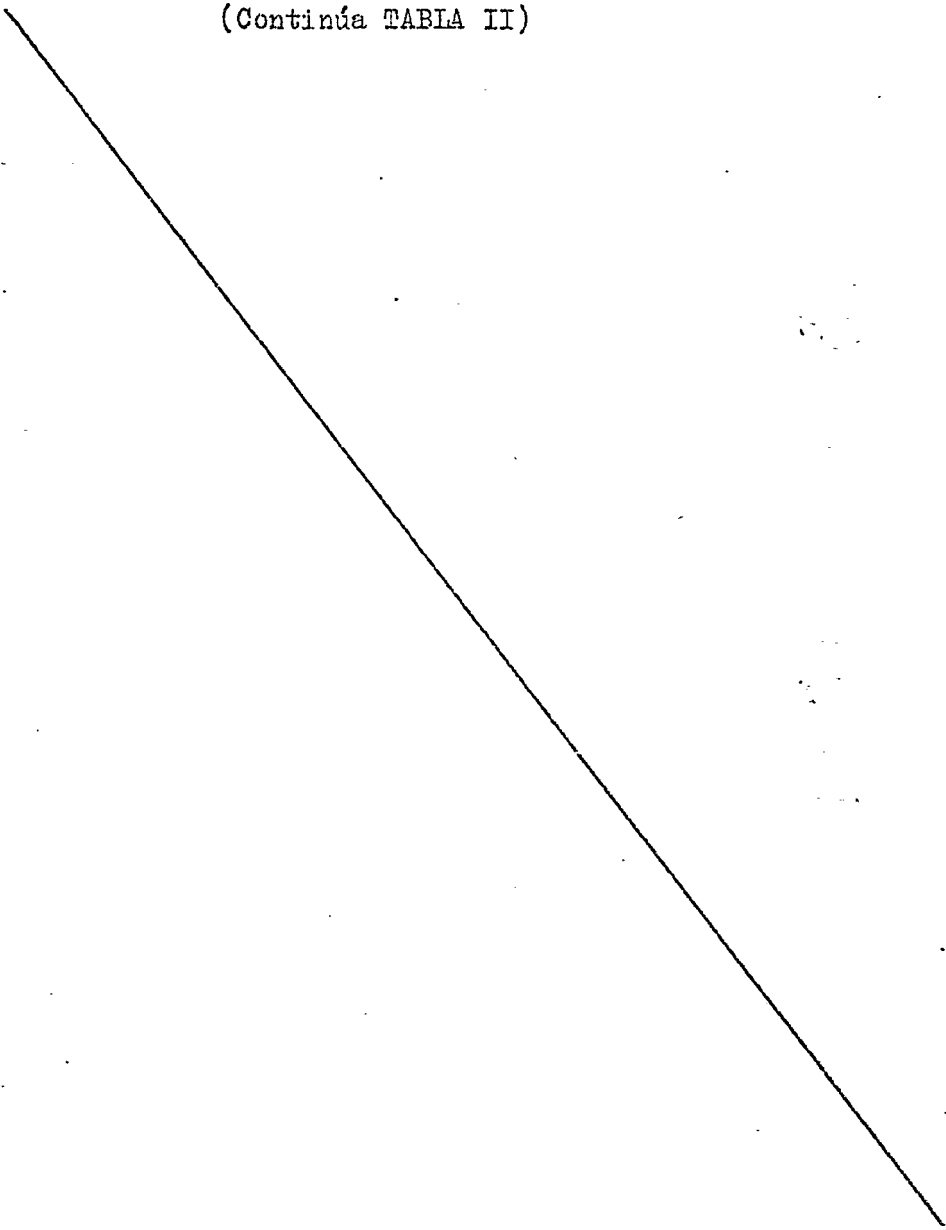


TABLA II

Ens. No.	Temp. °C	Hrs. Ens.	Presión kg/cm ²	VEHP		Total	Relac. Molar		Rég. Envejec.		Conversión		% para- etil- tolueno total
				Tolueno/C ₂ H ₄ /Otro	Tolueno/C ₂ H ₄		Tolueno/C ₂ H ₄ Otros	% Conv. Hr. (a)	1/2 Conv. Hr. (b)	Inicial	Máximo Teórico		
1	425	20	14	38,2/1,5/0		39,7	7,6/1/0	0,465	13	12,4 13,15		95,1-96,6	
2	425	20	14	27,9/1,1/11.2	Tolueno	40,2	7,5/1/3	0,0550	87	9,6 9,5		94,3-96,4	
3	425	20	14	27,9/1,1/3,3	N ₂	32,3	7,5/1/3	0,080	79	12,7 13,3		93,8-96,2	
4	425	19	14	27,9/1,1/1,24	H ₂	29,2	7,5/1/3	0	∞	11,6 13,3		93,0-94,7	

(a) Reducción promedio en % de conversión de tolueno por hora en el lapso de tiempo de ensayo

(b) Tiempo calculado en días, en base al régimen ilustrado en (a) para que la conversión de tolueno inicial sea reducida en un 50%

1 Es evidente que todos los diluyentes reducen el régimen de
envejecimiento incluyendo la propia alimentación de tolueno.
No obstante, con el hidrógeno no se detectó envejecimiento
alguno durante el período de tiempo del ensayo.

5 EJEMPLO 5

En otra serie de ensayos, con un catalizador idéntico al descrito en el Ejemplo 1 y de manera similar a la del Ejemplo 2, se probó y comparó el efecto de la dilución de la carga de tolueno y etileno alimentada al reactor con nitrógeno e hidrógeno en el envejecimiento del catalizador. Las condiciones en cada instancia incluyeron una temperatura de 425°C, una presión de 7 kg/cm² (100 p.s.i.g.) y una relación molar de tolueno/etileno/gas diluyente de 8/1/3. Esto corresponde, en el caso del nitrógeno, a una VEHP de tolueno/etileno/nitrógeno de 30/1,1/3,6 y en el caso del hidrógeno a una VEHP de tolueno/etileno/hidrógeno de 30/1,1/0,24. Los productos de reacción se resumen en las Tabla III y IV que siguen.

(Continúan TABLAS III y IV)



TABLA III

Ens. No.	Tiempo en corr. Hrs.	Conv. % molar		Selectividad a Productos, % en peso			Isómeros en etiltolueno en Productos, %		
		Tolueno	C ₂ H ₄	Etiltolueno	Otras sust. arom.	Gas liviano	Para.	Meta	Orto
1	1	10,7 ^a	86,6	91,7	6,5	1,8	95,3	4,7	0
2	1	10,5	83,9	94,1	4,5	1,4	95,5	4,5	0
3	1	10,2	81,3	95,1	3,8	1,2	95,6	4,4	0
4	1	10,0	79,7	96,0	2,9	1,1	85,7	4,3	0
5	20 ^b	9,1	71,0	97,3	1,8	0,9	96,2	3,8	0
6	1	7,8	62,6	97,9	1,5	0,6	96,3	3,7	0
7	1	7,8	60,7	98,0	1,4	0,6	96,3	3,7	0
8	19 ^b	7,2	54,3	98,0	1,3	0,7	96,6	3,4	0
9	1	6,4	48,7	98,1	1,2	0,7	96,7	3,3	0
10	1	6,3	48,4	98,2	1,1	0,7	96,7	3,3	0

(a) La conversión teórica máxima es 12,4% en base a la cantidad limitada de etileno en la carga.

(b) Análisis basado en el producto total producido para el período de tiempo indicado.

TABLA IV

Ens. No.	Tiempo en corr. Hrs	Conv. % molar		Selectividad a productos, % en peso		Isómeros en etiltolueno en Productos, %			
		Tolueno	C ₂ H ₄	Etiltolueno	Otras sust. arom.	Gas liviano	Para	Meta	Orto
1	1	10,5 ^a	92,1	89,4	8,0	2,6	95,0	5,0	0
2	1	10,6	91,4	91,6	6,7	1,7	95,1	4,9	0
3	3 ^b	10,6	90,4	93,2	5,6	1,2	95,2	4,8	0
4	1	10,6	90,0	93,8	5,1	1,1	95,2	4,8	0
5	17 ^b	10,5	88,6	94,8	4,2	1,0	95,4	4,6	0
6	1	10,1	88,2	96,0	3,2	0,8	95,6	4,4	0
7	5	10,1	88,4	95,6	3,7	0,7	95,6	4,4	0
8	1	10,1	87,8	95,6	3,6	0,8	95,7	4,4	0
9	17 ^b	10,2	87,6	95,7	3,5	0,8	95,8	4,2	0
10	1	10,0	87,9	95,8	3,4	0,8	95,8	4,2	0

(a) La conversión teórica máxima es 12,4 % en base a la cantidad limitada de etileno en la carga.

(b) Análisis basado en el producto total producido para el período de tiempo indicado.

1 Es evidente en base a la Tabla III que cuando
se usó nitrógeno, las conversiones de tolueno y etileno se
redujeron desde 10,7 a 6,3% y de 86,6 a 48,4% respectivamen-
te, durante un período de 47 horas. Por otro lado, se puede
5 ver en base a la Tabla IV que cuando se sustituyó el nitróge-
no por una cantidad equimolar de hidrógeno, el régimen de en-
vejecimiento del catalizador se redujo significativamente.
Así, la conversión de tolueno fue reducida desde 10,5 a 10,0%
y la conversión de etileno desde 92,1 a 87,9% en un período
10 de 48 horas. La distribución de isómeros de etiltolueno y los
productos de reacción laterales fue sustancialmente la misma
en cada caso. Por lo tanto se verá que mediante la co-alimen-
tación de hidrógeno, la frecuencia requerida para la calcina-
ción con aire para regenerar el catalizador puede verse sig-
15 nificativamente reducida.

EJEMPLO 6

De una manera similar a la descripta en el
Ejemplo 5, utilizando una temperatura de 425°C, una presión
de 7 kg/cm² y una carga de tolueno/etileno/hidrógeno en una
20 relación molar de respectivamente 8/1/3 correspondiente a una
VEHP de tolueno/etileno/hidrógeno de 30/1,1/0,24, se efectuó
un ensayo de aproximadamente 9 días de duración. Los produc-
tos de reacción se resumen en la Tabla V que sigue.

(Continúa TABLA V)

TABLA V

Día No.	Tiempo en corr. Hrs.	Conv. % molar		Selectividad a productos, % en peso		Isómeros en etiltolueno en Productos, %			
		Tolueno	C ₂ H ₄	ETILTOLUENO	Otras sust. arom.	Gas liviano	Para	Meta	Orto
	1	10,5	92	89,4	8,0	2,6	95,0	5,0	0
1	24	10,1	88	96,0	3,2	0,8	95,6	4,4	0
2	53	9,9	87	96,7	2,7	0,7	95,9	4,1	0,4
3	77	9,9	86	96,8	2,5	0,6	96,1	3,9	0,1
4	100	10,1	71	95,6	2,4	2,1	96,2	3,8	0
5	122	9,8	79	97,2	2,1	0,7	96,4	3,6	0
6	144	9,4	80	97,5	2,0	0,5	96,4	3,6	0
7	166	9,3	78	97,4	2,0	0,6	96,5	3,5	0
8	189	9,3	77	97,6	1,8	0,5	96,7	3,3	0
9	213	9,4	73	97,4	1,7	0,9	96,8	3,2	0

TABLA VI

Día No.	Tiempo en corr. Hrs.	Conv. % molar		Selectividad a productos, % en peso		Isómeros en etiltolueno en Productos, %	
		Tolueno	C ₂ H ₄	Etiltolueno	Otras sust. arom.	Para Meta	Orto
10	237	10,0	74	97,1	2,3	96,3	3,7
11	264	9,1	75	97,0	2,4	96,2	3,8
12	285	8,9	73	97,1	2,3	96,3	3,7
13	312	9,1	71	97,2	2,1	96,6	3,4

- 46 -

1 Se puede ver a partir de los resultados ante-
riores que el régimen de envejecimiento fue muy lento y que
el desempeño total del catalizador fue altamente satisfacto-
rio.

5 EJEMPLO 7

 Una zeolita HZSM-5 (60,5 gramos) con un tama-
ño de cristales de aproximadamente 2 micrones, con 35 por-
ciento en peso de ligante de alúmina, en forma de un extruda
do de 0,16 cm (1/16"), se vaporizó a 600°C durante 1 hora.
10 Luego se impregnó con una solución de 38,7 gramos de fosfato
ácido diamonio en 100 ml de agua, se secó y se calcinó a
500°C durante la noche en un plato abierto. El producto resul
tante se enfrió y se impregnó durante la noche con una solu-
ción de 195 gramos de tetrahidrato de acetato de magnesio en
15 133 ml de agua, se secó y se calcinó a 500°C durante aproxi-
madamente 19 horas. El catalizador final contuvo 4,93 porcien
to de magnesio y 3,48 por ciento de fósforo en peso.

 Una muestra de este catalizador se trató lue-
go con una mezcla de tolueno/hidrógeno, VEHP 30/0,08, rela-
ción molar de 7,1/1, a 600°C, 7 kg/cm² (100 p.s.i.g.) duran-
te 10,8 horas.
20

EJEMPLO 8

 Se efectuó la alquilación de etilbenceno con
etileno para producir dietilbenceno en presencia del cataliza
dor del Ejemplo 7. La reacción de etilación fue llevada a ca-
25

- 1 bo inicialmente en presencia de hidrógeno y luego en presen
cia de nitrógeno, utilizando en cada caso cantidades equimo
lares de etileno y del gas diluyente. Las condiciones de re
5 acción incluyeron una temperatura de 425°C, una presión de
7 kg/cm² (100 p.s.i.g.), una relación molar de carga de etil
benceno/etileno/gas diluyente de 6,1/1/3. Con hidrógeno, la
VEHP de carga de etilbenceno/etileno/hidrógeno fue de
30,2/1,2/0,24; y con nitrógeno, la VEHP de etilbenceno/etile
no/nitrógeno fue 30,2/1,2/3,36.
- 10 La mezcla de carga gaseosa se pasó sobre el
catalizador y los productos líquidos y gaseosos condensados
se analizaron por cromatografía de gases. Antes de la opera
ción, el catalizador fue tratado con hidrógeno a 550°C y
7 kg/cm² (100 p.s.i.g.) durante 5 horas (Ensayo 1) y 3 horas
15 (Ensayo 2) respectivamente. Los resultados de producto se re
sumen en la Tabla VII que sigue.

(Continúa TABLA VII)

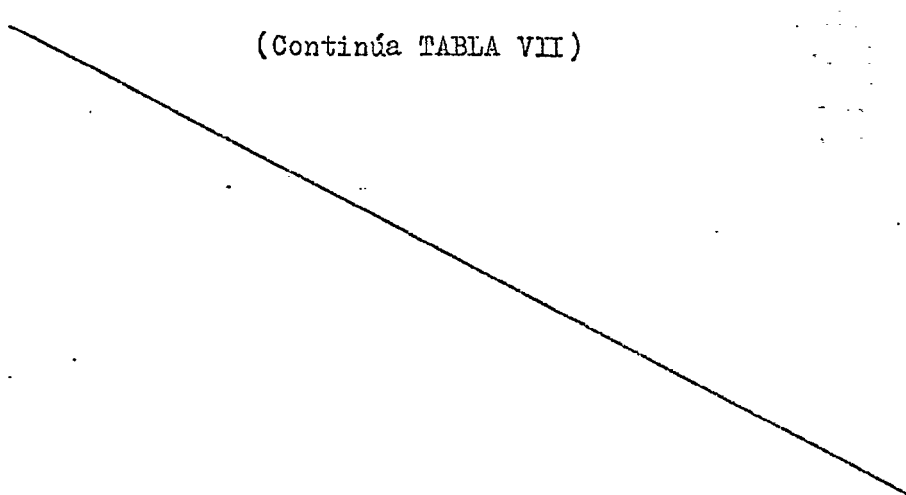


TABLA VII

<u>Ens.</u>	<u>Tiempo Ensayo Horas</u>	<u>Diluyente gaseoso</u>	<u>Conversión, % Molar</u>		<u>% para-dietilbenceno Total dietilbenceno</u>
			<u>Etilbenceno</u>	<u>C₂H₄</u>	
1	42	H ₂	10,7-3,9(a)	37-21	99,8-99,9
2	46	N ₂	11,6-2,6	31-6	99,8-99,7

(a) Las gamas indican los valores para la primera y última hora del periodo indicado

TABLA VII (CONTINUACION)

<u>Ens.</u>	<u>p-dietilbenceno</u>	<u>m-dietilbenceno</u>	<u>o-dietilbenceno</u>	<u>Gas Llv.</u>	<u>Penceno</u>	<u>Otras sust. arom.</u>
1	79,6-75,8	0,2-,1	0	1,0-0,5	15,2-13,8	4,0-9,8
2	79,--80,2	0,1-,2	0	1,2-0,5	14,8-10,9	4,2-8,2

1 Es evidente, a partir de los datos anteriores,
que el régimen de envejecimiento del catalizador fue mayor
con el diluyente de nitrógeno que con el diluyente de hidró-
5 geno, como lo muestra la conversión de etilbenceno y etileno.
Más aún, el régimen de producción de para + meta dietilben-
cenos promedió los 8,49 gramos/hora con diluyente de hidróge-
no en comparación a los 5,57 gramos/hora logrados con nitró-
10 geno, sobre un aumento del 50%. En ambos casos se observó
una selectividad excepcionalmente alta al para isómero en el
producto de dietilbenceno.

EJEMPLO 9

Una muestra del catalizador descrito en el
Ejemplo 7 fue calcinada con aire a 550°C durante 20 horas a
presión atmosférica y luego utilizada para la alquilación de
15 etilbenceno con etileno en presencia de un diluyente de hidró-
geno y también en presencia de un diluyente de nitrógeno, em-
pleando cantidades molares iguales de etileno y gas diluyen-
te. Las condiciones de reacción utilizadas incluyeron una tem-
peratura de 425°C, una presión de 7 kg/cm² (100 p.s.i.g.),
20 una VEHP de carga de etilbenceno/etileno/hidrógeno de
29,7/1,2/0,24 o una VEHP de etilbenceno/etileno/nitrógeno de
29,7/1,2/3,47. Los resultados se resumen en la Tabla VIII.

(Continúa TABLA VIII)

TABLA VIII

<u>Ens.</u>	<u>Tiempo Ensayo Horas</u>	<u>Diluyente Gaseoso</u>	<u>Etilbenceno</u>	<u>C2H4</u>	<u>% para-dietilbenceno Total dietilbenceno</u>
1	50	H ₂	21,9-16,3(a)	65-55	98,4-98,9
2	50	N ₂	21,7-12,0	56-35	98,3-98,9

(a) Las gamas indican los valores para la primera y última hora del periodo indicado.

TABLA VIII (CONTINUACION)

<u>Ens.</u>	<u>p-dietilbenceno</u>	<u>m-dietilbenceno</u>	<u>o-dietilbenceno</u>	<u>Gas liv.</u>	<u>Benceno</u>	<u>Otras sust.prom.</u>
1	70,4-79,1	1,2-,9	0	2,6-0,7	20,5-16,6	5,4-2,7
2	70,9-82,1	1,2-,9	0	2,4-1,0	20,5-13,0	4,9-3,0

1 En base a los resultados anteriores se puede
ver que el régimen de envejecimiento del catalizador fue ma
y or cuando los reactivos se diluyeron con nitrógeno en com
paración al hidrógeno, bajo las mismas condiciones, como lo
5 muestra la conversión de materiales iniciales. La cantidad
total de dietilbenceno producido en el período de 50 horas
fue 915 gramos con el diluyente de hidrógeno, en comparación
a 810 gramos con el diluyente de nitrógeno. Así, se observó
una clara ventaja cuando se utilizó hidrógeno como diluyente.

10 El siguiente ejemplo servirá para ilustrar los
resultados obtenidos a presión atmosférica.

EJEMPLO 10

Se utilizó el catalizador descrito en el Ejem
plo 1 para probar el efecto de la co-alimentación de hidróge
no con tolueno y etileno a presión atmosférica. Se utilizó
15 una VEHP de tolueno/etileno de 6,9/0,5. En presencia de hi
drógeno, la VEHP de carga de tolueno/etileno/hidrógeno fue
de 6,9/0,5/0,036. Se efectuaron una serie de ensayos a 350 y
400°C para comparar el efecto de agregar un mol de hidrógeno
por mol de carga de etileno con ensayos en los cuales el hi
20 drógeno estaba ausente. Los resultados obtenidos se muestran
en la Tabla IX siguiente.

(Continúa TABLA IX)

TABLA IX

Ens. No.	Temp °C	Tiempo Horas	Conv. de Tolueno %	Paraetiltolueno en Etiltolueno total	Selectividad Etiltolueno, %
<u>SIN HIDROGENO</u>					
1	350	0-1	13,8	97,8	89,8
2	350	1-2	12,3	97,8	92,5
3	350	2-18	9,6	98,1	95,3
4	350	18-19	7,4	98,3	95,2
5	350	19-20	7,1	98,3	95,9
<u>HIDROGENO AGREGADO</u>					
1	350	0-1	12,6	98,3	90,9
2	350	1-2	11,0	98,2	94,8
3	350	2-18	7,9	98,4	96,5
4	350	18-19	6,2	98,4	97,9
5	350	19-20	6,4	98,5	98,4
<u>SIN HIDROGENO</u>					
1	400	0-1	18,5	95,7	92,6
2	400	1-2	18,8	95,9	94,7
3	400	2-19	16,3	96,3	97,5
4	400	19-20	14,8	96,8	97,7
5	400	20-21	14,8	96,8	98,1
<u>HIDROGENO AGREGADO</u>					
1	400	0-1	16,9	96,9	94,7
2	400	1-2	16,7	97,0	96,1
3	400	2-14	15,8	97,2	97,8
4	400	14-15	14,3	97,4	98,0

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

1ª.- Un procedimiento para la etilación de monoalquil bencenos en los cuales el sustituyente alquilo contiene 1 ó 2 átomos de carbono, caracterizado porque comprende poner en contacto al mono alquil benceno con teileno en presencia de hidrógeno bajo condiciones de conversión que incluyen una temperatura entre 350 y 500°C, una presión mayor que la atmosférica pero menor que 28 Kg/cm², empleando una relación molar hidrógeno a etileno en la gama aproximada de 0,5 a 10 y en presencia de un catalizador que comprende una zeolita de aluminosilicato cristalino, la cual tiene una actividad en términos de valor alfa de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5000, una capacidad de absorción de xileno mayor que 1 gramo/100 gramos de zeolita y un tiempo de absorción de orto-xileno para el 30% de dicha capacidad de más de 10 minutos, midiéndose dicha capacidad de absorción y dicho tiempo de absorción a 120°C y a una presión de xileno de 4,5 ± 0,8 mm. de mercurio, teniendo además dicha zeolita de aluminosilicato cristalino una relación sílice a alúmina de al menos aproximadamente 12 y un índice de constreñimiento dentro de la gama aproximada de 1 a 12, por lo cual el envejecimiento de

- 1 dicho catalizador durante dicha etilación es sustancialmente reducido en comparación con la reacción llevada a cabo en ausencia de hidrógeno.
- 5 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha presión está entre aproximadamente 3,5 y 25 kg/cm².
- 10 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha temperatura está entre aproximadamente 400 y aproximadamente 450°C y dicha presión está entre 7 y 21 kg/cm².
- 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la relación molar hidrógeno a etileno está en la gama aproximada de 1 a 5.
- 15 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la etilación de dicho mono alquil benceno produce selectivamente sus para y meta derivados con la exclusión sustancial del orto derivado.
- 20 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho mono alquil benceno es tolueno.
- 7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho mono alquil benceno es etilbenceno.
- 25 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aluminosilicato cris-

1 talino es ZSM-5.

9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aluminosilicato cristalino está mezclado con un ligante para el mismo.

5 10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque dicho ZSM-5 está mezclado con un ligante para el mismo.

10 11.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita de aluminosilicato cristalino ha sido sometida a una modificación previa por medio de su combinación con aproximadamente 0,5 a aproximadamente 40 por ciento en peso de al menos un óxido seleccionado del grupo consistente en óxidos de fósforo, antimonio, boro y magnesio.

15 12.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita de aluminosilicato cristalino ha sido sometida a una modificación previa combinando con ella entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 25 por ciento en peso de fósforo.

20 13.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita de aluminosilicato cristalino ha sido sometida a una modificación previa combinando con ella entre aproximadamente 1 y aproximadamente 25 por ciento en peso de un óxido de magnesio.

25 14.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-

1 vindicación 1, caracterizado porque la zeolita de aluminosilicato cristalino ha sido sometida a una modificación previa combinando con ella entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 15 por ciento en peso de fósforo y entre aproximadamente 1
5 y aproximadamente 15 por ciento en peso de un óxido de magnesio.

15.- Un procedimiento para la etilación de mono alquil bencenos.

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

Esta Memoria consta de cincuenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 JUL 1978

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder



15