



ESPAÑA

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

19 ES

11

21

22

NUMERO
463.318
FECHA DE PRESENTACION
18.10.77

10 A 1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
836.403	26.9.77	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 10 G	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE UN HIDROCARBURO.

71 SOLICITANTE (S)
STANDARD OIL COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
200 East Randolph Drive, Chicago, Illinois 60601, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Marvin Ray Klotz

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con la utilización de nuevos borosilicatos cristalinos. Más particularmente, se relaciona con la utilización de nuevos materiales de tamices moleculares cristalinos a base de borosilicatos que tienen propiedades catalíticas y, fundamentalmente, se relaciona con un proceso de conversión de hidrocarburos que utiliza dichos borosilicatos cristalinos.

Los materiales zeolíticos, tanto naturales como sintéticos, han demostrado en el pasado exhibir capacidades catalíticas para muchos procesos de hidrocarburos. Los materiales zeolíticos son aluminosilicatos cristalinos porosos y ordenados que tienen una estructura definida con cavidades grandes y pequeñas interconectadas por canales. Las cavidades y canales por todo el material cristalino son en general de tamaño uniforme permitiendo una separación selectiva de hidrocarburo. En consecuencia, estos materiales han llegado a clasificarse en la técnica en muchos casos como tamices moleculares y se utilizan, en adición a los procesos selectivos de adsorción, por ciertas propiedades catalíticas. Las propiedades catalíticas de estos materiales vienen afectadas también en cierto grado por el tamaño de las moléculas que se permiten selectivamente penetrar en la estructura cristalina, probablemente al entrar en contacto con puntos catalíticos activos dentro de la estructura ordenada de estos materiales.

Generalmente, el término "tamiz molecular" incluye una amplia variedad de materiales cristalinos que contienen iones positivos, tanto naturales como sintéticos. Generalmente vienen caracterizados como aluminosilicatos cristalinos, aunque dentro de esta amplia definición se incluyen otros materiales cristalinos. Los aluminosilicatos cristalinos están

constituídos de redes cristalinas de tetrahedra de mitades SiO_4 y AlO_4 en donde los átomos de silicio y aluminio están reticulados por la participación de átomos de oxígeno. La electrovalencia del átomo de aluminio está equilibrada por el uso de un ión positivo, por ejemplo metales alcalinos o alcalinotérreos.

Los desarrollos de la técnica anterior se han traducido en la formación de muchos materiales cristalinos sintéticos. Los aluminosilicatos cristalinos son los más prevalcientes y, como se describe en patentes y en revistas publicadas, vienen designados por letras u otros símbolos convencionales. Ejemplos de estos materiales son Zeolite A (Patente US 2.882.243), Zeolite X (Patente US 2.882.244), Zeolite Y (Patente US 3.130.007), Zeolite ZSM-5 (Patente US 3.702.886), Zeolite ZSM-11 (Patente US 3.709.979), Zeolite ZSM-12 (Patente US 3.832.449) y otros.

Técnica relevante es la mostrada en la Patente USA anterior No. 3.702.886, que reivindica el aluminosilicato cristalino Zeolite ZSM-5 y el método para producir el mismo. Esta patente se limita a la producción de una zeolita en donde están presentes óxidos de aluminio o galio en la estructura cristalina junto con óxidos de silicio o germanio. Una proporción específica de los últimos a los primeros se hace reaccionar para producir una clase de zeolitas designadas por ZSM-5 que se limita a aluminio o galo-silicatos o germanatos cristalinos y que tienen un modelo de difracción de rayos X específico. Las Patentes ZSM-11 y ZSM-12 anteriores se limitan similarmente a aluminio o galo-silicato o germanato cristalino que tienen también un modelo de difracción de rayos X específico.

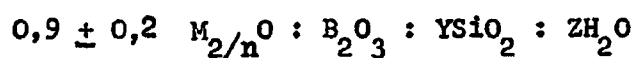
La producción de los materiales ZSM utiliza un sistema mixto en el cual se mezclan aluminato sódico y un material que contiene silicio junto con hidróxido sódico y una base orgánica tal como hidróxido de tetrapropilamonio o bromuro de tetrapropilamonio, bajo condiciones de reacción específicas, para formar el aluminosilicato cristalino deseado.

La Patente US No. 3.941.871 describe y reivindica un organosilicato que tiene muy poco aluminio en su estructura cristalina y que posee un modelo de difracción de rayos X similar al de la composición ZSM-5. Esta Patente se considera como técnica relevante.

Otra técnica relevante incluye las Patentes US Nos. 3.329.480 y 3.329.481 las cuales se relacionan con "zircono-silicatos" y "titano-silicatos" respectivamente.

La presente invención, sin embargo, se relaciona con una nueva familia de materiales cristalinos sintéticos estables caracterizados como borosilicatos e identificados como AMS-1B, que tienen un modelo de difracción de rayos X específico. Los borosilicatos cristalinos AMS-1B reivindicados se forman por reacción de una sal de boro y un material que contiene silicio en un medio básico.

Según el aspecto amplio de la invención, la misma se relaciona con un borosilicato cristalino que tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, como la que sigue:



en donde M es al menos un catión que tiene una valencia n, Y es entre 5 y 500 aproximadamente y Z es entre 0 y 160 aproximadamente, mostrando dicho borosilicato los espaciamientos

interplanares y resistencias asignadas, como se describe en la Tabla I de esta Memoria.

5 Según un aspecto más preferido, Y tiene un valor entre 40 y 500 aproximadamente y Z tiene un valor entre 0 y 40 aproximadamente.

Según otra forma de realización amplia, la invención se relaciona con un borosilicato cristalino que tiene la siguiente composición, en términos de óxidos:

10 $0,9 \pm 0,2 (WR_2O) + (1-W) M_{2/n}O : B_2O_3 : YSiO_2 : ZH_2O$
en donde R es tetraalquilamonio, M es un catión de metal alcalino, W es superior a 0 e inferior o igual a 1, Y tiene un valor entre 5 y 500, Z tiene un valor entre 0 y 160 aproximadamente, y que muestra los espaciamientos interplanares y resistencias asignadas, que se describen en la Tabla 2 de esta Memoria.

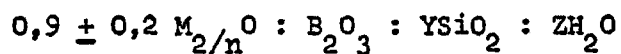
15 Según un aspecto más preferido, W tiene un valor entre 0,6 y 0,9 aproximadamente, Y es de 20 a 500 aproximadamente y Z es de 0 a 40 aproximadamente.

20 Según otra forma de realización, la invención se relaciona con un procedimiento para la conversión de un hidrocarburo, que comprende poner en contacto dicho hidrocarburo, bajo condiciones de conversión, con un borosilicato cristalino que tiene la siguiente composición, en términos de relaciones molares de óxidos:

25 $0,9 \pm 0,2 M_{2/n}O : B_2O_3 : YSiO_2 : ZH_2O$
en donde M es al menos un catión que tiene una valencia n, Y es de 5 a 500 aproximadamente y Z es de 0 a 160 aproximadamente, mostrando dicho borosilicato los espaciamientos inter-

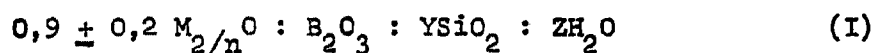
planares y resistencias asignadas que se describen en la Tabla I de esta Memoria.

5 Según otra forma de realización, la invención se relaciona con un procedimiento para la isomerización catalítica de una alimentación de xileno, que comprende poner en contacto dicha alimentación, bajo condiciones de isomerización, con un borosilicato cristalino que tiene la siguiente composición, en términos de relaciones molares de óxidos:



10 en donde M es al menos un catión que tiene la valencia n, Y es de 5 a 500 aproximadamente y Z es de 0 a 40 aproximadamente, mostrando dicho borosilicato cristalino los espaciamentos interplanares y resistencias asignadas que se describen en la Tabla I de esta Memoria.

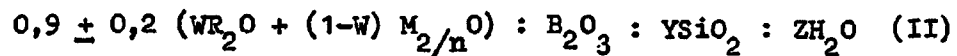
15 La presente invención se relaciona con un nuevo borosilicato cristalino, sintético, AMS-1B. Esta familia de materiales de borosilicatos cristalinos AMS-1B tiene un modelo de difracción de rayos X específico, como se muestra en las siguientes tablas. Los borosilicatos cristalinos AMS-1B se pueden caracterizar en general, en términos de la relación molar de óxidos, como se ofrece en la ecuación I:



20 en donde M es al menos un catión, n es la valencia del catión, Y es de 5 a 500 aproximadamente y Z representa el agua presente en dicho material, con un valor de 0 hasta 160 aproximadamente o más.

25 Según otro caso, el borosilicato cristalino AMS-1B se puede representar en términos de relaciones molares de óxidos para el material cristalino no activado o calcinado

todavía a elevadas temperaturas, tal y como se ofrece en la siguiente ecuación II:



5 en donde R es tetrapropilamonio, M es al menos un catión, n es la valencia del catión, Y es de 5 a 500 aproximadamente, Z es de 0 a 160 aproximadamente y W es un valor superior a 0 e inferior a 1.

10 El catión original, "M" en las formulaciones anteriores, se puede reemplazar de acuerdo con técnicas bien conocidas, al menos en parte, mediante intercambio iónico con otros cationes. Cationes sustitutos preferidos incluyen los cationes tetraalquilamonio, iones metálicos, iones amonio, iones hidrógeno y mezclas de los anteriores.

15 Cationes particularmente preferidos son aquellos que hacen que el borosilicato cristalino AMS-1B sea catalíticamente activo, especialmente para la conversión de hidrocarburos. Estos materiales incluyen hidrógeno, metales de tierras raras, aluminio, metales de los grupos IB, IIB y VIII de la Tabla Periódica, metales nobles, manganeso, etc,
20 y otros materiales y metales catalíticamente activos conocidos en la técnica. Los componentes catalíticamente activos pueden estar presentes en una cantidad de 0,05 a 25 % en peso aproximadamente con respecto al borosilicato cristalino AMS-1B.

25 Los miembros de la familia de borosilicatos cristalinos AMS-1B poseen una estructura cristalina específica y diferenciada. Los modelos de difracción de rayos X registrados, generados por estos materiales, fueron obtenidos utilizando técnicas de difracción de energía convencionales. El difractómetro de rayos X fue un instrumento Phillips que utili-

zaba radiación alfa de cobre K en combinación con un monocromómetro de focalización AMR y una ranura de compensación teta, en la cual su abertura varía con el ángulo teta.

5 La información del difactómetro fue procesada a través de un plan hardware/software Canberra y registrada por medio de un registrador de banda y registro tabular. La ranura de compensación y el plan Canberra tienden a aumentar la proporción cresta/fondo mientras se reducen las intensidades de cresta para bajos ángulos teta [alto d (\AA)] y se
10 aumentan las intensidades de cresta para elevados ángulos teta [bajo d (\AA)]. Todos los modelos de difracción de rayos X aquí registrados, utilizaron las anteriores técnicas analíticas.

15 Las intensidades relativas registradas fueron calculadas como $(100 I/I_0)$ en donde I_0 es la intensidad de la cresta registrada más fuerte e I es el valor realmente leído para el espaciamiento interplanar particular.

20 Para facilitar el registro, las intensidades relativas fueron asignadas arbitrariamente a los siguientes valores:

I/I_0	Resistencia asignada
inferior a 10 =	VW
10-19 =	W
20-39 =	M
40-70 =	MS
superior a 70 =	VS

25
30 En la siguiente Tabla I, se muestra un modelo típico de difracción de rayos X que exhibe las líneas significativas que tienen intensidades relativas de 11 o mayor para un borosilicato cristalino AMS-1B después de la calcinación a 535°C:

TABLA I

<u>Espaciamiento interplanar</u> <u>d (A)</u>	<u>Intensidad</u> <u>relativa</u>	<u>Resistencia</u> <u>asignada</u>
11,3 ± 0,2	38	M
10,1 ± 0,2	30	M
6,01 ± 0,07	14	W
4,35 ± 0,05	11	W
4,26 ± 0,05	14	W
3,84 ± 0,05	100	VS
3,72 ± 0,05	52	MS
3,65 ± 0,05	31	M
3,44 ± 0,05	14	W
3,33 ± 0,05	16	W
3,04 ± 0,05	16	W
2,97 ± 0,02	22	M
2,48 ± 0,02	11	W
1,99 ± 0,02	20	M
1,66 ± 0,02	12	W

Un borosilicato AMS-1B que ha sido sometido solamente a un secado suave a 165°C (como material producido) posee un modelo de difracción de rayos X que tiene las siguientes líneas significativas:

TABLA II

<u>Espaciamiento interplanar</u> <u>d (A)</u>	<u>Intensidad</u> <u>relativa</u>	<u>Resistencia</u> <u>asignada</u>
11,4 ± 0,2	19	W
10,1 ± 0,2	17	W
3,84 ± 0,05	100	VS
3,73 ± 0,05	43	MS
3,66 ± 0,05	26	M
3,45 ± 0,05	11	W
3,32 ± 0,05	13	W
3,05 ± 0,05	12	W
2,98 ± 0,02	16	W
1,99 ± 0,02	10	W
1,66 ± 0,02	20	M

Los datos del registrados de banda del borosilicato calcinado, ofrecidos en la Tabla I anterior, demuestran que este material tenía las siguientes líneas de difracción de rayos X:

TABLA III

Espaciamiento interplanar d (Å)

<u>Ensayo 1</u>	<u>Ensayo 2*</u>
11,3	11,2
10,2	10,0
7,49	7,37
6,70	6,70
6,41	6,36
6,02	5,98
5,71	5,67
5,60	5,57
5,01	5,34
4,62	5,01
4,37	4,62
4,27	4,35
4,00	4,25
3,85	4,00
3,72	3,85
3,64	3,70
3,48	3,64
3,44	3,46
3,30	3,42
3,14	3,30
3,04	3,25
2,98	3,12
2,86	3,04
2,71	2,97
2,60	2,86
2,48	2,71
2,39	
2,32	
2,22	
2,00	
1,99	
1,95	
1,91	
1,86	
1,75	
1,66	

* Este ensayo terminó a 2,71 d (Å)

Los borosilicatos cristalinos AMS- $\frac{1}{2}$ B son útiles en procesos de cracking e hidrocracking catalíticos. Dichos borosilicatos cristalinos tienen propiedades catalíticas rela-

5 tivamente útiles en otros procesos de refino de petróleo tales como la isomerización de parafinas normales y naftenos, el reformado de ciertas alimentaciones, la isomerización de aromáticos especialmente la isomerización de aromáticos polialquil-
10 sustituídos tales como ortoxileno, el desproporcionamiento de aromáticos tal como tolueno para formar mezclas de otros productos más valiosos incluyendo benceno, xileno y otros bencenos metil-sustituídos superiores y en la hidrodeshalquilación. Cuando se utilizan como catalizador en procesos de isomerización con cationes adecuados colocados sobre los puntos intercambiables con iones dentro del borosilicato cristalino AMS-1B, se obtienen selectividades razonablemente altas para la producción de los isómeros deseados.

15 La actividad para que estos materiales sean estables bajo altas temperaturas o en presencia de otros agentes desactivantes normales, hace que esta clase de materiales cristalinos sea relativamente valiosa para operaciones a elevadas temperaturas, incluyendo los tipos cíclicos de cracking catalítico fluidizado u otros procesados.

20 Los borosilicatos cristalinos AMS-1B pueden emplearse como catalizadores o como adsorbentes, en donde el metal alcalino forma, la forma amónica, la forma hidrógeno o cualquier otra forma catiónica univalente o multivalente. Pueden emplearse mezclas de cationes. Los borosilicatos cristalinos AMS-1B se pueden emplear también en combinación íntima
25 con un componente hidrogenante tal como tungsteno, vanadio, molibdeno, renio, níquel, cobalto, cromo, manganeso o un metal noble tal como platino o paladio, o metales de tierras raras, en donde ha de efectuarse una función de hidrogenación-des-
30 hidrogenación. Tales componentes pueden ser intercambiados en la composición en los puntos catiónicos, representados por el término "M" en las fórmulas anteriores, impregnarse o mezclarse íntima-
mente de forma física con la misma. Según un ejemplo, se puede co

locar platino sobre el borosilicato con un ión que contiene metal platino.

El catión original asociado con el borosilicato cristalino AMS-1B puede reemplazarse, como antes se ha mencionado, por una amplia variedad de otros cationes según métodos conocidos en la técnica. Los métodos de intercambio iónico se describen en muchas patentes incluyendo la patente USA 3.140.249, patente USA 3.140.251 y patente USA 3.140.253, cuyas enseñanzas se incorporan en la presente invención.

Después del intercambio iónico, impregnación o contacto con otro material para colocar materiales catalíticamente activos dentro o sobre la estructura del borosilicato, el material se puede lavar y secar luego a temperaturas de 65,5 a 316°C. A continuación se puede calcinar en aire o nitrógeno o combinaciones de ambos, a temperaturas estrechamente reguladas, del orden de 260 a 816°C, durante varios periodos de tiempo.

El intercambio iónico dentro del punto catiónico en el interior del material cristalino, tendrá en general un efecto relativamente insignificante sobre el modelo global de difracción de rayos X que genera el material de borosilicato cristalino. Pueden presentarse pequeñas variaciones en varios espaciamientos sobre el modelo de rayos X, pero el modelo global permanece esencialmente el mismo. Pueden ocurrir también pequeños cambios en los modelos de difracción de rayos X como resultado de las diferencias de procesado durante la obtención del borosilicato, sin embargo, el material cairá aún dentro de la clase genérica de borosilicatos cristalinos ANS-1B definidos en términos de sus modelos de difracción de rayos X, como se muestra en las tablas I, II y III o en los ejemplos que siguen.

El borosilicato cristalino de la invención puede incorporarse como un borosilicato puro en un catalizador o adsorbente o puede mezclarse con varios aglutinantes o bases en fun-

ción del uso procesal proyectado. En muchos casos, el borosilicato cristalino puede pelletizarse o extruirse. El borosilicato cristalino puede combinarse con materiales activos o inactivos, zeolitas de origen sintético o natural, así como materiales inorgánicos u orgánicos que son de utilidad para aglutinar al borosilicato. Otros materiales conocidos incluyen mezclas de sílice, sílice-alúmina, soles de alúmina, arcillas tales como bentonita o caolín u otros aglutinantes bien conocidos en la técnica. El borosilicato cristalino puede mezclarse también íntimamente con materiales matriz porosos, tales como sílice-zirconia, sílice-magnesia, sílice-alúmina, sílice-toria, sílice-berilia, sílice-titania, así como composiciones tri-componentes que incluyen, no de forma limitativa, a sílice-alúmina-toria y muchos otros materiales bien conocidos en la técnica. El contenido en borosilicato cristalino puede variar desde un bajo porcentaje hasta 100% del producto acabado total.

El borosilicato cristalino AMS-1B se puede preparar en general mezclando, en un medio acuoso, óxidos de boro, sodio o de cualquier otro metal alcalino y silicio, y un compuesto de tetraalquilamonio. Las relaciones molares de los diversos reactantes pueden variarse considerablemente para producir los borosilicatos cristalinos AMS-1B. En particular, las relaciones molares de los reactantes, en términos de los varios óxidos para preparar el borosilicato, pueden variar como se indica en la siguiente tabla IV.

TABLA IV

	<u>Relación molar</u>
SiO_2/B_2O_3	5-600 (o mayor)
$R_4N / (R_4N + Na)$	0,1-1
OH^-/SiO_2	0,01-10

en donde R es alquilo y preferiblemente propilo. Las cantidades anteriores pueden variarse en concentración del medio acuoso. En general es preferible que la relación molar de agua al ión hidroxilo varíe de 10 a 500 aproximadamente o más.

5 Mediante una simple regulación de la cantidad de boro (como B_2O_3) en la mezcla de reacción, es posible variar la relación molar SiO_2/B_2O_3 en el producto final, en una gama de 40 a 500 aproximadamente o más. En los casos en donde se lleva a cabo un esfuerzo deliberado para eliminar
10 aluminio de la estructura cristalina del borosilicato, debido a su influencia adversa sobre el proceso de conversión particular, las relaciones molares de SiO_2/Al_2O_3 pueden superar fácilmente 2.000-3.000. Esta relación es en general solamente limitada por la disponibilidad de materias primas libres de
15 aluminio.

Las relaciones molares de SiO_2/B_2O_3 en el producto cristalino final pueden variar de 4 a 500 aproximadamente o más. Las preparaciones reales de laboratorio bajo las condiciones generales descritas aquí producen relaciones molares
20 SiO_2/B_2O_3 a partir de 40 aproximadamente o menos. Las relaciones inferiores pueden producirse generalmente empleando métodos de producción que todavía se encuentran dentro del alcance de las enseñanzas de esta Memoria.

En base a propiedades conocidas de los aluminosilicatos mordenita y ferrierita, los presentes borosilicatos
25 cristalinos tendrán aproximadamente 4,5 tetrahedra BO_4 por célula unitaria para relaciones molares SiO_2/B_2O_3 alrededor de 80. A la vista de esto, parece que existe un solo BO_4 para relaciones molares SiO_2/B_2O_3 alrededor de 500. Por encima
30 de esta relación, existirían muchas células unitarias que no

5 contienen un tetrahedro BO_4 y la estructura cristalina resul-
tante no podría ser considerada como un borosilicato. No exis-
ten criterios establecidos para determinar a que relación
molar SiO_2/B_2O_3 el material cristalino deja de ser un boro-
silicato. Parece seguro suponer que a elevados valores
10 SiO_2/B_2O_3 por encima de 1.000 o más) la influencia de los
tetrahedros BO_4 en la estructura cristalina se disminuye en
cierto grado y el material cristalino dejaría ya de relacionar-
se como un borosilicato.

10 Bajo condiciones razonablemente controladas,
empleando la información anterior, se produce el borosilicato
cristalino AMS-1B de la invención. Condiciones típicas de reac-
ción incluyen el calentamiento de los reactantes a una tempe-
ratura de 90 a 250°C aproximadamente o mayor, durante un pe-
15 riodo de tiempo de unas cuantas horas a unas cuantas semanas
o más. Las gamas de temperatura preferida son de 150 a 180°C
aproximadamente con la cantidad de tiempo necesaria para la
precipitación del borosilicato cristalino AMS-1B. Condiciones
especialmente preferidas incluyen una temperatura próxima a
20 265°C durante un periodo de 7 días aproximadamente.

El material así formado se puede separar y
recuperar por medios conocidos, tal como filtración. Este
material se puede secar suavemente durante un tiempo que osci-
la entre unas cuantas horas y unos cuantos días, a diversas
25 temperaturas, para formar una torta seca que puede triturarse
por sí misma a un polvo o a pequeñas partículas y extruirse,
pelletizarse o conformarse en configuraciones adecuadas para
su uso proyectado. Normalmente, el material preparado después
del secado suave, contendrá ión tetraalquilamonio dentro de
30 la masa sólida siendo necesario una activación o calcinación

ulterior en el caso de que se desee eliminar este material del producto formado.

5 Normalmente, las condiciones de calcinación a elevada temperatura tendrán lugar a temperaturas que oscilan entre 427 y 871°C aproximadamente o mayores. Las temperaturas de calcinación extremas pueden resultar perjudiciales para la estructura cristalina o pueden destruirla totalmente. En general, no existe necesidad de emplear una temperatura más allá de 926,5°C aproximadamente con el fin de separar el catión tetraalquilamonio del material cristalino original formado.

10 Cuando el borosilicato cristalino AMS-1B se emplea como catalizador de hidrocracking, la alimentación de la carga de hidrocracking puede pasar sobre el catalizador a temperaturas entre 260 y 454°C aproximadamente o mayores, empleando relaciones molares conocidas de hidrocarburo a hidrógeno y variando las presiones desde unos cuantos kg/cm^2 hasta muchos miles de kg/cm^2 . La velocidad espacial horaria líquida y otros parámetros de proceso, pueden variarse de forma consistente con las enseñanzas bien conocidas de la técnica.

20 En la utilización del borosilicato para el proceso de cracking catalítico en lecho fluidizado, se pueden utilizar condiciones operativas bien conocidas, incluyendo temperaturas entre 260 y 649°C aproximadamente en la zona de reacción y temperaturas entre 427 y 704°C en la zona de regeneración. Los tiempos de contacto, alimentación y otras condiciones del proceso son ya conocidos en la técnica.

25 El borosilicato cristalino AMS-1B específico es también adecuado como catalizador de reformado para utilizarse con los componentes de hidrogenación adecuados, bajo condiciones de reformado bien conocidas, incluyendo temperatu-

30

5 ras entre 260 y 566°C aproximadamente o mayores, presiones comprendidas entre unos cuantos kg/cm^2 relativos y 21-70 kg/cm^2 relativos y velocidades espaciales horarias líquidas y relaciones molares de hidrocarburo a hidrógeno consistentes con los valores conocidos en la técnica del reformado.

10 La presente composición es adecuada también para la isomerización y desproporcionamiento de hidrocarburos. En especial es de utilidad para la isomerización en fase líquida o vapor de xilenos y especialmente la isomerización de xilenos mixtos para formar productos de paraxileno predominantemente. Las condiciones de isomerización incluyen temperaturas de 93 a 538°C aproximadamente, relaciones molares de hidrógeno a hidrocarburo de 0 a 20 aproximadamente, velocidades espaciales horarias líquidas del orden de 0,01 a 90 aproximadamente. La elección de los metales catalíticamente activos
15 que han de ser colocados en el borosilicato cristalino AMS-1B pueden efectuarse entre cualquiera de los bien conocidos en la técnica. El níquel parece ser el particularmente adecuado para la isomerización de aromáticos.

20 Los borosilicatos cristalinos AMS-1B de la invención se pueden emplear también como adsorbentes para adsorber selectivamente isómeros o hidrocarburos específicos en general de una corriente de líquido o vapor.

25 Los siguientes ejemplos se ofrecen como formas de realización específicas de la presente invención y no deberán ser considerados como limitativos del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLO 1

30 Se prepara un borosilicato cristalino AMS-1B disolviendo 0,25 g de H_3BO_3 y 1,6 g de NaOH en 60 g de agua

destilada. A continuación se añaden 9,4 g de bromuro de tetra-
n-propilamonio (TPABr) y se disuelve de nuevo. Finalmente,
se añaden 12,7 g de Ludox-AS (30% sólidos) con agitación vigo-
rosa. La adición de Ludox proporciona una solución lechosa,
5 gelatinosa y cuajada. Esta solución se coloca en un bombo de
reacción y se cierra. El bombo se coloca en un horno a 165°C
y se deja allí durante 7 días. Al final de este tiempo, se
abre y se filtra su contenido. El material cristalino recupe-
rado se lava con cantidades abundantes de agua y se seca enton-
10 ces a 165°C en un horno de circulación forzada de aire. El ma-
terial seco se identifica por difracción de rayos X como un
material cristalino que tiene un modelo AMS-1B típico con una
cristalinidad del 100%. El rendimiento es de 2 g aproxima-
damente.

15 EJEMPLO 2

En este ejemplo, se emplea el borosilicato cris-
talino AMS-1B del ejemplo 1 para producir un catalizador que
tiene capacidad de isomerización.

El material del ejemplo 1 se calcina a 593°C
20 en aire durante 4 horas para separar la base orgánica. El
tamiz calcinado se intercambia una vez con una solución de
20 g de NH_4NO_3 en 200 ml de agua y a continuación una segunda
vez con 20 g de NH_4OAc en 200 ml de agua a 88°C durante 2 ho-
ras. El borosilicato intercambiado se seca y calcina en aire
25 por calentamiento del mismo a 482°C en 4 horas, manteniendo
el borosilicato a 482°C durante 4 horas y enfriándolo entonces
a 38°C en 4 horas. El material calcinado se intercambia con
100 ml de una solución al 5% de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durante 2 horas
a 88°C. El tamiz se lava con agua y el Ni^{++} se lava totalmente
30 del tamiz. El tamiz se seca y calcina de nuevo empleando el

procedimiento anterior. Se dispersan 2 g aproximadamente del borosilicato en 16,9 g de hidrosol de PHF-Al₂O₃ (8,9 % de sólidos) y se mezcla completamente. Se mezclan 1 ml de agua destilada y 1 ml de NH₄OH concentrado y se añade a la lechada con mezclado intensivo. La mezcla AMS-1B-Al₂O₃ se coloca en un horno de secado a 165°C durante 4 horas. El material seco se calcina de nuevo empleando el procedimiento anterior. El catalizador calcinado se tritura a malla 30-50 y se impregna con 2 ml de una solución al 5% de (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O en agua destilada. El catalizador se seca de nuevo y se activa mediante una cuarta calcinación programada.

El catalizador calcinado contiene 65 % en peso de borosilicato y 35 % en peso de alúmina amorfa con aproximadamente 0,5 % en peso del sólido total como nique.

Se coloca 1 g del catalizador tamizado y activado en el micro-reactor y se sulfura con H₂S durante 20 minutos a temperatura ambiente. El catalizador se coloca entonces bajo presión de hidrógeno y se calienta a 316°C. Después de 1 hora, se pasa alimentación a través del micro-reactor bajo las siguientes condiciones:

Temperatura	427°C
Presión	10,5 kg/cm ² relativos
WHSV	6,25 hrs. ⁻¹
H/HC, relación molar	7

La alimentación líquida y las corrientes efluentes de esta operación se muestran a continuación. Debido a las limitaciones de instalación sobre la unidad de cribado, solamente se llevó a cabo y registró el análisis sobre las corrientes de líquido. La producción final de productos ligeros sobre este catalizador fue baja como se evidencia a partir del

análisis cromatográfico de gas por la corriente de gases de salida de la unidad. Se determinó que el volumen de gas de salida no redujo sustancialmente los rendimientos de líquido globales sobre el catalizador.

Componente	Alimentación líquida, % en peso	Producto líquido, % en peso
Parafinas y naftenos	0,03	0,08
Benceno	--	1,51
Tolueno	0,077	0,26
Etilbenceno	19,71	17,35
Paraxileno	--	19,43
Metaxileno	79,80	46,40
Ortoxileno	0,38	14,96
C ₉ ⁺ *	--	1, [*]

*Valores aproximados solo.

EJEMPLO 3

Se prepara una solución de 600 g de agua, 2,5 g de H₃BO₃ y 7,5 g de NaOH. Se añaden 94,3 g de TPABr a la mezcla original y se disuelve. A continuación, se añaden 114,5 g de Ludox-AS (30% en peso sólidos) a la mezcla líquida original, con fuerte agitación.

La mezcla resultante se coloca en un bombo de reacción y se cierra. El bombo se coloca en un horno a 165°C durante 7 días.

A continuación se lava y se seca los sólidos recuperados, en la forma descrita en el ejemplo 1. El boro-silicato cristalino se identifica como AMS-1B y muestra un modelo de difracción de rayos X similar al de la Tabla II.

EJEMPLO 4

Un borosilicato similar al preparado en el ejemplo 1, se calcina a 593°C aproximadamente y se analiza luego para determinar su composición global. Los resultados son los siguientes:

5

Componente

	SiO ₂ , % en peso	94,90
	B ₂ O ₃	1,06
	Na ₂ O	0,97
10	Al ₂ O ₃	0,057
	Fe ₂ O ₃	0,029
	Volátiles*	2,984
	<hr/>	
	Total	100,000

Relación molar

15	SiO ₂ /B ₂ O ₃	104,5
	Na ₂ O/B ₂ O ₃	1,0
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2824,4
	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	8787,0
	SiO ₂ / (Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)	2146,2

20 *Valor asumido para 100% total.

Se preparan otros borosilicatos en la forma descrita en general en el ejemplo 1 excepto que se varía el contenido en H₃BO₄ lo cual se traduce en relaciones molares SiO₃/B₂O₃ que oscilan entre 50 y 160 o más, antes de la calcinación o intercambio del borosilicato. Después del intercambio con materiales catalíticos adecuados, la relación molar SiO₂/B₂O₃ aumenta generalmente a un valor de 80-100 para un borosilicato preparado que tenía una relación molar SiO₂/B₂O₃ de 50 aproximadamente.

25

EJEMPLO 5

Se preparan tres materiales de borosilicato de forma similar al método descrito en el ejemplo 1. Los materiales recuperados se calcinan a 535°C y se analizan luego con respecto al contenido en boro y silicio, como a continuación se indica:

<u>Borosilicato</u>	<u>Boro, % en peso</u>	<u>Relación molar</u>
A	0,66	47,4
B	0,64	49,1
C	0,71	44,5

Después del intercambio iónico con acetato amónico, el borosilicato se calcina a 535°C. Se determina lo siguiente:

<u>Borosilicato</u>	<u>Relación molar $\frac{\text{SiO}_2}{\text{B}_2\text{O}_3}$</u>
A	75,1
B	71,2
C	64,2

Se lleva a cabo el análisis de difracción de rayos X en polvo sobre muestras de los anteriores borosilicatos después de haber sido calcinados a 535°C pero antes del intercambio iónico. A continuación se muestran los modelos registrados para intensidades relativas (I/I_0) de 10 ó más. La Tabla III anterior muestra los espaciamientos interplanares indicados desde un registrador de banda para dos lotes de borosilicato A después de la calcinación a 535°C pero antes del intercambio iónico.

TABLA V

(Borosilicato A)

	<u>Espaciamiento interplanar d</u> <u>(Å)</u>	<u>Intensidad relativa</u> <u>(I/I₀)</u>
5	11,34	38
	10,13	30
	6,01	14
	4,35	11
	4,26	14
10	3,84	100
	3,72	52
	3,65	31
	3,44	14
	3,33	16
15	3,04	16
	2,97	22
	2,48	11
	1,99	20
	1,66	12

TABLA VI

(Borosilicato B)

	<u>Espaciamiento interplanar d</u> <u>(Å)</u>	<u>Intensidad relativa</u> <u>(I/I₀)</u>
25	11,35	41
	10,14	31
	6,02	15
	4,26	15
	3,84	100

TABLA VI (Continuación)

	<u>Espaciamiento interplanar d (Å)</u>	<u>Intensidad relativa (I/I₀)</u>
	3,72	52
	3,65	33
5	3,44	13
	3,32	15
	3,04	16
	2,97	22
	2,48	11
10	1,99	20
	1,66	12

TABLA VII

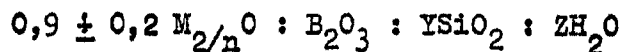
(Borosilicato C)

	<u>Espaciamiento interplanar d (Å)</u>	<u>Intensidad relativa (I/I₀)</u>
15	11,40	33
	10,17	29
	6,03	13
	5,62	10
	4,27	14
20	3,84	100
	3,73	51
	3,65	30
	3,44	13
	3,32	16
25	3,05	16
	2,98	21
	1,99	19
	1,66	12

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la conversión de un hidrocarburo, caracterizado porque comprende poner en contacto dicho hidrocarburo, bajo condiciones de conversión, con un borosilicato cristalino que tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, como sigue:



10 en donde M es al menos un catión que tiene la valencia n; Y es de 4 a 500 aproximadamente; y Z es de 0 a 160 aproximadamente (mostrando dicho borosilicato las líneas de difracción de rayos X y resistencias que se especifican en las tablas I, II de la memoria descriptiva, y también las líneas de difracción de rayos X mostrados en la tabla III, ensayo 1, de la memoria descriptiva).

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Y es de 20 a 500 aproximadamente.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Y es de 20 a 500 aproximadamente y Z es de 0 a 40 aproximadamente.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Y es de 40 a 500 aproximadamente y Z es de 0 a 40 aproximadamente.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la conversión es un cracking y las condiciones de conversión incluyen una temperatura de 260 a 593°C, una presión que oscila entre la atmosférica y unos 175 kg/cm² relativos y una velocidad espacial horaria líquida de 0,1 a 75 aproximadamente.

30 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la conversión es un hidrocracking y las condiciones de conversión incluyen una temperatura de 232 a 482°C, una

relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 1 a 100 aproximadamente, una presión entre 1,4 y 175 kg/cm² aproximadamente y una velocidad espacial horaria líquida de 0,1 a 50 aproximadamente.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la conversión es una isomerización y las condiciones de conversión incluyen una temperatura de 149 a 538°C, una presión entre la atmosférica y unos 210 kg/cm² relativos, una velocidad espacial horaria líquida de 0,1 a 50 aproximadamente y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 0,1 a 35 aproximadamente.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque las condiciones de isomerización incluyen una temperatura de 121 a 482°C aproximadamente, una presión entre 0 y 70 kg/cm² relativos aproximadamente, una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo del orden de 0 a 20 aproximadamente y una velocidad espacial horaria líquida de 1 a 20 aproximadamente.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque M es elegido entre los cationes alquilamonio, amonio, hidrógeno, metálicos y mezclas de los anteriores.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque M comprende níquel.

25 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque M comprende hidrógeno, níquel y un metal alcalino.

 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque M comprende hidrógeno y níquel.

 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el borosilicato tiene la siguiente composición, en términos de óxidos:

30 0,9 ± 0,2 (WR₂O + M₂/nO) : B₂O₃ : YSiO₂ : 2H₂O

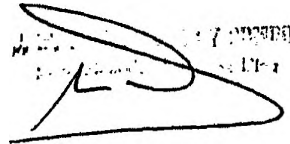
en donde R es tetrapropilamonio, M es un catión de metal alcali
no, W es superior a 0 e inferior o igual a 1, Y es de 4 a 500
aproximadamente, Z es de 0 a 160 aproximadamente.

5 14.- Procedimiento para la conversión de un hidrocar-
buro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente
Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 15 FEB. 1979

STANDARD OIL COMPANY

 A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name, is written over a faint, illegible stamp or set of lines.