



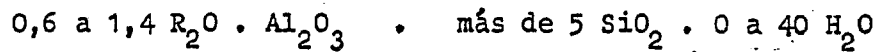
Esta invención se relaciona con un procedimiento de conversión de hidrocarburos en presencia de un catalizador consistente en un material que contiene sílice que posee al menos las propiedades de intercambio de cationes y adsorción selectiva que son comunes a las zeolitas y sus derivados. El material catalítico empleado en el procedimiento de esta invención será denominado a continuación como "zeolita FU-1" o simplemente como "FU-1". El material FU-1, similar a la zeolita nu-1 descrita en la solicitud británica copendiente No. 40631/75.- 4957/76 - 31641/76, a la cual corresponde la Patente holandesa publicada No. 7.610.766, se puede preparar por reacción de una fuente de sílice y una fuente de alúmina, en presencia de compuestos de amonio cuaternario metilados y/o compuestos de fosfonio cuaternario metilados, en condiciones adecuadas de composición molar de la mezcla a temperatura y tiempo, cuyas condiciones se asemejan en parte a las de la producción de nu-1, por lo que es posible producir cada una de ellas con la otra como impureza.

Ya se ha descrito un número considerable de preparaciones de zeolitas que implican al catión tetrametilamonio. Estas han sido reconocidas hasta el final de 1.972 por D.W. Breck en "Zeolite Molecular Sieves" (Wiley-Interscience 1974) páginas 304-312, 348-378. A continuación se ofrece una lista de aquellos que se creen ser los ejemplos más pertinentes, con referencias, de las preparaciones de zeolitas descritas hasta septiembre de 1.977:

N - A, N - X, N - Y	Pat. US 3.306.922; J. Chem. Soc. 1961, 971;
N	Pat. US 3.414.602; J. Chem. Soc. Dalton 1972, 2534-;
ZK-4	Pat. británica 1.026.879; Inorg. Chem. 1966, <u>5</u> 1537-;

	alfa	Pat. británica 1.074.130 (US 3.375.205)
	ZSM-4	Pats. británicas 1.117.568, 1.227.294, 1.297.256, 1.321.460 y 1.365.318
	omega	Pat. británica 1.178.186
5	TMA - ofretita	Pat. británica 1.188.043
	AG-2	Pat. británica 1.413.470
	FW	Pat. Canadiense 996.536 (US No. Serie 684.428 de 20 Nov. 1967)
	Phi	Pat. Alemana OS 2.513.682 (US No. Serie 456.803 de 1 de abril de 1.974).
10	TMA - Na - E	J. Chem. Soc. A 1970, 1470-1475 en 1474
	nu-1	Solicitud británica 40631/75 - 4957/76 - 31641/76, publicada como solicitud holandesa 7.610.766.

15 De acuerdo con la invención, un material que contiene sílice, denominado a continuación como FU-1, tiene la composición química:



20 en donde R es un catión monovalente o  $1/n$  de un catión de valencia n y  $\text{H}_2\text{O}$  es agua de hidratación adicional al agua idealmente presente cuando R es H, y que tiene un modelo de difracción de rayos X practicamente como se indica en la siguiente Tabla I:

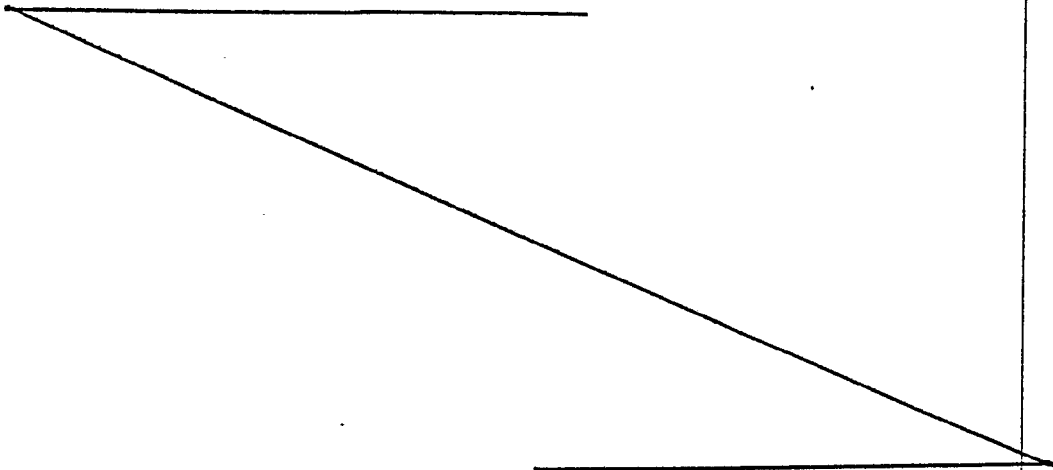


TABLA 1

d (A)	100 I/I <sub>0</sub>	d (A)	100 I/I <sub>0</sub>
9,51	31	4,48	6
8,35	8	4,35	13
6,92	28	4,07	19
6,61	9	4,00	9,4
6,26	9	3,89	13
5,25	16	3,73	28
4,61	63	3,68	3
		3,44	100

5

10

15

20

25

Estas líneas fueron medidas sobre la forma sodio/tetrametilamonio (TMA) de FU-1 que se describe en el siguiente ejemplo 1, pero se encontró que el modelo de la forma hidrógeno, tal y como se ejemplifica por el correspondiente material (Ejemplo 2) a partir del cual había sido separado la totalidad de TMA y casi 300 ppm p/p de Na<sub>2</sub>O, difiere neglignblemente del modelo anterior. Las crestas de difracción observadas son muy amplias, lo cual sugiere que FU-1, al menos en la forma producida, se presenta en pequeñas cristalitas con un diámetro normalmente de 100-500 unidades Angstrom (A).

Una tabla de difracción de rayos X más detallada se ofrece en el siguiente ejemplo 25 y en los dibujos adjuntos en los cuales:

La figura 1 se relaciona con FU-1 en la forma sintetizada y secada, conteniendo óxido de sodio y óxido de tetrametilamonio (TMA) y sus productos de descomposición; y

La figura 2 se relaciona con FU-1 a partir del

cual se han separado el sodio y TMA, es decir, en su forma hidrógeno.

El FU-1 tiene un espectro infrarrojo, que tiene algunas características en común con el espectro de las zeolitas conocidas. Sus crestas de absorción más claras se indican en la Tabla 2. Estos datos fueron determinados utilizando la técnica Nujol para los materiales descritos en el ejemplo 24.

TABLA 2

Na, TMA		H	
Frecuencia cm <sup>-1</sup>	Absorción	Frecuencia cm <sup>-1</sup>	Absorción
1230-1240	media	1230-1240	media
1055-1065	fuerte	1070-1080	fuerte
950 <sup>*</sup>	débil	950 <sup>*</sup>	nada
780-790	débil	800	débil
590	débil	590-600	débil
430-440	media-fuerte	440-450	media-fuerte

\* La absorción a 950 cm<sup>-1</sup> se debe a TMA.

La estructura cristalina de FU-1, tal y como se muestra por examen al microscopio electrónico con un aumento de hasta 500.000, puede consistir en láminas muy finas de plaquetas que se entrelazan angularmente, normalmente de 50 a 400 Å de espesor y aglomeradas en paquetés de un espesor total del orden de 0,1 a 10 micras.

Dentro de la definición anterior de la composición química, el número de moléculas de SiO<sub>2</sub> es más normalmente

de al menos 10, por ejemplo 15-300, y parece ser que el material FU-1 se forma más fácilmente en un estado de alta pureza cuando el número de moléculas de  $\text{SiO}_2$  es del orden de 15 a 45, por ejemplo 15 a 30. Se cree como desusual la exhibición de "propiedades hidrofóbicas" (véase más abajo) para dicho bajo nivel de  $\text{SiO}_2$ . El límite superior para  $\text{SiO}_2$  que puede existir en la estructura de FU-1 no se conoce todavía.

Esta definición incluye tanto FU-1 recientemente preparado como también formas del mismo resultantes de la deshidratación y/o calcinación y/o intercambio iónico. En el FU-1 recientemente preparado, el radical R es o incluye amonio o fosfonio elegido entre amonio cuaternario metilado y fosfonio cuaternario metilado y sus productos de degradación catiónicos (denominados a continuación como Q) y pueden incluir un metal alcalino, convenientemente sodio, normalmente en un grado de 0,1 a 0,4 moles por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El material recientemente preparado contiene también frecuentemente compuesto cuaternario en exceso a 1,4 moléculas de  $\text{R}_2\text{O}$  que aparecen en la definición de la composición, normalmente en la gama de 0,5 a 2,5 moléculas. Si la estequiometría de FU-1 es la misma que la estequiometría de las zeolitas verdaderas, parece ser que todo este  $\text{R}_2\text{O}$  en exceso está atrapado en la red cristalina.

El contenido en  $\text{H}_2\text{O}$  de FU-1 recientemente preparado depende de las condiciones en las cuales ha sido secado después de la síntesis y normalmente es del orden de 1-20 molecular por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cuando la temperatura de secado es de 70 a 140°C.

En las formas calcinadas de FU-1, R puede ser un metal alcalino pero incluye menos compuesto de amonio o fosfonio que en el material recientemente preparado, puesto que estos compuestos se separan por calcinación, en presencia de aire,

vapor de agua o amoniaco, dejando hidrógeno como catión de equilibrio.

5 Entre las formas ionicamente intercambiadas de FU-1, la forma amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) es de importancia puesto que se puede convertir facilmente a la forma hidrógeno por calcinación. La forma hidrógeno y las formas que contienen metales introducidos por intercambio iónico, se describen adicionalmente a continuación.

10 El material FU-1 tiene propiedades de tamices moleculares análogas a las propiedades de las zeolitas conocidas. Puesto que sorbe facilmente isobutano, en un grado de 4% p/p a 25°C y 760 mm de presión, cuando se encuentra en la forma hidrógeno conteniendo menos de 300 ppm de  $\text{Na}_2\text{O}$  y conteniendo 0,3 % p/p de carbono después de la calcinación para separar TMA, sus puertas de entrada tienen evidentemente un diámetro superior a 5 A. Puesto que sorbe p-xileno lentamente, sus puertas de entrada son de un diámetro de 6 A aproximadamente. Para esta finalidad y en la siguiente Tabla 3, el diámetro molecular es el diámetro "CSA", es decir el ancho de la molécula en el plano en el cual su área en sección transversal es mínima. Este parámetro se discute en el artículo citado anteriormente "Zeolite Molecular Sieves", página 636. El diámetro CSA de isobutano es de 5 A, ofreciéndose en la Tabla 3 otros diámetros.

20 En la Tabla 3 se ofrecen porcentajes de absorción representativos a 25°C, p/po 0,5 aproximadamente, balance de absorción McBain, para FU-1 en varias formas.

TABLA 3

Muestra	%C	Tiempo, min.	Sorbato y ancho CSA, A				
			agua 2,7	n-hexano 4,3	trietilamina <sup>3</sup> 6,9	p-xileno 5,9	m-xileno 6,1
Ejemplo 1 (sin calcinar)		120	1,7	3,7	NA	0,3	NA
Ejemplo 2 (calcinado con aire)	0,3	120	1,3	9,1	NA	0,4	NA
		1020	NA	NA	NA	5,0	NA
Ejemplo 22 (calcinado con aire)	por debajo de 0,2	5	4,4	7,6	6,3	0,7	NADA
		120	9,4	8,0	10,0	0,7	0,1
23 A (i) (calcinado con aire)	0,8	10	0,4	3,2	4,2	0,2	NADA
		60	3,7	3,4	4,7	0,8	0,1
23 A (ii) H-RE-FU-1	por debajo de 0,2	10	5,4	2,7	4,0	3,4	NADA
		60	6,4	4,1	5,1	4,4	0,3
23 B (calcinado con NH <sub>3</sub> y luego con aire)	NADA	10	3,7	3,3	4,3	4,4	NADA
		60	6,5	3,7	5,0	4,5	0,4
24 (calcinado con aire)	por debajo de 0,2	10	4,0	3,1	5,1	0,3	NADA
		60	7,0	4,4	8,0	0,4	0,4

TABLA 3

Muestra	%C	Tiempo, min.	agua 2,
Ejemplo 1 (sin calcinar)		120	1,7
Ejemplo 2 (calcinado con aire)	0,3	120	1,3
		1020	NA
Ejemplo 22 (calcinado con aire)	por debajo de	5	4,4
	0,2	120	9,4
23 A (i) (calcinado con aire)	0,8	10	0,4
		60	3,7
23 A (ii) H-RE-FU-1	por debajo de	10	5,4
	0,2	60	6,4
23 B (calcinado con NH <sub>3</sub> y luego con aire)	NADA	10	3,7
		60	6,5
24 (calcinado con aire)	por debajo de	10	4,0
	0,2	60	7,0

Sorbato y ancho CSA, A				
agua 2,7	n-hexano 4,3	triethylamina* 6,9	p-xileno 5,9	m-xileno 6,1
1,7	3,7	NA	0,3	NA
1,3	9,1	NA	0,4	NA
NA	NA	NA	5,0	NA
4,4	7,6	6,3	0,7	NADA
9,4	8,0	10,0	0,7	0,1
0,4	3,2	4,2	0,2	NADA
3,7	3,4	4,7	0,8	0,1
5,4	2,7	4,0	3,4	NADA
6,4	4,1	5,1	4,4	0,3
3,7	3,3	4,3	4,4	NADA
6,5	3,7	5,0	4,5	0,4
4,0	3,1	5,1	0,3	NADA
7,0	4,4	8,0	0,4	0,4

Cuando FU-1 contiene más de 0,2 % de carbono, que está presente como compuestos cuaternarios y sus productos de descomposición, es "hidrofóbico", es decir, adsorbe más n-hexano que agua, al menos para cortos tiempos de absorción. Cuando  
5 contiene más de 0,2 % de dicho carbono, el material sorbe agua y n-hexano más aproximadamente igual, pero la sorción de agua es todavía desigual a la de muchas zeolitas conocidas, la cual en las condiciones usadas alcanza un 90% de sorción de equilibrio en 10 minutos. El material H - RE- FU-1 del ejemplo 24 es,  
10 sin embargo, más normal a este respecto.

Las variantes de Fu-1 de especial interés incluyen la forma hidrógeno conteniendo menos de 4.000, especialmente menos de 1.000 ppm de metal alcalino, calculado como  $\text{Na}_2\text{O}$ ; y también formas en las cuales el contenido en compuestos cuaternarios o sus productos de descomposición, expresado como carbono,  
15 es del orden de 0,05 a 1 % p/p como resultado de la calcinación en aire o inferior a 0,05 % p/p como resultado de la calcinación en amoniaco.

De éste modo parece ser que para la forma  
20 Na/TMA de FU-1, la sorción de n-hexano es del orden de 1,5 a 3 veces la sorción de agua y que, para H FU-1 adecuadamente preparado, esta relación puede ser de 5 a 10. Para la separación de p-xileno a partir de mezclas con sus isómeros, podría utilizarse evidentemente la forma de metal de tierra rara de Fu-1  
25 y la forma calcinada en amoniaco de FU-1.

El FU-1 se caracteriza adicionalmente por su capacidad de absorción para varios colorantes. A continuación se ofrece una comparación con las zeolitas conocidas:

(a) colorantes catiónicos

TABLA 4

	acriflavina	fenosafranina	carbocianina	rojo metilo	rojo toluleno
H FU-1	nada	muy fuerte	media	nada	nada
H nu-1	nada	nada	muy fuerte	muy fuerte	nada
H ZSM-5	muy fuerte	muy fuerte	muy fuerte	muy fuerte	muy fuerte
H Y	media	nada	muy fuerte	nada	nada
H					
mordenita	muy fuerte	nada	muy fuerte	nada	nada

(b) otros colorantes

5

TABLA 5

	Alizarina	Aurina	aluminon C.I.724
H FU-1	nada	nada	nada
H nu-1	débil	nada	nada
H ZSM-5	muy fuerte	muy fuerte	muy fuerte
H Y	nada	nada	nada
H mordenita	media	muy fuerte	media

10

La patente principal No. 463.862 reivindica un procedimiento para la producción de FU-1 que comprende hacer reaccionar una mezcla acuosa que consiste en al menos una fuente de sílice, al menos una fuente de alúmina y al menos un compuesto de amonio cuaternario metilado o un compuesto de fosfonio metilado, teniendo la mezcla la siguiente composición molar:

	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	al menos 10, preferiblemente 10 a 200, esp. hasta 80
	$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	0,2 a 12,0 preferiblemente 0,2 a 0,4, esp. 0,4 a 0,8
5	$\text{X}^- / \text{SiO}_2$	0 a 3,0
	$\text{Q}^+ / (\text{Q}^+ + \text{Ak}^+)$	0,05 a 1,0, especialmente 0,2 a 0,9
	$\text{OH}^-(\text{Ak}^+(\text{Q}^+ + \text{Ak}^+)) / \text{SiO}_2$	0 a 0,8, especialmente 0,1 a 0,5
	$\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$	25 a 250, especialmente 50 a 150

10 en donde  $\text{Q}^+$  es el ion amonio cuaternario metilado o el ion fosfonio cuaternario metilado;  $\text{Ak}^+$  es el ion de metal alcalino; y  $\text{X}^-$  es un anión monovalente de un ácido fuerte o  $1/n$  de un anión de ácido fuerte de valencia  $n$ ; eligiéndose las condiciones para producir un precipitado que contiene al menos 20 %

15 p/p de FU-1.

Esta definición del método de síntesis se ofrece en términos de teoría iónica y tiene en cuenta la presencia de aniones de ácidos fuertes y de cationes de metales alcalinos y cuaternarios introducidos por adición deliberada

20 o formados in situ añadiendo un ácido fuerte o una sal de ácido fuerte de aluminio o Q. Cuando no están presentes dichos aniones o cationes, la definición del método se reduce a la siguiente forma:

25	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	al menos 10, preferiblemente 10 a 200, esp. hasta 80
	$\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	0 a 0,4, especialmente 0,05 a 0,25
	$(\text{Ak}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$	0,1 a 6,0 preferiblemente 0,1 a 2,0 esp. 0,2 a 0,4
	$\text{H}_2\text{O} / (\text{Ak}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O})$	50 a 500, especialmente 100 a 300
30	$\text{Q}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O})$	0,05 a 1,0, especialmente 0,2 a 0,9

en donde Q es amonio cuaternario metilado o fosfonio cuaternario metilado; y  $Ak_2O$  y  $Q_2O$  se refieren a  $Ak_2O$  y  $Q_2O$  libres solamente; eligiéndose las condiciones para producir un precipitado que contiene al menos 20 % de FU-1.

5 Las expresiones " $Ak_2O$  libre" y " $Q_2O$  libre" se entienden generalmente en la técnica de las zeolitas para representar hidróxidos o sales de ácidos muy débiles tales como ácido aluminico o ácido silícico, de modo que  $Ak_2O$  y  $Q_2O$  sean eficaces en la reacción de síntesis de zeolitas. Si se utiliza vidrio soluble (solución de silicato sódico) como fuente de sílice, el contenido en  $Ak_2O$  y/o  $Q_2O$  libre puede disminuirse hasta un valor dentro de la gama especificada añadiendo ácido o añadiendo alúmina y/o Q en forma de una sal de un ácido fuerte, por ejemplo como sulfato, nitrato o haluros. Cuando están presentes  $Ak_2O$  y/o  $Q_2O$  no libres, las proporciones relativas de  $Ak_2O$  y  $Q_2O$  libres, se supone que son las mismas que las proporciones relativas del contenido total en iones Ak e iones Q.

Las condiciones más amplias anteriormente definidas son numéricamente similares a las especificadas para la producción de la zeolita nu-1, pero dentro de éstas gamas la formación de FU-1 se favorece por las siguientes condiciones:

- 20 (a) relación limitada de sílice alúmina en la mezcla de síntesis, especialmente hasta 80, por ejemplo en la gama de 20 a 60;
- 25 (b) valores relativamente bajos de la relación  $Q^+ / (Ak^+ + Q^+)$ , por ejemplo, del orden de 0,2 a 0,4;
- (c) agitación a velocidades relativamente altas, en función del valor de la relación (b). Por ejemplo cuando la relación (b) es de 0,3, la velocidad periférica de una paleta rotativa en la mezcla es con preferencia de al menos  $60 \text{ cm seg}^{-1}$  y
- 30

cuando la relación (b) es 0,9, la velocidad es con preferencia de al menos  $120 \text{ cm seg}^{-1}$ . Estas velocidades se aplican a una paleta de 25 mm de diámetro que se mueve con una separación de 25 mm desde otros miembros sólidos y naturalmente sería diferente para operaciones a mayor escala. Preferiblemente, la agitación debe ser tal que mantenga a toda la mezcla en estado bien mezclado, en lugar de aplicar simplemente esfuerzo cortante a elementos de pequeño volumen sucesivamente;

5

(d) contenido en agua relativamente alto y poco disolvente, si es que le hay, distinto al agua;

10

(e) germinación con FU-1 o con zeolita nu-1; posiblemente pueden ser adecuados como semillas otros materiales que contienen sílice y los resultados obtenidos utilizando sílice sólida altamente dispersada, tal como aerosil o sílice precipitada de calidad reforzante de caucho, sugiere que la sílice misma puede proporcionar núcleos para el crecimiento de la red cristalina de FU-1. La proporción de semillas es adecuadamente del orden de 5-15 % p/p de la sílice en la fuente de sílice, pero parece ser que las cantidades inferiores, por ejemplo hasta 1% aproximadamente e incluso 0,2 %, tienen un efecto de utilidad.

15

20

Estas condiciones pueden ser resumidas como aquellas que proporcionan una elevada velocidad de renovación del suministro de especies solubles en la superficie de un reactante sólido. Por ejemplo, la formación de FU-1 puede depender del ataque por iones de metal alcalino e iones silicato sobre un precipitado de silico-aluminato formado en una etapa anterior de la síntesis, de modo que, en las condiciones de fuerte agitación, la sílice es lixiviada del precipitado disminuyendo así su contenido en sílice en la gama típica de FU-1, mientras

25

30

que en condiciones de agitación débil dicha lixiviación de sílice cesa pronto en ausencia de suministros renovados de iones de metal alcalino e iones silicato, permitiendo así que el precipitado de sílice cristalice con poca, si es que hay alguna, pérdida de sílice. Otro mecanismo posible es que la formación de FU-1 requiere una elevada velocidad de suministro de iones aluminato en los puntos en donde se absorben en una red cristalina que contiene sílice, para dar FU-1 en las primeras etapas de la reacción, tanto si la red cristalina pertenece a la fuente de sílice o al FU-1 o a la zeolita semilla. La invención naturalmente no queda limitada a este mecanismo. En los ejemplos se describen algunas de las combinaciones de condiciones conocidas para producir FU-1 a diversos niveles de pureza, incluyendo prácticamente el 100%.

En las preparaciones al margen de las condiciones descritas en los ejemplos, es aconsejable comprobar mediante muestreo y examen de rayos X que se forma FU-1 en un estado adecuado de pureza en línea con los procedimientos de control normalmente utilizados en la preparación de zeolitas, como resultado de la naturaleza metastable de las zeolitas.

La fuente de sílice puede ser cualquiera de las normalmente consideradas para utilizarse en la síntesis de zeolitas, por ejemplo sílice sólida en polvo, ácido silícico, sílice coloidal o sílice disuelta. Entre las sílices preferidas empleables se encuentran las sílices precipitadas, especialmente las obtenidas por precipitación a partir de una solución de silicato de metal alcalino, tal como el tipo conocido como "KS 300" hecho por AKZO, y productos similares, sílices aerosil, sílices ahumadas y geles de sílice adecuadamente en las cavidades utilizadas como pigmentos reforzantes para caucho

o caucho de silicona. Pueden emplearse sílices coloidales de varios tamaños de partícula, por ejemplo 10-15 ó 40-50 micras, vendidas con las marcas registradas "LUDOX", "NALCOAG" y "SYTON". Las sílices disueltas utilizables incluyen silicatos de vidrio soluble comercialmente disponibles que contienen 5 0,5 a 6, especialmente 2 a 4 moles de  $\text{SiO}_2$  por mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  ó  $\text{K}_2\text{O}$ , silicatos de metal alcalino "activos" como se definen en la Patente británica No. 1.193.254 y silicatos preparados disolviendo sílice en hidróxido de metal alcalino o de amonio 10 cuaternario como etapa preliminar de la producción de la mezcla de síntesis. Se puede emplear una mezcla de fuentes de silicatos.

La fuente de alúmina es más convenientemente un aluminato de metal alcalino, pero puede ser o incluir una sal 15 de aluminio, por ejemplo el cloruro, nitrato o sulfato, o la alúmina misma, la cual debe estar preferiblemente en forma hidratada o hidratable tal como alúmina coloidal, pseudo-böhmite, böhmite, gamma-alúmina ó el alfa ó beta trihidrato.

Parte o la totalidad de la alúmina se puede proporcionar por un compuesto de aluminosilicato, adecuadamente 20 en el grado de al menos 20%, especialmente 50 a 100% p/p de la fuente de alúmina. Este no incluye a cualquier aluminosilicato añadido como semilla. Si el compuesto de aluminosilicato contiene suficiente sílice, el mismo puede proporcionar la totalidad de la fuente de sílice. Sin embargo, puesto que la relación de sílice a alúmina de FU-1 es superior a la relación existente en los compuestos de aluminosilicato disponibles, la mezcla de reacción contendrá normalmente otra fuente de sílice. Dicho compuesto de aluminosilicato puede ser sintético o de 25 origen natural. Si es sintético, el mismo puede ser, por ejem- 30

5 plo, un compuesto cristalino, tal como una zeolita adecuada,  
o un compuesto amorfo tal como un gel o un precursor de zeolita  
o un catalizador de cracking de sílice/alúmina. Si es de origen  
natural, el mismo puede ser, por ejemplo, una arcilla tal como  
10 caolín (especialmente en la forma conocida como metacaolín pre-  
parado por calcinación de caolín a 500-950°C, especialmente  
530-600°C), o uno o más de los materiales attapulgita, dickita,  
halloysita, illita o montmorillonita. Si se desea, puede em-  
plearse una zeolita de origen natural. Pueden emplearse sus-  
15 tancias tales como nefolina y calsilita, las cuales son de ori-  
gen natural o sintético. En la preparación de la mezcla de  
reacción, deberán tenerse en cuenta otros reactantes produci-  
dos como parte del material de aluminosilicato, tal como agua  
y compuestos de metal alcalino; y preferiblemente deberán estar  
20 ausentes prácticamente cualquier constituyente interferente.  
El compuesto de aluminosilicato utilizado puede ser el prepa-  
rado mediante tratamiento con ácido o cationes no interferentes  
del correspondiente compuesto que contenga cationes interfe-  
rentes. Si se desea, el aluminosilicato se puede desaluminizar  
25 mediante lixiviación ácida o al cromo. Si el aluminosilicato  
se introduce en forma conformada, las condiciones de síntesis  
se pueden elegir para producir FU-1 en forma conformada,  
siendo de este modo innecesarias las etapas de aglomeración.

El radical Q es con preferencia tetrametilamonio.

25 El contenido en agua de la mezcla de reacción es  
con preferencia superior a 500, especialmente de 1.000 a 5.000,  
moles por mol de  $Al_2O_3$ .

30 La reacción debe continuarse con preferencia  
hasta un tiempo en el cual la fase sólida contenga menos de  
50% p/p de FU-1. Un tiempo típico es el de 12 a 300 horas. La

temperatura es convenientemente de 80 a 250°C y en condiciones por otra parte comparables parece ser convenientemente inferior a la temperatura empleada en la fabricación de zeolita nu-1. Cuando no está presente semilla alguna, la temperatura es con preferencia de 150 a 230°C, al objeto de obtener FU-1 adecuadamente pura dentro de un tiempo conveniente. Sin embargo, cuando están presentes semillas, pueden emplearse temperaturas de 90 a 200°C, siendo por otra parte las preferidas. Al final del periodo de reacción, la fase sólida se recoge en un filtro y se lava encontrándose entonces lista para las ulteriores etapas tales como secado, deshidratación, intercambio iónico y separación de compuestos carbonados.

si el producto de síntesis ha de ser calcinado en cualquier momento, la temperatura de calcinación preferida es de 350 a 500°C. Cuando está presente oxígeno deberán tomarse las debidas precauciones para evitar un sobrecalentamiento. Las condiciones de calcinación se eligen para llevar a cabo el grado requerido de separación de carbono, como anteriormente se ha explicado. Si el producto de síntesis contiene iones de metal alcalino, estos han de ser al menos parcialmente separados al objeto de preparar la forma hidrógeno de FU-1, pudiéndose realizar ésto por intercambio iónico con un ácido, especialmente un ácido mineral fuerte, tal como ácido clorhídrico, o por medio del compuesto amónico, preparado por intercambio iónico con una solución de una sal amónica, tal como cloruro amónico. Dicho intercambio iónico se puede realizar enlechando una o varias veces con la solución. La zeolita se calcina normalmente después del intercambio iónico y se puede calcinar antes o entre las etapas. Preferiblemente, se reemplaza al menos la mitad de los iones de metal alcalino por hidrógeno o amonio. El material FU-1 que contiene hasta 4.000 ppm

p/p de metal alcalino y con preferencia hasta 1.000 ppm, calculado como  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente, resulta de gran utilidad como catalizador ácido o como soporte para un catalizador de hidrogenación/deshidrogenación.

5                    En general, los cationes de zeolita FU-1 pueden reemplazarse por cualquier catión metálico y particularmente por los cationes de los metales de los grupos IA, IB, IIA, IIB, III (incluyendo tierras raras), VIIA (incluyendo manganeso), VIII (incluyendo metales nobles) y por plomo y bismuto. La  
10 Tabla Periódica es la ofrecida en "Abridgments of Specifications" publicado por la Oficina de Patentes británica.

                  Con el fin de preparar un catalizador, el material FU-1 se puede incorporar en una matriz inorgánica, con  
15 otros materiales que pueden ser inertes o bien catalíticamente activos. La matriz puede estar presente simplemente como un agente aglomerante para mantener entre sí las pequeñas partículas de zeolita (0,1 a 10 micras) o se puede añadir como un diluyente para controlar la cantidad de conversión en un proceso que, de otra parte, procede a una velocidad demasiado  
20 alta, conduciendo al ensuciamiento del catalizador como resultado de una excesiva formación de coque. Los diluyentes inorgánicos típicos incluyen los materiales soporte catalíticos tales como alúmina, sílice y arcillas caolínicas, bentonitas, montmorillonitas, sepiolita, attapulgita, tierra de batán,  
25 materiales porosos sintéticos tales como  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{BeO}$ ,  $\text{SiO} - \text{TiO}_2$ , o cualquier combinación de estos óxidos. Una forma eficaz de mezclar zeolita FU-1 con tales diluyentes consiste en mezclar lechadas acuosas adecuadas en una tobera de mezclado y a continuación  
30 secar por aspersion la lechada. Se pueden emplear otras formas de mezcla. Los tratamientos tales como intercambio iónico y

separación de los compuestos carbonados pueden realizarse antes, durante o después de la formación de la matriz o en más de una etapa.

5 Si el material FU-1 en cualquier forma catiónica o como un material compuesto catalítico, se intercambia o impregna con componentes de hidrogenación/deshidrogenación, tales como Ni, Co, Pt, Pd, Re, Ph, se pueden preparar catalizadores de hidrocracking y de reformado, especialmente si el contenido en  $Al_2O_3$  no es superior a 0,03 % p/p como  $Na_2O$  equivalente.  
10 te.

La invención proporciona un procedimiento para la conversión de hidrocarburos en presencia de un catalizador que contiene FU-1, que es activo en las reacciones de hidrocarburos tales como las reacciones de cracking y/o isomerización catalizadas por ácido. El proceso de cracking es especialmente aplicable a alimentaciones pesadas que contienen  
15 más de 10 átomos de carbono en la molécula incluyendo los productos de cracking una proporción desusualmente elevada de hidrocarburos por debajo de  $C_6$ .

20 Entre las reacciones de isomerización se encuentra la equilibración de mezclas de xileno, especialmente como una etapa en la producción de para-xileno. De este modo, y según la invención, el proceso de conversión de hidrocarburos comprende poner en contacto un alquilbenceno o una mezcla de  
25 alquilbencenos, bajo condiciones de isomerización, en fase vapor o líquida, con un catalizador que comprende FU-1.

Las condiciones de isomerización en fase vapor adecuadas incluyen una temperatura de 100 a 600°C, preferiblemente 200 a 450°C y una presión de 0,5 a 50, preferiblemente  
30 1 a 5 atmósferas absolutas. Estas condiciones se utilizan

preferiblemente en ausencia de hidrógeno libre adicional y con FU-1 sin contener componentes de hidrogenación/deshidrogenación.

5 Las condiciones de isomerización en fase líquida adecuadas incluyen una temperatura de 0 a 350°C, una presión de 1 a 200, preferiblemente 5 a 70 atmósferas absolutas y, en un sistema de flujo, una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) del orden de 1 a 100, preferiblemente 1 a 30, utilizando las mayores velocidades de flujo al emplear mayores  
10 temperaturas. Opcionalmente, está presente un diluyente, convenientemente uno o más de aquellos diluyentes que tienen una temperatura crítica superior a la temperatura de isomerización a utilizar, incluyendo tolueno, trimetilbenceno, naftenos y parafinas. Preferiblemente, el diluyente, si está presente,  
15 se emplea en una cantidad de 1 a 90% p/p de la alimentación a la reacción de isomerización. En este proceso de fase líquida, el catalizador preferiblemente carece de componente de hidrogenación/deshidrogenación y no está presente hidrógeno libre adicional.

20 Opcionalmente, la isomerización en fase vapor se efectúa en presencia de hidrógeno. Una relación molar adecuada de hidrógeno a alquilbenceno es de 3 a 30:1. Si se utiliza hidrógeno, el catalizador debe comprender un componente de hidrogenación/deshidrogenación, preferiblemente un metal  
25 del grupo VIII de la Tabla Periódica, especialmente platino. La cantidad de metal reside preferiblemente en la gama de 0,1 a 2% p/p con respecto al catalizador total. Si se desea, el catalizador puede contener uno o más metales adicionales, por ejemplo, ronio, adecuadamente en una cantidad de 0,1 a 2%  
30 p/p con respecto al catalizador total.

Preferiblemente, el alquilbenceno es un xileno, por ejemplo m-xileno, para la conversión a p-xileno, o una mezcla de xilenos, posiblemente con etilbenceno. La cantidad de etilbenceno presente dependerá en cierto grado de la fuente de la mezcla de xilenos pero normalmente será del orden de 0 a 25 % p/p, especialmente 6 a 25% p/p de la alimentación, puesto que el proceso es capaz de manejar alimentaciones que contienen cantidades relativamente altas de etilbenceno.

La isomerización se puede realizar en presencia de vapor de agua en una concentración, por ejemplo, de 500 a 10.000 y con preferencia de 1.000 a 5.000 ppm p/p de la alimentación.

En una forma preferida, el proceso de isomerización se efectúa en presencia de un alcano  $C_{2-10}$  y/o hidrocarburo alicíclico, en una concentración de 0,5 a 20, especialmente 1,5 a 12 % de la alimentación, adecuadamente en ausencia de hidrógeno, sin contener el catalizador componente de hidrogenación, por el cual se quiere dar a entender un componente que hidrogenaría al alquilbenceno al correspondiente nafteno bajo las condiciones de la reacción, en el caso de que estuviera presente hidrógeno.

Hidrocarburos alicíclicos adecuados incluyen octahidroantracenos, tetralina, decalina, ciclohexano, ciclooctano y ciclohexilciclohexano, así como sus derivados alquílicos, especialmente alquílicos  $C_1$  a  $C_4$ , por ejemplo mono-, di-, tri- y tetra-metilciclohexanos, etilciclohexano, etilmetil- y dietil-ciclohexanos. Alcanos adecuados incluyen especialmente aquellos que tienen al menos un átomo de hidrocarburo secundario o terciario, por ejemplo isobutano, isopentano o isohexano.

En cualquier proceso de conversión de hidrocarburos, según la invención, los contenidos en metal alcalino, ión cuaternario y compuesto cuaternario atrapado pueden ponerse en los valores óptimos para el proceso particular a realizar.

5 Las formas preferidas antes citadas de FU-1, en las cuales al menos 50% de los iones de metal alcalino se reemplaza por hidrógeno o amonio, y especialmente aquellas formas que no contienen más de 4.000 ppm p/p de metal alcalino, calcunado como  $\text{Na}_2\text{O}$ , son de una amplia aplicación. Los menores contenidos de metal

10 alcalino, por ejemplo de hasta 1.000 y especialmente de hasta 300 ppm p/p, como  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente, se prefieren en el material FU-1, para utilizarse en la catálisis de la isomerización de xilenos. Parece ser innecesario la presencia de iones distintos a hidrógeno y a los iones de los metales del grupo VIII

15 (para la hidroisomerización). El material FU-1 contiene adecuadamente compuestos onio y sus productos de descomposición, en un grado de 0,05 a 1 % p/p, tal y como están presentes después de la separación sustancial de dichos materiales por calcinación en aire, cuando ha de utilizarse en la isomerización de

20 xilenos.

El catalizador que contiene FU-1 llega a cubrirse lentamente con carbono durante la conversión de hidrocarburos. Se puede regenerar por combustión del carbono, adecuadamente por medio de una mezcla de nitrógeno-aire conteniendo

25 3 a 6 % p/p de oxígeno. Una temperatura adecuada es la de 400 a 500°C y la oxidación se realizará normalmente hasta que el gas de salida contenga menos de 500 ppm p/v de dióxido de carbono.

En los ejemplos, la composición de las mezclas de síntesis se calcula con respecto a la base de las siguientes especificaciones de ingredientes, en donde los porcentajes se ofrecen en peso:

30

TABLA 6

	Fórmula	Peso molecular
Aluminato sódico	1,25 Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	143,6 por Na <sub>2</sub> O libre
Sulfato de aluminio	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .16H <sub>2</sub> O	179,4 por Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 630,4 por Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 105,1 por X <sup>-</sup> 39,4 por H <sub>2</sub> O
Sílice KS300 -	varios lotes, composición indicada en los ejemplos.	
Sílice Aerosil 300	SiO <sub>2</sub> 99,8% menos de 0,02% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Na <sub>2</sub> O	60
Metasilicato sódico pentahidratado	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	212,05 por SiO <sub>2</sub> ó Na <sub>2</sub> O libre 42,4 por H <sub>2</sub> O
Silicato sódico líquido	Na <sub>2</sub> O.3,4SiO <sub>2</sub> .24H <sub>2</sub> O	698,2 por Na <sub>2</sub> O libre 205,4 por SiO <sub>2</sub> 38,8 por H <sub>2</sub> O
Hidróxido sódico	NaOH	80 por Na <sub>2</sub> O libre
Sulfato sódico	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71,03 por X <sup>-</sup>
Hidróxido de tetrametil-amonio TMAOH (menos de 50 ppm Na <sub>2</sub> O)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH 25% H <sub>2</sub> O 75%	182 por Q <sub>2</sub> O 18
TMACl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl	219 por Q <sub>2</sub> O; 109,5 por X <sup>-</sup>
Acido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98% H <sub>2</sub> O 2%	50 por X <sup>-</sup> 900 por H <sub>2</sub> O añadida 50 por H <sub>2</sub> O (por neutralización)

Observaciones:

1. La semilla no se tiene en cuenta como ingrediente y viene indicada con un asterisco en las siguientes tablas.
2. El "Na<sub>2</sub>O libre" significa Na<sub>2</sub>O añadido como hidróxido, aluminato o silicato y se toma como igual a la mitad del número de iones OH.
3. El agua de lavado era desmineralizada.

En los ejemplos se aplican las siguientes observaciones generales:

1. En cada preparación, la mezcla se agita completamente a temperatura ambiente antes de calentarla a la temperatura de síntesis.
2. Los porcentajes y ppm son en peso, a menos que se diga lo contrario.
3. Las velocidades espaciales del proceso se expresan como GHSV (volúmenes de gas por unidad de volumen de zeolita por hora) o como WHSV (peso de alimentación por unidad de peso de espacio cargado con catalizador por hora).
4. Los modelos de difracción de rayos X se determinaron por medio de radiación alfa Cu K en un difractómetro vertical Philips.
5. "Pyrex" es una marca registrada en Gran Bretaña.

EJEMPLO 1

Preparación de Na-TMA-FU-1

La mezcla de reacción tiene la composición:  
12,64 Na<sub>2</sub>O . 5,4(TMA)<sub>2</sub>O . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 59,3 SiO<sub>2</sub> . 3586 H<sub>2</sub>O  
Se suspende sílice sólida (56,5 g de KS300, lote A, 98,9% SiO<sub>2</sub>, 1,1% Na<sub>2</sub>O) en una mezcla de 61,6 g de solución de TMAOH en 700 g de agua. En 100 g de agua se disuelven 2,8 g de aluminato sódico y 13,5 g de hidróxido sódico y la solución resultante se agita en la suspensión de sílice en un periodo de

10 minutos. La mezcla total se calienta a 160°C con agitación recíproca en un autoclave de acero inoxidable, de 1 litro de capacidad, bajo una presión de 20 atmósferas de nitrógeno, durante 6 días. La fase sólida se recoge en un filtro, se lava y se seca luego durante la noche a 120°C, para dar un producto de la composición:

0,33 Na<sub>2</sub>O . 1,3(TMA)<sub>2</sub>O . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 22SiO<sub>2</sub> . 5,5 H<sub>2</sub>O  
del cual aproximadamente 0,6 moles de (TMA)<sub>2</sub>O puede ser no estructural. Su modelo de difracción de rayos X tiene las crestas establecidas en la Tabla 1 anterior. Las crestas son amplias y típicas de un producto cristalino mal definido, pero el principal constituyente es evidentemente un material desconocido, es decir FU-1. A partir de la anchura de la cresta en 5,25A, el tamaño medio de la cristalita parece ser de 400 A aproximadamente y a partir de la anchura en 4,61 A parece ser de 150 A aproximadamente.

El material se examina por microscopio electrónico bajo un aumento de 50.000 y puede observarse que está en forma de láminas muy delgadas, probablemente arrugadas, aglomeradas en partículas de 0,1 a 10 micras de diámetro. (En el posterior examen de muestras de FU-1, bajo un mayor aumento, la estructura laminar arrugada parece deberse a plaquetas angularmente entremezcladas).

En el siguiente ejemplo 2 se describe las determinaciones de los datos de sorción.

#### EJEMPLO 2

#### Preparación de la forma hidrógeno de FU-1 y determinación de las propiedades de sorción

Una muestra del producto del ejemplo 1 se calienta lentamente a 450°C, controlando la velocidad de calentamiento

to para evitar cualquier subida de temperatura debido a la combustión de TMA tras lo cual se calcina durante la noche a 450°C en una corriente de aire saturado con agua a 25°C. A continuación se enfría y se refluje durante 5 horas con 2 ml de ácido clorhídrico al 5% en agua por gramo de FU-1, se filtra y se lava con agua desmineralizada. El producto lavado se vuelve a enlechar con 60 ml de ácido clorhídrico al 3,65% en agua, se agita durante 1 hora a 50°C, se lava y se seca. El producto seco, la forma hidrógeno de FU-1, contiene 0,3 % de carbono y 300 ppm de Na<sub>2</sub>O y exhibe un modelo de difracción de rayos X negligiblemente diferente del mostrado por el producto del ejemplo 1.

Se deja que muestras del producto seco alcancen el equilibrio en presencia de vapores de (separadamente) agua, n-hexano, isobutano y p-xileno. Los resultados se ofrecen en la anterior Tabla 3.

### EJEMPLO 3

#### Empleo de FU-1 en el cracking de hidrocarburos

Una muestra de la forma hidrógeno de FU-1 del ejemplo 2, se carga a un reactor "pulsado" y se calienta a 450°C en un flujo de nitrógeno (0,98 kg/cm<sup>2</sup> relativos) de 3 litros/hora aproximadamente. A continuación se alimentan impulsos de vapor de n-hexadecano a la corriente gaseosa y la mezcla que abandona el material FU-1 se analiza por cromatografía gas-líquido. La conversión de hexadecano es del 80%. Se llevan a cabo ensayos comparativos similares empleando zeolitas HZSM - 5, H nu-1 y REY y un catalizador de cracking de sílice/alúmina. Las distribuciones de producto se establecen en la Tabla 7.

TABLA 7

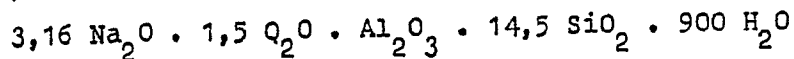
Catalizador	% p/p distribución producto, número de carbonos			
	menos de 6	6 - 7	7 - 10	11 - 15
FU-1	82	9	9	nada
H ZSM-5	51	8	34	7
H nu-1	64	17	13	6
REY	51	28	13	7
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	15	12	8

5 Por consiguiente, el material FU-1 es de un valor potencial cuando se requieren productos en la gama LPG, y la baja proporción de productos C<sub>6</sub> a C<sub>15</sub> sugiere que su tendencia a la aromatización puede ser baja. Los productos del cracking de FU-1 contienen hidrocarburos tanto de cadena recta como ramificada.

EJEMPLO 4

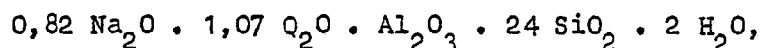
10 Preparación sin semillas en una mezcla de baja relación sílice:  
alúmina

(a) La mezcla de reacción tiene la composición:



15 Se dispersan 49,1 g de sílice sólida KS300A en 275 g de agua y, en la dispersión, se agita una solución preparada disolviendo 59,5 g de solución de TMAOH y 1,7 g de hidróxido sódico en agua y añadiendo entonces a la misma 0,8 g de aluminato sódico. La mezcla se hace reaccionar en un recipiente "Pyrex" de 1 litro introducido en un autoclave de 5 litros bajo una presión de 80 atmósferas de nitrógeno, a 180°C, durante 3 días. La fase sólida se recoge en un filtro, se lava

y se seca durante la noche a 180°C. Tiene la composición:



de la cual aproximadamente 0,9 moléculas de  $\text{Q}_2\text{O}$  pueden ser no estructurales. Su modelo de difracción de rayos X es prácticamente igual al mostrado en la Tabla 1 anterior, sin impurezas detectables. Como en el ejemplo 1, al bajo valor empleado de  $\text{Q}/(\text{Q} + \text{Na})$  no hace falta que la agitación sea vigorosa.

(b) Se efectua un experimento similar empleando 675 moles de agua por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en lugar de 900. El producto es zeolita nu-1. Este resultado es consistente con la hipótesis de que los iones aluminato son menos facilmente disponibles que en "a" debido a la mayor viscosidad.

#### EJEMPLO 5

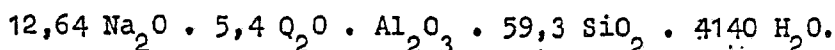
##### Preparación de la mezcla de FU-1 y TMA-sodalita

Se repite el ejemplo 1 excepto que el contenido en agua de la mezcla es de 2.600 moles por mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en lugar de 3.000 y el tiempo de síntesis es de 3 días en lugar de 6. El producto consiste en 80% de FU-1 y 20% de TMA-sodalita.

#### EJEMPLO 6

##### Preparación con semillas de FU-1 casi puro en un reactor de acero inoxidable, a mayores temperaturas.

Una mezcla que tiene la composición:



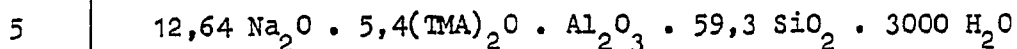
siendo la sílice KS300A y conteniendo además una traza de zeolita nu-1 en forma germinada (aproximadamente 0,5 % sobre la sílice), se hace reaccionar en un autoclave de acero inoxidable, cargado al 75% v/v, sin agitación y sin gas inerte bajo presión, a 220°C, durante 24 horas. La fase sólida se recoge en un filtro, se lava, se seca a 120°C y se examina mediante difracción de rayos X. El producto obtenido consiste en FU-1

con una traza de nu-1.

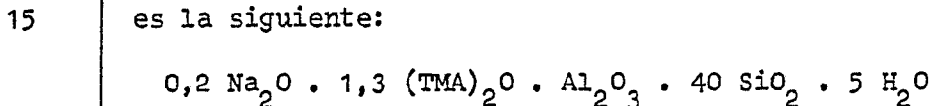
EJEMPLO 7

Preparación con semillas de la mezcla FU-1/nu-1

Como en el ejemplo 1, se prepara la mezcla:



en la escala de 1,75 g de aluminato sódico y se germina con zeolita nu-1 de bajo espaciamento D, al 7% con respecto a la sílice de la mezcla. Se hace reaccionar en un recipiente "Pyrex" de 1 litro, introducido en un autoclave de 5 litros, 10        bajo 20 atmósferas de presión de nitrógeno y sin agitación, a 175°C durante 3 días. El producto se recoge en un filtro, se lava y se seca durante la noche a 80°C. Su modelo de difracción de rayos X demuestra que estaban presentes FU-1 y nu-1 en la proporción aproximada de 75:25 p/p. Su composición es la siguiente:

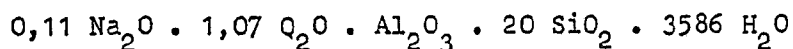


EJEMPLO 8

Preparación sin semillas, a gran escala, de FU-1 sustancialmente puro

20        Como en el ejemplo 1, se prepara la mezcla:

12,64 Na<sub>2</sub>O . 5,4 (TMA)<sub>2</sub>O . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 59,3 SiO<sub>2</sub> . 3586 H<sub>2</sub>O  
en la escala de 30,6 g de aluminato sódico y se hace reaccionar en un autoclave de acero inoxidable, de 25 litros, con agi  
tación recíproca, y sin gas inerte presurizado, a 170°C, du  
25        rante 24 horas. La fase sólida se recoge en un filtro, se lava y se seca a 80°C, durante 24 horas. Su modelo de difracción de rayos X muestra que contiene FU-1 sin impurezas detectables. Su composición química es:



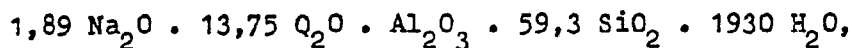


Evidentemente, la agitación favorece la formación de FU-1. (Los experimentos a y b no están de acuerdo con la invención).

EJEMPLO 10

5 Efecto de la velocidad de mezclado, sin semillas

Se preparan tres muestras de una mezcla de la siguiente composición:



10 en donde la sílice es KS300A, en la escala de 3,3' kg de aluminato sódico y reaccionada sin gas inerte a presión en un autoclave de acero inoxidable, de 1 litro, a 170°C durante 24 horas, con agitación mediante una paleta a distintas velocidades. El borde de la paleta gita a 25 mm de la pared del autoclave. Cada fase sólida resultante se recoge en un filtro, se lava, se seca a 120°C durante la noche y se examina por difracción de rayos X. Los resultados se ofrecen en la Tabla IX.

15

TABLA 9

Velocidad paleta rpm	Fase presente	Composición molar producto				
		Na <sub>2</sub> O	Q <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
a 150	nu-1, tipo cresta dividida (principal)	0,1	2,7	1	68	7
b 900	FU-1 menor, algo de nu-1	0,4	1,5	1	33	4
c 1800	FU-1 sustancial, nu-1 menor	0,1	1,3	1	28	5

20 De este modo, y aunque el contenido en sodio de la mezcla es bajo en proporción al contenido en Q, la rápida agitación mueve la composición del producto lejos de nu-1 hacia FU-1.

EJEMPLO 11

Efecto de la temperatura, sin semillas

5 Se hacen reaccionar tres muestras de la mezcla empleada en el ejemplo 1, sin gas a presión, cada una de ellas a una temperatura diferente, pero todas con agitación a 900 rpm. La fase sólida se recoge en un filtro, se lava, se seca a 120°C durante la noche y se examina por difracción de rayos X.

Los resultados se ofrecen en la Tabla 10.

TABLA 10

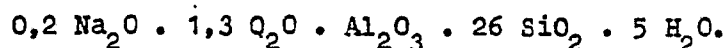
Temp. °C. y tiempo	Fase presente	Composición molar producto				
		Na <sub>2</sub> O	Q <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
a 180, 6 días	fase principal FU-1, sin impurezas detectables	0,35	1,3	1	25	7
b 130, 3 días	fase principal ZSM-4, sin impurezas detectables	0,8	0,2	1	12	10
c 110, 5 días	fase principal TMA-analicita, sin impurezas detectables	0,8	0,2	1	8	menor que 1

EJEMPLO 12

Preparación con semillas empleando diferentes fuentes de sílice

15 La mezcla de reacción tiene la composición:  
 $3,75 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 8,4 \text{ Q}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 52,7 \text{ SiO}_2 \cdot 2195 \text{ H}_2\text{O}$   
 y se prepara suspendiendo sílice sólida (60g Degussa Aerosil 300) en una mezcla de 117 g de solución de TMAOH y 660 g de agua y añadiendo 3,8 g de hidróxido sódico y 3,4 g de aluminato sódico.

A continuación se agitan en la mezcla, como semillas, 6 g de FU-1 procedente de la preparación descrita en el ejemplo 8. La mezcla se hace reaccionar en un autoclave de acero inoxidable de 1 litro, sin agitación y sin gas inerte a presión, a 175°C, durante 7 días. La fase sólida se recupera como en el ejemplo 1. Su composición es la siguiente:

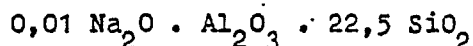


Su contenido en  $\text{Q}_2\text{O}$ , con respecto al nivel normal en una zeolita, es inferior al de los ejemplos anteriores. Su modelo de difracción por rayos X demuestra que FU-1 es el producto principal, no habiéndose detectado otra fase.

#### EJEMPLO 13

##### Preparación de H-FU-1

Una muestra del producto del ejemplo 8, sin calcinación, se intercambia iónicamente en la forma descrita en el ejemplo 2, se lava y se seca y a continuación se calcina en aire durante 17 horas a 450°C. El producto calcinado tiene la composición:



y contiene 0,2 % de material orgánico, calculado como carbono.

#### EJEMPLO 14

##### Procedimiento de tratamiento de hidrocarburos empleando H-FU-1 sin diluir del ejemplo 13

Se aplica el procedimiento descrito en el ejemplo 3 a 1-metilnaftaleno, tetralina y decalina (una mezcla cis-trans 52:48). La distribución del producto se muestra en la Tabla 11, en comparación con las obtenidas en ensayos similares de zeolitas REY (5% en sílice inerte) y HZSM-5 sin diluir. Es evidente que FU-1 es altamente activo para estas reacciones. Empleando la alimentación de metilnaftaleno, dicho material es

más activo que cualquiera de las zeolitas anteriores y proporciona un mayor rendimiento de producto en la gama de las naftas. Empleando tetralina, el material FU-1 proporciona un rendimiento significativamente mayor de productos C<sub>11+</sub> de menor punto de ebullición. Empleando decalina, el material FU-1 craquea preferentemente al isómero cis, al contrario que ZSM-5, y produce sustancialmente más producto en C<sub>7</sub> e inferior.

TABLA 11

Alimentación	1-metilnaftaleno			Tetralina			Decalina		
	FU-1	REY	H ZSM-5	FU-1	REY	H ZSM-5	FU-1	REY	H ZSM-5
Productos, %									
Inferior a C <sub>6</sub>	1,5	0,5	1,2	14,8	2,3	17,5	30,3	8,3	25,8
C <sub>6</sub> + C <sub>7</sub>	1,8	1,2	1,3	17,8	4,5	28,0	16,4	10,0	6,8
C <sub>8</sub> - C <sub>10</sub>	7,1	2,9	3,3	18,3	7,0	35,6	24,8	23,4	26,8
Alimentación C <sub>11</sub> de menor punto de ebullición	21,6	14,2	22,0	14,4	15,6	3,0	NA	NA	NA
Alimentación C <sub>11</sub> de mayor punto de ebullición	23,4	16,3	16,0	10,1	8,6	11,0	NA	NA	NA
Conversión (%)	55,5	35,1	43,8	75,4	38,0	86,2	cis 85 trans 58	52 30	59 60

EJEMPLO 15

Isomerización de xilenos empleando FU-1/alúmina (corregido)

El material FU-1 preparado como en el ejemplo 1 e intercambiado entonces ionicamente y calcinado para dar la forma hidrógeno conteniendo 400 ppm de Na<sub>2</sub>O y 0,7 % de carbono, se conforma en gránulos catalíticos conteniendo 67% de FU-1 y siendo el resto gamma-alúmina. Se coloca una muestra (8,8 g) de los gránulos en un reactor de tamaño laboratorio y se pasa por el mismo una alimentación de vapor de los xilenos mezclados a 450°C, una atmósfera de presión, en una serie de tres experimentos a velocidades del orden de 49-60 ml h<sup>-1</sup> (WHSV 4,8 a 5,9). El porcentaje de la composición de la alimentación y productos se resume en la Tabla 12.

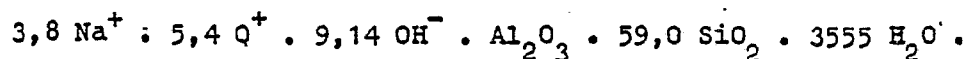
TABLA 12

	Alimenta ción	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
Benceno	0,06	0,32	0,26	0,27
Tolueno	1,98	3,12	2,95	3,10
Etilbenceno	6,92	6,47	6,60	6,62
Para-xileno	8,72	18,12	17,1	17,9
Meta-xileno	55,6	48,2	48,6	48,1
Orto-xileno	26,1	23,1	23,8	23,4
n-nonano	0,69	0,65	0,65	0,65

EJEMPLO 16

Isomerización de xilenos empleando FU-1 sin diluir

Se prepara un lote de FU-1 mediante calentamiento conjunto de 138 g de sílice, 6,9 g de aluminato sódico, 150,4 g de solución de TMAOH y 2.350 g de agua, a 175°C, durante 48 horas, con agitación a 150 rpm. La mezcla tiene la composición:



5 La mezcla reaccionada se enfría, se descarga del reactor y se filtra. A continuación se activa mediante lavado con ácido clorhídrico y a continuación se calcina en aire a 450°C durante 16 horas. Una muestra se granula sin añadir alúmina u otro diluyente. Sobre una carga de 250 g de los gránulos, se pasa, a 450°C y 0,7 kg/cm<sup>2</sup> relativos de presión, una alimentación de xilenos mezclados que contiene 8,65 % de para-xileno y 47,14 % de meta-xileno, en fase vapor, durante 72 horas. La

10 Tabla 13 muestra el contenido en para-xileno del producto y el factor de selectividad (Sf) en diversos tiempos, en donde:

$$Sf = \frac{\text{Velocidad desproporcionamiento xilenos}}{\text{Velocidad isomerización xilenos}}$$

TABLA 13

Tiempo en la corriente, h	Para-xileno en producto, %	Sf
9	15,56	0,26
12	16,16	0,22
18	16,20	0,20
24	16,02	0,16
30	16,58	0,18
36	16,30	0,14
42	16,89	0,15
48	16,66	0,17
54	15,94	0,16
60	16,20	0,16
66	16,32	0,18
72	16,13	0,18

EJEMPLO 17

Se repite el ejemplo 16 con adición a la alimentación de 5% de ciclohexano. Los resultados se ofrecen en la Tabla 14.

5

TABLA 14

Tiempo en la corriente, h	Para-xileno en producto, %	Sf
3	16,91	0,28
6	16,79	0,25
9	16,76	0,21
12	16,54	0,21
18	15,84	0,19
24	16,28	0,19
30	15,98	0,18
36	15,78	0,15
42	15,52	0,18
48	16,04	0,18
54	15,78	0,17
60	15,83	0,13
66	15,64	0,14
72	15,59	0,13

10

Los ejemplos 15-17 muestran claramente el mayor contenido en para-xileno del producto, en comparación con el contenido de la alimentación. Se ha encontrado que el catalizador FU-1 es varias veces más activo que la sílice-alúmina convencional. La pérdida de xilenos por desproporcionamiento con respecto tanto al catalizador FU-1 como al catalizador convencional, parece ser inicialmente similar pero como el tiempo aumenta linealmente la pérdida de xilenos, con respecto a FU-1, es inferior en comparación con la pérdida con respecto al cata-

lizador convencional.

EJEMPLO 18

Isomerización en presencia de vapor de agua

5 A una corriente de xilenos vaporizados en bruto  
 conteniendo 8,7 % de p-xileno, 9,2 % de etilbenceno y el resto  
 o-xileno y m-xileno, se añade 4,25 % v/v de vapor de agua  
 (7.500 ppm). La mezcla se pasa a una velocidad WHSV 5,2 h<sup>-1</sup>  
 por encima de una carga de 100 g de FU-1 granulado en la forma  
 descrita en el ejemplo 23A (i) siguiente. La temperatura es  
 10 de 450°C y la presión de 0,7 kg/cm<sup>2</sup> relativos. Se efectua un  
 experimento similar sin añadir vapor de agua. En la Tabla 15  
 se muestran los porcentajes de p-xileno y etilbenceno en el  
 producto a diversos intervalos.

TABLA 15

15

Tiempo, h	p-xileno		etilbenceno	
	con vapor de agua	sin vapor de agua	con vapor de agua	sin vapor de agua
3	16,6	16,8	8,1	8,3
6	16,8	16,6	8,2	8,5
9	16,6	16,1	8,4	8,6
12	16,4	16,3	8,4	8,5
18	16,0	15,9	8,5	8,6
24	15,6	15,6	8,6	8,7

Es evidente que la conversión de etilbenceno se  
 aumenta sin efecto sobre la producción de p-xileno.

EJEMPLO 19

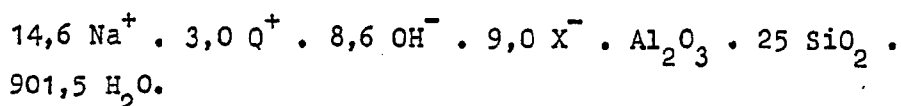
Preparación empleando silicato sódico líquido y sulfato de  
 aluminio

20

(a) Se prepara una mezcla de síntesis que tiene la composición:  
35,43 Na<sup>+</sup> . 10,8 Q<sup>+</sup> . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 60,24 SiO<sub>2</sub> . 17,49 OH<sup>-</sup> . 28,74 X<sup>-</sup>.  
1689,6 H<sub>2</sub>O mezclando 100 g de solución TMAOH y 314 g de silicato  
sódico líquido con 75 g de agua, agitando en una solución de  
5 16 g de sulfato de aluminio y 28,9 g de ácido sulfúrico en  
408 g de agua y agitando a continuación en 10 g de una muestra  
de zeolita nu-1 del tipo de alto espaciamento d en forma de  
cristalitas muy pequeñas, conteniendo aproximadamente 2,4 moles  
de (TMA)<sub>2</sub>O por mol de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La mezcla se transfiere a un auto-  
10 clave de acero inoxidable, de 1 litro, y con agitación a  
1.800 rpm se hace reaccionar a 180°C durante 24 horas, bajo la  
presión autógena, enfriándose a continuación. El sólido se reco-  
ge en un filtro, se lava totalmente con agua y se seca durante  
la noche a 80°C. El sólido seco tiene un modelo de difracción de  
15 rayos X que demuestra contener FU-1 como su constituyente prin-  
cipal.

(b) Se repite el procedimiento del experimento (a) con la excep-  
ción de que la semilla es zeolita FU-1 conteniendo 2,1 moles de  
Q<sub>2</sub>O por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en lugar de nu-1 y la velocidad del agitador es  
20 también inferior (450 rpm). El producto consiste en nu-1 y FU-1  
en cantidades aproximadamente iguales, de acuerdo con su modelo  
de difracción de rayos X.

(c) Se repite el procedimiento del experimento (a) con cantida-  
des ajustadas para dar una mezcla de síntesis que tiene la com-  
25 posición:



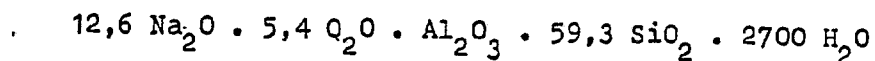
La semilla es FU-1 del ejemplo 24 (a) siguiente:  
Se emplean 4 g de semilla en una mezcla en la escala de 236 g de  
30 silicato sódico líquido (101,2 g de SiO<sub>2</sub>). El tiempo de síntesis

es de 12 horas a 180°C en un autoclave de acero inoxidable, agitado a 400 rpm. El producto contiene FU-1 como constituyente principal, con una traza de TMA-sodalita.

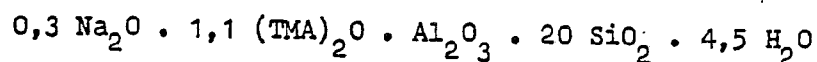
EJEMPLO 20

5 Efecto de las semillas sobre la temperatura de síntesis

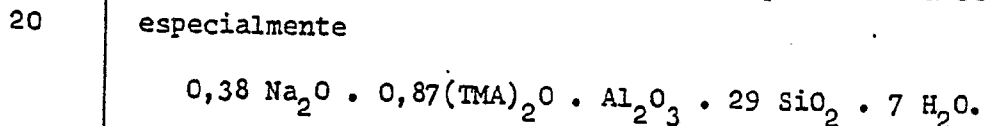
Se repite el procedimiento de síntesis empleando una mezcla KS-300A que tiene la composición:



10 en varias condiciones de proporción, temperatura de agitación y presencia o ausencia de semillas. En cada preparación con semillas, estas últimas eran el producto del experimento (a) y tenían la composición:



15 habiendo sido secadas a 100°C antes de su análisis y empleo. La semilla de los experimentos b-f fue recogida del mismo lote y la marcada con un asterisco en el experimento h era una muestra de un lote repetido más grande. Igualmente, se hace la observación de que la FU-1 obtenida en el experimento (b) tenía una relación de sílice-alúmina superior a la semilla, especialmente



25 Los resultados se muestran en la Tabla 16. Es evidente que, a condición de que esté presente una semilla, la síntesis conduce a FU-1 a pesar de la baja temperatura. Estos resultados han de ser comparados con los indicados en el ejemplo 11.

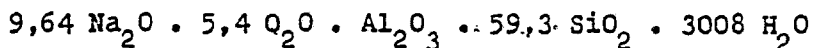
TABLA 16

Exp. No.	Escala, g NaAlO <sub>2</sub>	Semilla, g por g SiO <sub>2</sub>	Agit. rpm	Mate- rial del reci- píen- te	Temp, °C.	Tiempo, h	Producto según difracción rayos X
a	2,6	ninguna	150	SS	180	17	FU-1 constituyente principal
b	0,052	0,1 FU-1	No	SS	130	72	FU-1 constituyente principal
c	0,052	0,1 FU-1	No	SS	130	120	Aprox.-20% FU-1, resto amorfo.
						240	FU-1 constituyente principal.
d	1,4	0,1 FU-1	200	"Pyrex" 95		192	FU-1 medio, constituyente principal, amorfo.
						264	FU-1, constituyente medio a principal, contenido amorfo medio.
						336	FU-1 constituyente principal, igual a b (240 h).
e	2,6	0,05 FU-1	900	SS	120	72	FU-1 constituyente principal.
f	2,6	0,05 FU-1	900	SS	104	120	FU-1, constituyente medio a principal, contenido amorfo medio.
						168	FU-1, constituyente principal.
g	1,4	ninguna	200	"Pyrex" 95		672	Amorfo.
h	52	0,1 FU-1 <sup>36</sup>	200	"Pyrex" 95		264	FU-1 medio a principal.
						288	FU-1, constituyente principal.
						360	FU-1, constituyente principal.

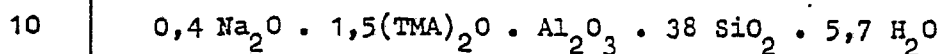
EJEMPLO 21

Otras preparaciones a 95°C.

Se prepara:

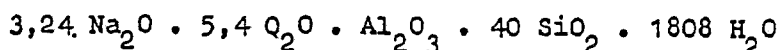


5 que contiene 0,1 g de semilla de FU-1 por g de  $\text{SiO}_2$ , en la proporción de 2,3 g de aluminato sódico, y reaccionado en un recipiente revestido con "Pyrex", con agitación a 450 rpm, a 95°C, durante 360 horas. El producto, después de lavarse completamente y secarse a 100°C, tenía la composición:

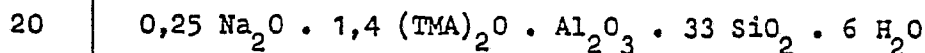


y contenía FU-1 como constituyente principal.

(b) Se prepara una mezcla a base de KS-300A que tiene la composición:



15 y conteniendo 0,1 g de semilla de FU-1 por g de  $\text{SiO}_2$ , en la proporción de 2,1 g de aluminato sódico, y reaccionado en un recipiente revestido con "Pyrex", con agitación, a 450 rpm, a 95°C, durante 360 horas. El producto, después de lavarse totalmente y secarse a 100°C, tenía la composición

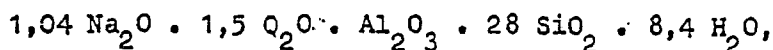


y contenía FU-1 como constituyente principal.

EJEMPLO 22

Forma H de FU-1 preparada a baja temperatura

25 El producto del experimento 20h, cuya composición después del secado a 120°C durante la noche, es la siguiente:



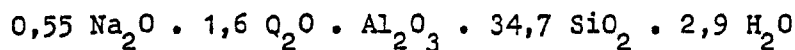
se intercambia enlechando dos veces con 5 % de HCl (2 ml por g) durante 1 hora a 95°C, filtrándose y lavándose a continuación.

Se seca entonces a 120°C y se calcina a 450°C durante 48 horas

en una corriente de (GHSV 1000) de aire saturado con agua a 25°C. El producto calcinado tenía la composición  $0,03 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 29 \text{ SiO}_2$  y contenía menos de 0,2 % de carbono. La Tabla 3 anterior muestra sus datos de sorción.

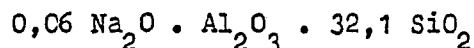
5 Formas de FU-1 intercambiadas ionicamente

En las siguientes preparaciones, la FU-1 de partida era el producto de una repeticion del ejemplo 1, en la escala de 930 g de aluminato sódico en un autoclave rotativo de acero inoxidable de 450 litros, a 170°C, durante 48 horas. Su composicion después del filtrado y lavado y secado durante la noche, a 120°C, es:



A. Productos de contenido en carbono moderados

15 (i) H-FU-1: una muestra de la anterior FU-1 de partida se intercambia dos veces mediante enlechado con 2 ml de ácido clorhídrico al 3,65 % por g, FU-1 durante 1 hora a 90°C, tras lo cual se filtra y lava. El material lavado se seca durante la noche a 120°C. Se calcina una muestra del mismo a 450°C durante 48 horas en una corriente (GHSV 500) de aire saturado con agua a 25°C. El material calcinado contiene 0,8 % de carbono y tiene la composicion:

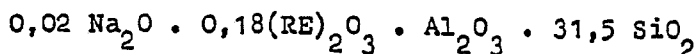


sobre una base libre de carbono y de agua. Sus datos de sorción se ofrecen en la Tabla 3 anterior.

25 (ii) RE-FU-1: Una muestra de material calcinado de A(i) se somete a dos tratamientos de intercambio sucesivos mediante enlechado a 90°C, durante 1 hora, con 3 ml por g de FU-1 de solución de cloruro de metal de tierra rara al 10%, de pH inicial 3, tras lo cual se filtra, se lava, se seca y se calcina a 450°C durante 6 horas. El producto contiene menos de 0,2 % p/p de car

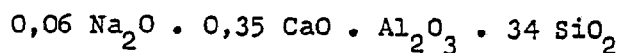
30

bono y exhibe la composición:



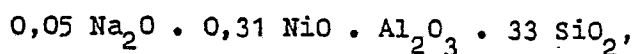
sobre una base libre de agua y de carbono. Sus datos de sorción se ofrecen en la Tabla 3 anterior.

- 5 (iii) Ca-H-FU-1: Una segunda porción de H-FU-1 calcinado de A(i) se intercambia por enlechado durante 1 hora a 90°C con 140 g/litro de cloruro de calcio (3 ml por g de FU-1), tras lo cual se filtra, se lava, se seca y se calcina a 450°C en aire, durante 48 horas. El producto tiene la composición (excluyendo
- 10 0,6 % de residuo carbonado e hidrógeno):



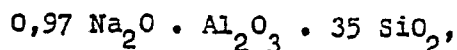
es decir, el 35 % de los puntos catiónicos teóricos se llenaron con iones calcio.

- 15 (iv) Ni-H-FU-1: Se repite el experimento A(iii), empleando 150 g l<sup>-1</sup> Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El producto tiene la composición:



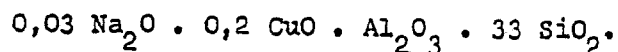
excluyendo el residuo de carbono (0,5 %) e hidrógeno.

- (v) Na-FU-1: por retro-intercambio: Se repite el experimento A(iii) empleando 140 g/litro de cloruro sódico. El producto tiene
- 20 la composición:



excluyendo el residuo de carbono (0,7%) e hidrógeno. De este modo el 90% de los puntos teóricos catiónicos se rellenan con iones sodio.

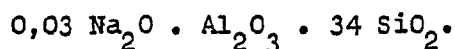
- 25 (vi) Cu-H-FU-1: Se repite el experimento A(iii) empleando una solución acuosa al 10% de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El producto tiene la composición (excluyendo residuo de carbono (0,3 %) e hidrógeno):



30 B. Productos de contenido en carbono muy bajo

Una muestra de material intercambiado y secado, pero

sin calcinar, procedente de A(i), es decir H-TMA-FU-1, se calcina a 450°C durante 24 horas, primero en gas amoníaco fluyendo (GHSV 500) y a continuación en aire saturado con agua a 25°C. El producto no contiene carbono detectable y exhibe una composición (ignorando el hidrógeno):

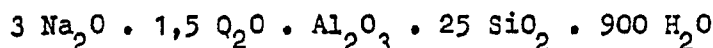


Sus datos de sorción se ofrecen en la Tabla 3 anterior.

#### EJEMPLO 24

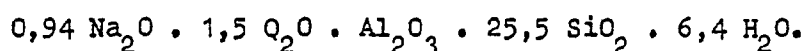
#### Síntesis con utilización eficaz de TMAOH y sílice

La mezcla de reacción tiene la composición:



y se prepara suspendiendo 3430 g de KS300 (composición  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 143 \text{ SiO}_2 \cdot 64 \text{ H}_2\text{O}$ ) en una mezcla de 2.184 g de solución de TMAOH y 25 litros de agua. A continuación, se agitan en la mezcla una solución de 350 g de aluminato sódico y 257,4 g de hidróxido sódico en 5,25 litros de agua. Por último, se agitan, como semillas, 170 g de FU-1 de partida del ejemplo 23, secada y molturada a un tamiz de malla-100 según normas británicas. La mezcla se hace reaccionar en un autoclave de acero inoxidable, de 44 litros, con una velocidad de agitador de 400 rpm, durante 12 horas a 180°C.

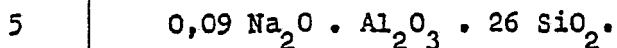
El producto después de la filtración, lavado y secado final durante la noche a 120°C, estaba constituido principalmente por FU-1 sin haber detectado otra fase. Su composición es:



Parece ser también que el catión principal es Na y que la mayor parte de TMA está ocluido en la red cristalina de FU-1. Los datos de difracción de rayos X para esta muestra se ofrecen en la Tabla 17 y en la figura 1.

Se convierte una muestra de este material a la forma

hidrógeno mediante intercambio iónico y calcinación en aire en la forma descrita en el ejemplo 23A(i). Su composición (excluyendo el residuo de carbono por debajo de 0,2 % e hidrógeno) es:



Sus datos de sorción se ofrecen en la Tabla 3 anterior. Su modelo de difracción de rayos X se muestra en la Tabla 17 y figura 2.

10 (b) Se repite el experimento (a) sin semillas. La mezcla se muestra diariamente y se examina por difracción de rayos X. A partir de los 4-8 días la fase sólida contiene FU-1 en un nivel que oscila entre medio y principal medio, con material amorfo.

TABLA 17

Forma Na.- TMA			Forma H, calcinada en aire		
$^{\circ}2\theta$	d, Å	Intensidad relativa	$^{\circ}2\theta$	d, Å	Intensidad relativa
*5,4	16	~7	*5,5	16	~12
*6,1	14,5	~7	*6,2	14,3	~7
9,16	9,65	50	7,75	11,4	~4
10,7	8,3	~3	9,60	9,21	56
12,80	6,92	27	11,06	8,0	6
13,4	6,6	~2	12,93	6,85	63
14,96	5,92	2	13,51	6,6	~5
15,40	5,75	2	15,11	5,86	3
16,88	5,25	15	15,61	5,68	2
17,5	5,1	~2	17,08	5,19	3
19,26	4,61	50	19,57	4,54	46
20,7	4,3	~2	~21,0	4,2	~2
21,80	4,08	~11	21,90	4,06	~15

TABLA 17 (Continuación)

Forma Na - TMA			Forma H, calcinada en aire		
$^{\circ}2\theta$	d, Å	Intensidad relativa	$^{\circ}2\theta$	d, Å	Intensidad relativa
23,77	3,74	~23	23,99	3,71	~24
24,15	3,68 <sub>5</sub>	~17	24,90	3,65	~23
25,97	3,43	100	26,21	3,40	100
27,48	3,25	~4	27,93	3,20	~3
28,40	3,14	~2	28,63	3,12	~2
30,53	2,93	6	29,53	3,02 <sub>5</sub>	~5
33,63	2,66 <sub>5</sub>	2	31,06	2,88	11
34,08	2,63	2	33,91	2,64	~2
35,48	2,53	~2	34,41	2,61	~2
36,38	2,47	~2	35,53	2,53	~2
37,30	2,41	~3	36,63	2,45	~2
43,23	2,09	~2	37,16	2,42	~2
44,78	2,02 <sub>5</sub>	6	37,91	2,37	~3
48,66	1,871	9	43,49	2,08	2
49,53	1,840	6	45,24	2,00	5
50,41	1,810	~2	47,29	1,92	2
51,22	1,783	4	49,06	1,857	8
52,87	1,732	~2	49,96	1,826	5
			50,89	1,794	3
			52,04	1,757	3
			53,29	1,719	2

Símbolos en la tabla:

) líneas no totalmente resueltas.

) líneas no resueltas.

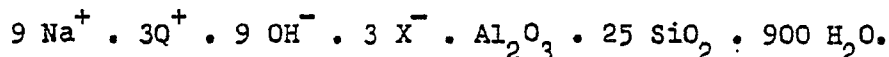
~ intensidad relativa aproximada (debido a la interferencia de líneas adyacentes)

\* estas líneas pueden deberse a dispersión.

EJEMPLO 25

Síntesis con TMA adicionado como cloruro

5 Se repite el ejemplo 24(a) en la escala de 8,1 g de aluminato sódico empleando una mezcla de cloruro de TMA e hidróxido sódico en lugar de la solución de TMAOH, es decir con la composición:



10 La semilla empleada fue el producto del ejemplo 24(a). La fase sólida formada era FU-1 sin ninguna otra fase detectable.

EJEMPLO 26

Mezcla de síntesis conteniendo potasio

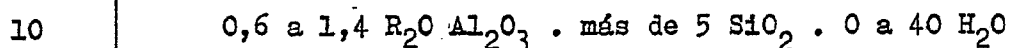
15 Se prepara una mezcla que tiene la composición  $9,0 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0,6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 5,4 \text{ Q}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59,3 \text{ SiO}_2 \cdot 3008 \text{ H}_2\text{O}$  en la escala de 1,53 g de alúmina (equivalente a 2,7 g de aluminato sódico) empleando una solución de alúmina pura en hidróxido potásico como fuente de alúmina. La fuente de alúmina es KS300, que contribuye a 0,6 moles de  $\text{Na}_2\text{O}$ . La mezcla se reacciona en un autoclave de acero inoxidable sin gas inerte y con agitación moderada (900 rpm) a 180°C durante 2 días. 20 La fase sólida se recoge en un filtro, se lava y se seca y se examina por difracción de rayos X. Es FU-1 de alta pureza.

25 Se ha encontrado que una mezcla correspondiente, empleando aluminato sódico (compárese ejemplo 9c), produce FU-1 de alta pureza en 17 horas y bajo condiciones por lo demás iguales.

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

1.- Procedimiento de conversión de hidrocarburos, caracterizado porque comprende isomerizar dichos hidrocarburos y poner en contacto un alquilbenceno o mezcla de alquilbencenos, bajo condiciones de isomerización, en fase vapor o líquida, con un catalizador que comprende un material conteniendo sílice del tipo de las zeolitas, que tiene el modelo de difracción de rayos X indicado en la table I anterior y que tiene la composición química expresada por la fórmula:



en donde R es un catión monovalente ó 1/n de un catión de valencia n.

15            2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los reactantes están presentes en fase vapor, el hidrógeno libre está sustancialmente ausente, la temperatura es de 200 a 450°C, la presión es de 1 a 5 atmósferas absolutas y el catalizador no contiene componente de hidrogenación/deshidrogenación.

20            3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los alquilbencenos están presentes en fase líquida, el hidrógeno libre está sustancialmente ausente, la temperatura es de 0 a 350°C, la presión es de 5 a 70 atmósferas absolutas y el catalizador no contiene componente de hidrogenación/deshidrogenación.

25            4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la isomerización se efectua en fase vapor, realizándose en presencia de hidrógeno, y el material conteniendo sílice contiene un componente de hidrogenación/deshidrogenación.

30            5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción contiene al menos uno de los

siguientes componentes (a) vapor de agua en una concentración de 500 a 10.000 ppm p/p, (b) un hidrocarburo alicíclico y (c) un alcano con 2 a 10 átomos de carbono en la molécula.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R en la fórmula del catalizador se elige entre amino cuaternario metilado y fosfonio cuaternario metilado y sus productos de degradación y dicho catalizador comprende opcionalmente también metal alcalino.

10 7.- Procedimiento de conversión de hidrocarburos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 49 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 DIC. 1978

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES  
LIMITED.

J. M. GÓMEZ AGUIRRE Y FORNOS  
por el Firmado J. Suarez Diaz

