



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 186 391**

⑤① Int. Cl.⁷: B01J 29/04

C10G 45/64

C01B 39/48

C01B 39/02

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **99936880.6**

⑧⑥ Fecha de presentación: **04.08.1999**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1 102 630**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2001**

⑤④ Título: **Sólido microporoso deslaminado.**

③⑩ Prioridad: **04.08.1998 ES 9801689**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
01.05.2003

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
01.05.2003

⑦③ Titular/es:
BP OIL INTERNATIONAL LIMITED
Britannic House 1 Finsbury Circus
London EC2M 7BA, GB

⑦② Inventor/es: **Corma Canos, Avelino;**
Chica Lara, Antonio;
Díaz Morales, Urbano y
Fornes Segui, Vicente

⑦④ Agente: **Dávila Baz, Angel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Sólido microporoso deslaminado.

5 Esta invención se refiere a un óxido inorgánico, a su procedimiento de preparación, a catalizadores que lo contienen y a su uso en procedimientos de conversión de hidrocarburos tales como procedimientos de isomerización, desparafinado e isodesparafinado y procedimientos de cracking.

10 Los materiales laminares tales como arcillas que se expanden en presencia de agua son capaces, en condiciones adecuadas, de ser intercalados con sustancias orgánicas y/o inorgánicas con el objeto de separar sus laminillas de forma tal que las fuerzas que los mantienen juntos disminuyen drásticamente hasta que son tan débiles que la agitación es capaz de separarlos, es decir, dispersarlos.

15 La presente invención proporciona un material de óxido que en su forma calcinada tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye los valores mostrados en la Tabla 3, y características de área superficial, determinadas por adsorción-desorción de N_2 , de un área superficial microporosa de al menos $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un área superficial externa de al menos $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ o contiene microporos y tiene un área superficial total de por lo menos $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, por ejemplo por lo menos $450 \text{ m}^2/\text{g}$ y un área superficial externa de por lo menos 350, por ejemplo, al menos $400 \text{ m}^2/\text{g}$. El material, el cual se llama en adelante también ITQ-6, tiene una estructura microporosa y un área superficial externa elevada, capaz de soportar centros de ácidos de Brønsted y Lewis y se caracteriza por su patrón de difracción de rayos X y sus propiedades de adsorción y opcionalmente por propiedades catalíticas.

20 La presente invención proporciona también un procedimiento para preparar un material de óxido de la invención, el cual comprende determinar por lo menos parcialmente un producto 1 que tiene, después del secado, un patrón de difracción de rayos X como el mostrado en la figura 2, con separaciones basales e intensidades relativas como las resumidas en la Tabla 2.

25 El producto 1 es preferiblemente una composición laminar abultada (en adelante también llamado hinchada), la cual se prepara por medio de un procedimiento que comprende poner en contacto, con una solución de hinchamiento y abultamiento, un precursor llamado en adelante en la presente PREITQ6, el cual tiene un patrón de difracción de rayos X como el mostrado en la figura 1 con separaciones basales e intensidades relativas como las resumidas en la Tabla 1.

30 El PREITQ6 se prepara adecuadamente como un sólido cristalino mediante una síntesis que comprende mezclar en un autoclave una fuente de metal tetravalente, por ejemplo, X como se define más adelante en la presente, especialmente silicio (opcional pero preferiblemente una fuente de un metal trivalente, por ejemplo, Y como se define más adelante en la presente, especialmente aluminio), por lo menos una fuente de sal de fluoruro y fluoruro de hidrógeno y un compuesto nitrogenado orgánico y agua, y mantener una temperatura elevada para permitir que ocurra la cristalización a PREITQ6.

35 En una primera etapa hacia la producción de ITQ6, el PREITQ6 puede prepararse a partir de la fuente de sílice, con preferencia la fuente de aluminio, fuente (o fuentes) de sal de fluoruro y HF, y un compuesto orgánico (una plantilla orgánica) y agua en proporciones adecuadas. La fuente de sílice puede ser, por ejemplo, una sílice en polvo o una suspensión acuosa de sílice, tal como la vendida con la marca comercial "Aerosil", "Cabosil" o Ludox", u ortosilicato de tetraetilo (TEOS) o cualquier otra fuente de sílice conocida para producir aluminosilicatos. La fuente de aluminio puede ser, por ejemplo, una sal de aluminio tal como una sal soluble en agua del mismo, especialmente con un ácido fuerte, tal como nitrato de aluminio $Al(NO_3)_3$, sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$ o cloruro de aluminio $AlCl_3$, u óxido de aluminio tal como boehmita, pseudoboehmita, o cualquier otra fuente de aluminio conocida para producir aluminosilicatos. La sal de fluoruro es preferiblemente una sal soluble en agua, especialmente con un catión capaz de descomposición térmica después de la calcinación, tal como fluoruro de amonio. El fluoruro de hidrógeno puede estar por separado como HF o combinado con la sal de fluoruro, por ejemplo, como una sal de bifluoruro. El compuesto orgánico es normalmente nitrogenado, por ejemplo, con 1-4, especialmente 2-4 átomos de nitrógeno y en particular con 2-10 átomos de carbono, especialmente 4-8 átomos de carbono. El compuesto nitrogenado puede ser una diamina o triamina alifática tal como 1,4-diaminobutano, etilendiamina o puede ser una diamina o triamina cicloalifática tal como 1,4-diaminociclohexano, pero es preferiblemente un compuesto heterocíclico con 1-3 átomos de nitrógeno en el anillo, y opcionalmente 0-2 grupos amino sustituyentes. Los heteroanillos que pueden ser saturados o insaturados, condensados o no condensados, tienen 5 o 6 átomos en el anillo, en particular sólo con átomos de carbono en el anillo y uno o más átomos de nitrógeno en el anillo, por ejemplo, 1 o 2, como en pirrolidina, piridina, piperazina o piperidina. El anillo puede portar 0-5 sustituyentes alquilo, por ejemplo, de 1-6 carbonos, tales como metilo o etilo, especialmente 2-4 en particular dispuestos simétricamente sobre el anillo. Ejemplos

ES 2 186 391 T3

de dichos compuestos heterocíclicos son 1,4-dimetilpiperazina, hexametiliminina, pirrolidina, piridina o preferiblemente 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Los ingredientes usados para preparar el PREITQ6 pueden ser mezclados en proporciones adecuadas, por ejemplo, con una relación molar de sílice a alúmina (especialmente una relación de átomos de Si/Al) de por lo menos 5:1, por ejemplo, 5-1000:1, tal como 10-500:1 o 20-400:1, por ejemplo, mayor de 5:1, 10:1, 30:1 ó 40:1, tal como 30-500:1 (en particular para relaciones de átomos de X:Y, especialmente Si:Al).

La cantidad de sal de fluoruro es normalmente tal que la relación molar de sílice/NH₄F es de 0,4-0,9, por ejemplo, 0,55-0,75, tal como aproximadamente 0,65, mientras que la cantidad de fluoruro de hidrógeno es normalmente tal que la relación molar sílice/HF es de 0,5-8, por ejemplo, 1-3, tal como aproximadamente 2. La relación molar de compuesto orgánico a sílice es normalmente de 0,3-3, tal como 0,5-2, por ejemplo, 0,7-1,5 o aproximadamente 1.

La síntesis del PREITQ6 puede tener lugar a temperaturas entre 80 y 250°C, por ejemplo, 100 y 200°C, con el gel formado continuamente agitado, y una duración de entre 1 y 30 días, por ejemplo, 1 a 18 y preferiblemente entre 2 y 12 días, tiempo durante el cual el PREITQ6 se deja cristalizar. La síntesis se lleva a cabo preferiblemente bajo presión autógena. Al final de ese tiempo se forma una suspensión, con pH entre 9 y 10, que contiene un producto de reacción sólido blanco que se lava normalmente con agua destilada antes de la filtración y es después secado, preferiblemente a menos de 300°C, especialmente menos de 200°C o 100°C.

El producto obtenido, PREITQ6, presenta un diagrama de rayos X característico de un sólido cristalino tal como el de la Figura 1, y tiene separaciones basales e intensidades relativas como las resumidas en la Tabla 1.

TABLA 1

d(Å)	I/I ₀ *100	d(Å)	I/I ₀ *100
2,71 ± 0,25	mf	3,55 ± 0,07	mf
2,00 ± 0,24	d	3,47 ± 0,07	m
7,31 ± 0,14	d	3,37 ± 0,07	d
7,07 ± 0,14	d	3,33 ± 0,07	d
6,93 ± 0,14	d	3,22 ± 0,06	d
6,47 ± 0,13	d	3,13 ± 0,06	d
6,12 ± 0,12	d	3,08 ± 0,06	d
5,82 ± 0,12	d	3,01 ± 0,06	d
5,61 ± 0,11	d	2,95 ± 0,06	d
4,97 ± 0,10	d	2,91 ± 0,06	d
4,86 ± 0,10	d	2,88 ± 0,06	d
4,75 ± 0,10	m	2,84 ± 0,06	d

ES 2 186 391 T3

TABLA 1 (continuación)

5	$4,60 \pm 0,09$	d	$2,76 \pm 0,06$	d
	$4,38 \pm 0,09$	d	$2,71 \pm 0,05$	d
	$4,26 \pm 0,09$	d	$2,62 \pm 0,05$	d
10	$4,09 \pm 0,08$	d	$2,52 \pm 0,05$	d
	$3,93 \pm 0,08$	d	$2,47 \pm 0,05$	d
15	$3,78 \pm 0,08$	d	$2,43 \pm 0,05$	d
	$3,69 \pm 0,07$	m	$2,38 \pm 0,05$	d
20	$3,64 \pm 0,07$	m	$2,26 \pm 0,05$	d

Como se conoce bien, los valores reales de separaciones (d) de materiales de silicato cristalinos pueden cambiar ligeramente dependiendo de factores tales como tamaño del cristal, relación Si/Al y nivel de hidratación. Tales cambios son normalmente de $\pm 2\%$ del valor. De esta manera, un valor de 12,71 Angstrom en la Tabla 1 es $12,71 \pm 0,25$ Angstrom, por lo que los valores de la Tabla 1 y los de las Tablas 2 y 3 subsecuentes también pueden expresarse como 12,71, 12,00, 7,31, etc., entendiéndose el intervalo de $\pm 2\%$.

En esta descripción, a menos que se especifique lo contrario, las intensidades relativas de los picos de difracción de rayos X serán representadas por los símbolos y significados que se indican a continuación:

35	d	débil	0-20 % de intensidad relativa
	m	medio	20-40 %
	f	fuerte	40-60 %
	mf	muy fuerte	60-100 %

Una vez que se ha obtenido el PREITQ6, este material es suspendido en una solución que causa el abultamiento o hinchamiento del material. La solución de abultamiento que es normalmente acuosa, comprende un compuesto orgánico de cadena de hidrocarburo larga (a) que puede poseer un grupo aceptor de protones, tal como uno con por lo menos un átomo de oxígeno o nitrógeno, por ejemplo, un alquilamonio cuaternario, una amina o un alcohol con un número de carbonos en la cadena que excede de tres, especialmente por lo menos 8, o una sal de amonio cuaternario, y además la solución contiene (b) una cantidad controlada de un compuesto capaz de proveer OH^- al medio de reacción, tal como, por ejemplo, un hidróxido de alquilamonio cuaternario o un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio, hasta que se alcance un pH que exceda de 10. El compuesto orgánico (a) usado puede ser cualquier amina o compuesto de alquilamonio cuaternario, por ejemplo, octiltrimetilamonio, dodeciltrimetilamonio, pero es con preferencia cetiltrimetilamonio (CTMA^+OH^-) como hidróxido y/o cloruro y/o bromuro. El compuesto orgánico puede contener 1-4, por ejemplo, un grupo de cadena larga, por ejemplo, de 8-30 carbonos, tal como 10-20 carbonos, por ejemplo, cetilo o estearilo, y 3-0, por ejemplo, tres grupos de hidrocarburo de cadena corta, por ejemplo, grupos alquilo tales como aquellos de 1-7 carbonos, por ejemplo, metilo o etilo. El compuesto para proveer hidróxido al medio de reacción es preferiblemente orgánico, por ejemplo, un hidróxido de alquilamonio cuaternario orgánico, especialmente con al menos 1, por ejemplo, 1-4 tal como 4 grupos alquilo de menos de 8 carbonos, tal como 1-4, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo o isopropilo o n-butilo; se prefieren los hidróxidos de tetraalquilamonio tal como hidróxido de tetrapropilamonio.

Una vez que la solución de abultamiento ha sido preparada, ésta se mezcla con el material PREITQ6 descrito previamente, especialmente en una relación en peso de solución de abultamiento a PREITQ6 de entre 4 y 200:1, por ejemplo, 10-50:1. La suspensión resultante se mantiene, con agitación continua, y preferiblemente con reflujo, a una temperatura de entre 20 y 120°C, y preferiblemente entre 40 y 120°C

ES 2 186 391 T3

u 80-110°C, durante un periodo de no menos de una hora, por ejemplo, 1-40 horas, tal como 7-25 horas, hasta que se obtenga el material abultado. El producto obtenido se lava exhaustivamente con agua y se seca a temperaturas por debajo de 300°C y preferiblemente por debajo de 150°C. Una vez que se ha lavado y secado, el material abultado presenta un patrón de difracción de rayos X característico que se presenta en la figura 2 y cuyas separaciones basales e intensidades relativas se resumen en la Tabla 2.

TABLA 2

d(Å)	I/I ₀ *100
28,20 ± 0,56	mf
14,45 ± 0,29	f
9,81 ± 0,20	d
6,46 ± 0,13	d
4,31 ± 0,09	m
4,10 ± 0,08	m
3,93 ± 0,08	m
3,65 ± 0,07	d
3,49 ± 0,07	m
2,87 ± 0,06	d
2,62 ± 0,05	d

Como se explicó anteriormente, estas separaciones (d) pueden expresarse como por ejemplo 28,20, entendiéndose el intervalo de ±2 %.

El material abultado tiene laminillas separadas, persiguiéndose entonces la dispersión de las laminillas del material abultado. Para este fin, se prepara una suspensión del material abultado en agua a una relación en peso de H₂O/material abultado de entre 4 y 200:1, preferiblemente entre 10 y 100:1, tal como 20-60:1. Esta suspensión se somete a un procedimiento de agitación controlada para deslaminar al material abultado al menos parcialmente. La deslaminación puede ser por medios mecánicos, por ejemplo, agitación fuerte con un agitador u otra rueda con paletas, mediante el uso de electrónica tal como ultrasonidos o secado por aspersión, o por cualquier otro medio conocido en la técnica para la deslaminación, o por medio de liofilización o una combinación de cualquiera de estas técnicas, durante un periodo de entre 0,5 y 100 horas, preferiblemente entre 1 y 20 horas. La deslaminación al menos parcial hace que tenga lugar la gelificación en el sistema al final de este tratamiento y contribuye a incrementar de manera importante las dificultades de filtración. Normalmente se añaden floculantes tales como ácidos, por ejemplo, HCl, ácido acético o HNO₃ para facilitar la recuperación del sólido dispersado. Después de la deslaminación, y de cualquier tratamiento con ácido subsecuente, el producto obtenido es sometido normalmente a una etapa subsecuente de calcinación hidrotérmica (con vapor de agua), y opcionalmente a una post- calcinación en presencia de flúor o un compuesto de flúor, o a un tratamiento con un compuesto de fósforo. De esta manera, el material obtenido en la deslaminación, especialmente incorporando floculación con ácido, puede secarse, por ejemplo, a 80-150°C, y es calcinado subsecuentemente a temperaturas entre 300 y 800°C, preferiblemente entre 400 y 600°C, dando origen al producto llamado ITQ-6. El material ITQ-6 presenta un patrón de difracción de rayos X como el mostrado en la Figura 3, con separaciones basales e intensidades relativas como las resumidas en la Tabla 3.

TABLA 3

	d(Å)	I/I ₀ *100
5	9,50 ± 0,19	f
	7,10 ± 0,14	f
10	6,62 ± 0,13	m
	5,68 ± 0,11	d
15	3,97 ± 0,08	f
	3,73 ± 0,07	f
20	3,53 ± 0,07	mf
	3,16 ± 0,06	m

25 Como se explicó anteriormente, estas separaciones (d) pueden expresarse como, por ejemplo, 9,5, entendiéndose un intervalo de ±2%.

El ITQ6 tiene un carácter laminar teniendo las laminillas una estructura interna microporosa con canales formados por anillos de átomos T de 8 y 10 miembros. Las superficies de las laminillas tienen un área superficial externa más alta en comparación con el PREITQ6. El ITQ6 tiene propiedades estructurales únicas como consecuencia de poseer tanto una porción microporosa, como un área superficial externa incrementada. La Tabla 4 resume los valores obtenidos aplicando la ecuación BET a los valores de la isoterma de adsorción de nitrógeno para ITQ6 calcinado comparado con PREITQ6 no calcinado a la temperatura de nitrógeno líquido. En esta tabla puede observarse que el área superficial externa del ITQ-6 es ocho veces mayor con respecto a la que corresponde al PREITQ6.

TABLA 4

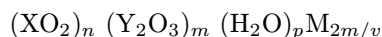
	S_{TOT} (m ² /g)	S_{MIC} (m ² /g)	S_{EXT} (m ² /g)	V_{TOT} (cm ³ /g)	V_{MIC} (cm ³ /g)	
40	PREITQ6	278	225	53	0,1952	0,1126
45	ITQ6	512	78	434	0,6474	0,0340

50 En la Tabla 4, S_{TOT} es el área superficial total, S_{MIC} es el área superficial microporosa, S_{EXT} es el área superficial externa, V_{TOT} es el volumen total de los poros y V_{MIC} es el volumen de los microporos. En la Tabla 4 los microporos se definen como poros con un diámetro de menos de 15Å o 1,5nm.

El material de óxido de la invención tiene normalmente un área superficial total de por lo menos 400 m²/g, tal como 400-700, por ejemplo, 450-650, en particular 500 a más de 600, tal como 500-650 m²/g. Normalmente tiene un área superficial externa de por lo menos 350 m²/g o por lo menos 380 o al menos 400 m²/g, tal como 400 a por lo menos 540, por ejemplo, 400-500 m²/g. Normalmente su área superficial microporosa es de al menos 20 m²/g, pero especialmente por lo menos 40 m²/g, por ejemplo, al menos 45 o al menos 50 m²/g, tal como 50-200 m²/g, por ejemplo, 50-120 o 50-100 m²/g, pero especialmente como máximo 150 o como máximo 100 m²/g. El área superficial externa (o interna) puede determinarse directamente o mediante la diferencia entre las áreas superficiales total e interna (o externa) respectivamente.

ES 2 186 391 T3

El material de óxido de la invención llamado ITQ-6 tiene normalmente una composición química representada por la fórmula:



5 en donde X representa un elemento tetravalente e Y un elemento trivalente, n es por lo menos 5 y m puede ser sustancialmente 0 o por lo menos 0,5 y p es 0-3n, siendo preferiblemente la relación atómica entre X y Y de al menos 5, y M representa un catión, por ejemplo, hidrógeno, y/o metal alcalino, por ejemplo, sodio, o metal alcalinotérreo, por ejemplo, calcio, de valencia v.

10 Con preferencia, X en XO_2 representa por lo menos un elemento tetravalente seleccionado entre silicio, germanio y, más específicamente, silicio, y también puede contener opcionalmente titanio, mezclado con Si y/o Ge.

15 Con preferencia, Y en Y_2O_3 representa por lo menos un elemento trivalente seleccionado entre aluminio, boro, hierro, cromo y galio, y más específicamente aluminio.

20 Preferiblemente n es de 5 a infinito, por ejemplo, 5-2000, tal como 10-1000, 20-800, 60-200, tal como 80-200 o 60-1000, mientras que m puede ser 1-5 o preferiblemente 1, pero puede ser sustancialmente cero (en cuyo caso el ITQ6 es sustancialmente silíceo).

25 El óxido microporoso de la invención tiene una estructura que consiste normalmente en tetraedros de oxígeno y átomos de un elemento tetravalente, por ejemplo, átomos X con posibilidad de introducir acidez superficial mediante el reemplazamiento de algunos átomos X en la red cristalina por átomos de metal trivalente, por ejemplo, átomos Y que dan origen a una estructura negativamente cargada que puede ser compensada por protones que den origen a acidez de Brönsted, y/o cationes de alfa relación radio-carga, tal como Al, que dan origen a acidez de Lewis.

30 El material de óxido de la invención puede usarse como catalizadores heterogéneos para reacciones orgánicas. La presente invención comprende también una composición catalítica que comprende el material de óxido de la invención, por ejemplo, ITQ6, junto con un metal de transición catalíticamente activo, por ejemplo, del Grupo VA, VIA, VIIA, VII, especialmente V, Mo, W, o del Grupo VII, por ejemplo, Ni, Co, Ru, Rh, Pd o Pt, o cualquier combinación de éstos; se prefieren los metales nobles. La cantidad de metal de transición puede ser de 0,001-50% tal como 0,1-5% (expresada como metal) en peso de la composición, tal como 1-40%, por ejemplo, 5-30% de metal del Grupo VIA y 0,05-10, por ejemplo, 1-7% de metal del Grupo VIII. El metal es preferiblemente capaz de satisfacer una función de hidrogenación catalítica. La composición catalítica puede prepararse mediante técnicas bien conocidas, por ejemplo, impregnación. El metal puede incorporarse o depositarse sobre el material de óxido en la composición catalítica. La composición catalítica puede comprender también un soporte, en particular un soporte de alta área superficial, por ejemplo, con un área superficial total de por lo menos 250 m²/g, tal como alúmina, sílice o sílice/alúmina. El metal puede incorporarse en el soporte o depositarse sobre el soporte.

35 La invención proporciona también una composición catalítica que comprende el material de óxido de la invención y una matriz, con la cual se mezcla el material de óxido. El material de matriz puede ser un material activo o inactivo, y puede ser sintético o natural. Ejemplos de materiales de matriz que pueden ser empleados en la composición de catalizador de la invención incluyen arcillas (por ejemplo, bentonita y caolín) y óxidos refractarios inorgánicos (por ejemplo, sílice, alúmina, magnesia, titania, zirconia, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-titania, sílice-zirconia, sílice-toria, sílice-berilia, así como composiciones ternarias tales como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-zirconia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-zirconia). Las proporciones relativas del material de óxido de la invención y del material de matriz en la composición catalítica pueden variar ampliamente. De esta manera, por ejemplo, la composición catalítica puede comprender de 0,5 a 95%, por ejemplo, 1 a 80% del material de óxido, y de 5 a 99,5%, preferiblemente 20 a 99% de material de matriz, siendo todos los porcentajes en peso con respecto al peso en seco combinado del presente material de óxido y de la matriz. Con preferencia, en la última composición catalítica con matriz, el material de óxido está por lo menos parcialmente en forma ácida.

40 Las composiciones catalíticas de la invención pueden usarse en diversos procedimientos de conversión de hidrocarburos. Entre éstos se encuentran la isomerización de olefinas, por ejemplo, la isomerización esquelética de alquenos a alquenos ramificados, y el cracking de hidrocarburos, por ejemplo, alcanos, sin o con hidrógeno (hidrocracking), en particular con composiciones catalíticas en las cuales el material de óxido esté por lo menos parcialmente en forma ácida, y en el desparafinado o isodesparafinado de hidrocarburos, y en operaciones de Cracking Catalítico Fluido (FCC) para el cracking de hidrocarburos,

por ejemplo, como un aditivo especialmente con composiciones catalíticas que comprenden el metal de transición. Ejemplos de alquenos isomerizados son n-alquenos con 4-8 carbonos, tales como n-buteno y n-penteno, los cuales forman alquenos de cadena ramificada, por ejemplo, isobuteno e isopenteno. Las isomerizaciones se llevan a cabo a temperatura elevada, por ejemplo, por lo menos 200°C, tal como
 5 200-500°C, o 300-500°C, y normalmente a presiones tales como 1-10 bares. El hidrocarburo en el procedimiento de hidrocracking puede ser una fracción de petróleo de punto de ebullición más ligero tal como queroseno o una fracción de punto de ebullición más pesado, tal como un destilado de vacío o un destilado atmosférico, por ejemplo, gasóleo atmosférico o de vacío o un aceite residual, y la operación se lleva a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo, a una temperatura de por lo menos 300°C, por ejemplo, 300-450°C
 10 y normalmente a presión elevada, por ejemplo 10-200 bares. Los VGO son los hidrocarburos preferidos para el hidrocracking, y éstos pueden ser aquellos con menos de 100 o 50 ppm de N, por ejemplo, HTVGO o aquellos con por lo menos 100 ppm o por lo menos 0,05 % de compuestos de N, tales como gasóleos que no hayan sido hidrotratados para disminuir sus contenidos en N o S. El cracking puede llevarse a cabo en presencia o ausencia sustancial de vapor de agua, por ejemplo, en una cantidad de 0-10 % de agua (en
 15 peso del hidrocarburo), por ejemplo 0 o 0,1-10% tal como 0,1-1 %.

Las composiciones catalíticas de la invención también pueden usarse en operaciones de FCC, por ejemplo, con la composición como un aditivo en la reacción, como un componente catalítico para FCC o como un aditivo para el mismo. Las operaciones y catalizadores de FCC se conocen bien en la técnica.
 20 El catalizador puede estar en un lecho de catalizador de movimiento ascendente o descendente, tal como en procedimientos de Cracking Catalítico Termofor o FCC. La reacción de FCC se lleva a cabo normalmente a temperatura elevada, tal como 400-900, por ejemplo, 450-800 o 500-650°C y presión elevada tal como 1-10 ó 2-7,5 bares, y a una relación en peso catalizador/material de alimentación de 0,1-150:1, por ejemplo, 20-100:1 para usarse con un catalizador en movimiento.

Los catalizadores que contienen metales de transición de la invención también pueden usarse en el desparafinado de alimentaciones de hidrocarburos y en el isodesparafinado de alimentaciones de hidrocarburos que implica la isomerización de hidrocarburos alifáticos lineales a hidrocarburos ramificados, con 1-4 ramificaciones. Ejemplos de alimentaciones de hidrocarburos son alcanos lineales de 8-30 carbonos
 30 tales como 10-20 carbonos, en particular en fracciones de aceites lubricantes.

Las composiciones catalíticas de la invención pueden proporcionar una conversión mejorada de materiales de alimentación, o una selectividad a los productos deseados, por ejemplo, alqueno ramificado de la isomerización, fracción craqueada que hierve a menos de 410°C de operaciones de hidrocracking, y alcanos ramificados del isodesparafinado de hidrocarburos. Por ejemplo, en relación con el hidrotratamiento de gasóleo de vacío VGO, especialmente VGO no hidrogenado, las selectividades a queroseno y VGO son mejoradas en comparación con el uso de catalizadores de hidrotratamiento conocidos.

La presente invención se ilustra en los siguientes ejemplos.

40 Ejemplo 1

(i) *Preparación del óxido mixto laminar y abultado*

Este ejemplo describe la preparación de un óxido mixto laminar con una relación de átomos de Si/Al de 5:1 en el gel inicial. El óxido laminar se preparó mezclando en un autoclave 10 gramos de SiO₂ (Aerosil 200, Degussa), 2,3 gramos de Al₂O₃ (boehmita, Catapal B, Vista Corp., con 73,7% de Al₂O₃), 9,2 gramos de fluoruro de amonio (NH₄F, Aldrich de 98 % de pureza), 3,1 gramos de ácido fluorhídrico (HF, Aldrich a 49,8% de concentración), 26 gramos de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (Fluka de 98 % de pureza) y 27,9 gramos de agua desionizada MiliQ. El gel de síntesis obtenido con pH entre 8 y 9 se mantuvo en agitación vigorosa durante una hora a temperatura ambiente. La mezcla resultante se introdujo después en autoclaves y se mantuvo en los mismos a 175°C durante cinco días, al final de los cuales el producto resultante se filtró y se lavó con 3 litros de agua desionizada a pH igual o menor de 9, seguido por secado en un horno a 60°C. El producto obtenido fue un material laminar (PREITQ6)
 55 que tenía un patrón de rayos X como el mostrado en la Figura 1 y separaciones basales e intensidades relativas como las resumidas en la Tabla 1.

Un gramo (1 g) del material laminar (PREITQ6) obtenido se intercambió con una solución preparada con 20 gramos de CTMA⁺OH⁻ (solución acuosa al 29%), 6 gramos de hidróxido de tetrapropilamónio (TPA⁺OH⁻ solución acuosa al 40 %) y 4 gramos de agua desionizada. La suspensión obtenida se mantuvo, con reflujo y agitación vigorosa, durante 16 horas a 95°C. Finalmente, la suspensión se lavó exhaustivamente con agua hasta que la fase líquida se separara del sólido obtenido. El material laminar

abultado (1,8 gramos) presentó un patrón de difracción como el resumido en la Tabla 2.

(ii) *Preparación del material laminar calcinado de la invención*

5 Se añadió agua desionizada (75 ml) al material laminar abultado (1,8 gramos) obtenido en el ejemplo 1(i) y la suspensión obtenida, después de agitación vigorosa, se sometió a tratamiento ultrasónico a una frecuencia de 50Hz y a una potencia de 50 vatios durante 1 hora. Posteriormente la solución se recuperó por centrifugado (a 12000 rpm durante 20 minutos), un procedimiento que se repitió 4 veces. Después
10 el material sólido obtenido se secó a 100°C durante 16 horas y se calcinó finalmente a 580°C durante 7 horas en presencia de aire para obtener un material de acuerdo con la presente invención (1 gramo) con un diagrama de difractograma igual al de la Figura 3, y con separaciones de basales e intensidades relativas como las resumidas en la Tabla 3, con un área superficial específica de 450 m²g⁻¹ de acuerdo con el método de BET, 450 m²g⁻¹ de la cual corresponde al área superficial externa, de acuerdo con los datos obtenidos por el método del gráfico t, usando nitrógeno como adsorbato.

15 Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento seguido en el Ejemplo 1, excepto que las cantidades de reactivos en la etapa (i) fueron variadas para poder obtener un gel con una relación de átomos de Si/Al de 30:1.

20 El óxido obtenido al final de la etapa (ii) poseía un patrón de difracción de rayos X igual al de la Figura 3, e intensidades como las de la Tabla 3, con un área total de más de 500 m²g⁻¹ (concretamente 562 m²g⁻¹) y un área superficial externa que excedía 400 m²g⁻¹ (a saber 485 m²g⁻¹) y un área superficial interna de 77 m²g⁻¹.

25 Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento seguido en el Ejemplo 2, excepto que sólo se usó una fuente de átomos estructurales concretamente silicio y nitrógeno, en la etapa (i) y no se añadió fuente de aluminio, obteniendo de esta manera al final de la etapa (ii) un óxido puramente silíceo, sin acidez, el cual da origen a un patrón de difracción de rayos X e intensidades relativas como se indican en la Figura 3 y en la Tabla 3. Este material de sílice puro posee un área total que excede de 600 m²g⁻¹, entre 80 y 90 % de la cual corresponde al área superficial externa, y entre 10 y 20 % de la cual corresponde al área superficial interna.

35 Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento seguido en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión de producto obtenida después del tratamiento ultrasónico en (ii) fue acidificada con 6N HCl, para facilitar la floculación del sólido en suspensión antes de la separación de la fase líquida de la fase sólida.

Una vez que el óxido obtenido se hubo calcinado, presentó un patrón de difracción de rayos X igual al de la Figura 3, con intensidades relativas comparables a las de la Tabla 3, y un área superficial total de 580 m²g⁻¹, 500 m²g⁻¹ de la cual corresponden al área superficial externa.

45 Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento seguido en el Ejemplo 1, excepto que en la etapa (ii), después del tratamiento ultrasónico, la suspensión fue liofilizada antes del tratamiento de calcinación.

50 Ejemplo 6

Se repitió la primera etapa del procedimiento descrito en el Ejemplo 1 para obtener un óxido laminar abultado que presentaba un patrón de difracción de rayos X como el de la Tabla 2.

55 Como una segunda etapa, se añadió agua desionizada (75 ml para 1,8 gramos del material de óxido) y el sistema se mantuvo en agitación continua, usando un agitador tipo Cowles, durante 3 horas. La suspensión obtenida se acidificó con 6NHCl (pH \cong 2) y se lavó con agua y centrifugó varias veces a un pH final igual o mayor de 6. Una vez que se hubo filtrado, secado y calcinado a 580°C, el óxido laminar obtenido presentó un patrón de difracción de rayos X igual al de la Tabla 3 y un área total de más de
60 500 m²g⁻¹ (>400 de área externa y >100 de área interna).

Ejemplo 7

Experimentos catalíticos

5 Una muestra de material ITQ-6 con una relación de átomos de Si/Al = 30:1, por ejemplo preparado como en el Ejemplo 2, se sometió a la incorporación, por impregnación, con H_2PtCl_6 , de 0,5% en peso de platino (expresado como metal). El material final, después de haber sido calcinado a 500°C durante 3 horas, se redujo en un reactor de lecho fijo pasando H_2 ($300 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) en presencia de hexadecano, siendo la relación molar $\text{H}_2/\text{n-hexadecano}$ de 50:1. Las condiciones de reacción fueron: 40 atmósferas
 10 de presión total y temperaturas de reacción de entre 290°C y 370°C . El efluente del reactor se recogió y analizó y los resultados obtenidos, los cuales aparecen en las Figuras 4 y en la Tabla 5, muestran que el catalizador a base de ITQ-6 es adecuado para llevar a cabo el isodesparafinado de hidrocarburos. En la Figura 4, los símbolos de cuadrado, círculo y triángulo muestran los valores de conversión, isomerización y cracking respectivamente.

15

TABLA 5

Temp. $^\circ\text{C}$	% conversión	% isomeri- zación	% cracking	% de una sola ramificación	% de dos ramifica- ciones	% de tres ramifica- ciones	% selectividad
20 298	12,07	10,33	2,37	9,09	1,13	0,11	81,33
25 319	37,72	26,97	5,75	22,04	4,44	0,49	82,43
332	56,72	41,57	15,15	30,76	7,99	2,82	73,29
30 340	75,22	48,54	26,68	30,71	13,95	3,87	64,53
348	87,41	51,60	35,81	27,56	15,62	8,42	59,03
35 368	93,84	37,49	56,35	16,14	11,43	9,92	39,95

* Todos los porcentajes se expresan en moles

40 El % de una sola ramificación, el % de dos ramificaciones y el % de tres ramificaciones en la Tabla 5 significan el porcentaje de productos hidrocarburos que tienen 1, 2 o 3 ramificaciones en una cadena lineal.

Ejemplos 8-10

45 *Catalizadores*

Catalizadores comerciales

A Catalizador de hidrotratamiento de NiMo, comercial.

50

B Catalizador de hidrocracking suave de metal no noble (CoMo), comercial.

C Catalizador de hidrocracking de segunda etapa de metal no noble, comercial.

55 Los tres catalizadores, suministrados como gránulos, fueron triturados y tamizados hasta un tamaño de partícula de 0,25-0,42 mm.

60

ES 2 186 391 T3

Catalizador D

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2. La muestra calcinada se sometió a intercambio iónico usando una solución 2M de NH_4Cl (ml de solución/g de catalizador = 16) a 80°C durante 2 horas. Después, la muestra intercambiada se filtró y se lavó para eliminar Cl^- , y se secó a 100°C durante 12 horas.

Después de secar la muestra intercambiada, ésta se mezcló con 20% en peso de gamma Al_2O_3 (Merck) y se impregnó en dos etapas con Ni y Mo. La primera etapa de impregnación con 12% en peso de MoO_3 (como $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, >99%, Merck), se llevó a cabo siguiendo el procedimiento de humedad incipiente. La muestra impregnada se secó sobre gel de sílice durante 12 horas y se secó más a 100°C durante 2 horas. Después se impregnó en una segunda etapa con 3% en peso de NiO (como $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99%, Merck) usando el método de humedad incipiente. De nuevo, la muestra se secó durante 12 horas sobre gel de sílice y después a 100°C durante 2 horas.

Finalmente, el NiMo ITQ-6 se calcinó en flujo de aire (150 ml/min) usando un programa de temperatura que aumenta desde la temperatura ambiente a 500°C a una velocidad de $3^\circ\text{C}/\text{minuto}$ seguido por mantenimiento a 500°C durante tres horas, y después se dejó enfriar a temperatura ambiente.

La muestra final se granuló, se trituró y se tamizó hasta un tamaño de partícula en el rango de 0,25-0,42 mm.

El área superficial y el tamaño de microporos del ITQ-6 de origen y de los catalizadores finales se ofrecen en la Tabla 6. El área superficial externa del ITQ6 fue de $576 \text{ m}^2/\text{g}$.

TABLA 6

Area superficial BET (m^2/g)

Muestra	Total	Microporo
ITQ-6 antes de la impregnación	598	22
NiMo/(ITQ-6 + 20% de gamma- Al_2O_3)	324	46

Materiales de alimentación

Se usaron dos aceites como material de alimentación C y D, concretamente C un gasóleo de vacío convencional, gasóleo de vacío de destilación directa no tratado (corte TBP $\sim 370\text{-}530^\circ\text{C}$) (VGO) con un contenido en nitrógeno de más de 500 ppm, y D un VGO de destilación directa (corte TBP $\sim 370\text{-}530^\circ\text{C}$) pretratado con hidrógeno a un nivel de <20 ppm de nivel de nitrógeno (HTVGO).

La distribución del rango de ebullición de estos aceites mediante destilación simulada fue como sigue:

Material de alimentación	$<140^\circ$	140-240 $^\circ\text{C}$	240-380 $^\circ\text{C}$	380-410 $^\circ\text{C}$	>410 $^\circ\text{C}$
VGO	0,1	0,0	7,5	9,1	83,1
HT-VGO	0,8	3,1	18,0	11,0	67,0

Sistema de reacción y condiciones de reacción

Las reacciones se han llevado a cabo en un sistema de reacción controlado por ordenador. Los diferentes materiales de alimentación se almacenan en recipientes separados y se calientan a 60°C . Se introducen en el sistema por medio de una bomba de pistón y se pasan a través de un precalentador antes de entrar en un reactor tubular de lecho fijo, calentado por medio de un horno eléctrico con tres zonas de calentamiento independientes. En la salida del reactor, la muestra de líquido se recoge en otro recipiente, mientras que los gases pasan a través de un medidor de flujo másico calibrado, usado como un "totalizador de gas". Las reacciones se llevan a cabo a 60 bares, y la presión se controla mediante una válvula Badger Meter

ES 2 186 391 T3

Optipac.

El volumen de catalizador usado fue 10 ml, y el flujo de material de alimentación fue de 10 ml/h dando una LHSV constante de 1.

5

Se usó un lecho de 4 ml (5 cm de altura) de CSi inerte por debajo del lecho de catalizador.

Se han llevado a cabo los siguientes experimentos:

10

Catalizador (10 ml)	Peso del cat.	Material de alimentación	Temperaturas(°C)
(Pruebas en blanco)	—	VGO/HTVGO	390, 420
A	7,91	VGO/HTVGO	370, 390, 420
B	6,51	VGO	370, 390, 420
C	8,14	HTVGO	370, 390, 420
D	5,63	VGO/HTVGO	370, 390, 420

15

20

25

El flujo de hidrógeno fue de 180 ml/min con una velocidad de gas de $1000 \text{ nm}^3/\text{m}^3$ y LHSV = 1.

Antes de la reacción, los catalizadores fueron presulfurados en fase líquida, usando 1 % v/v de disulfuro de dimetilo DMDS en gasóleo ligero de destilación directa usando el procedimiento:

30

- secar el catalizador a 175°C durante 2 horas, a 30 bares, en flujo de H_2 (90 ml/min).
- iniciar el flujo de aceite (40 ml/h durante la primera hora, después 20 ml/h),
- elegir la temperatura del reactor a 230°C y mantener hasta la saturación de H_2S (>1000 ppm).
- elegir la temperatura de reactor a 300°C y mantener durante la noche (~ 12 horas) con flujo de DMDS.

35

Análisis de los diferentes productos

Gases:

40

Se midió la cantidad total de gases usando un controlador de flujo calibrado.

45

La composición de los hidrocarburos en la corriente de gas se determina con un detector de ionización de flujo (FID) después de la separación en una columna capilar Plot- Al_2O_3 . El contenido en hidrógeno se determina por separado, usando una columna de tamices moleculares conectada a un detector de conductividad térmica. La concentración de H_2S se obtiene con un Detector Fotométrico de Llama Pulsada (PFPD).

Líquidos:

50

Se lleva a cabo la destilación simulada usando una columna de 10 metros WCOT Ultimetal conectada a un FID, siguiendo el procedimiento D2887 de ASTM para obtener los siguientes cortes: $T_b < 140^\circ\text{C}$, $140-240^\circ\text{C}$, $240-380^\circ\text{C}$, $380-410^\circ\text{C}$, $T_b > 410^\circ\text{C}$.

55

Se usa análisis elemental para determinar el contenido en S y N de los líquidos. El analizador tiene un límite de sensibilidad de 0.2% en peso de S o N.

Resultados

60

Pruebas de control

En estas pruebas, en lugar de catalizador, se introduce un lecho de 10 ml de CSi en el reactor. Los resultados se incluyen en la Tabla 7:

ES 2 186 391 T3

TABLA 7

Pruebas de control

Material de Alimentación Temperatura (°C)	VGO 390	VGO 420	HT-VGO 390	HT-VGO 420
H ₂ S (% en peso)	0,0005	0,0109	—	—
C1+C2 (% en peso)	0,020	0,039	0,003	0,043
C3 (% en peso)	0,044	0,41	0,008	0,093
i-C4 (% en peso)	0,000	0,002	0,000	0,000
n-C4 (% en peso)	0,036	0,035	0,005	0,058
C5-140°C (% en peso)	0,146	0,952	0,814	1,170
140-240°C (% en peso)	0,599	3,693	3,799	5,086
240-380°C (% en peso)	9,985	15,971	20,594	23,038
380-410°C (% en peso)	9,985	10,581	12,096	12,267
410°C+ (% en peso)	79,184	68,675	62,682	58,244
C1-C4 (% en peso)	0,100	0,117	0,016	0,195
C5-410°C (% en peso)	20,716	31,197	37,303	41,562
140-410°C (% en peso)	20,570	30,245	36,489	40,392

Catalizadores comerciales

Después de presulfurar los catalizadores, la reacción se llevó a cabo a cada temperatura y para cada material de alimentación hasta que se alcanzara un régimen constante. Después de la estabilización, se midieron la conversión y rendimientos, y la temperatura de reacción se incrementó de 370°C, primero a 390, después a 420°C, y se tomaron y analizaron muestras del producto. Después de esto la temperatura se retornó a 370°C y se tomaron y analizaron muestras del producto.

La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos en régimen constante haciendo reaccionar el VGO a 370, 390 y 420°C sobre los catalizadores comerciales A y C.

(Ver TABLA 8 en página siguiente)

ES 2 186 391 T3

TABLA 8

Comparación del catalizador de hidrotratamiento de NiMo (A) y catalizador de hidrocracking suave de CoMo (B). Material de alimentación: VGO de destilación directa no tratado

5

Catalizador	A	A	A	B	B	B
Temperatura (°C)	370	390	420	370	390	420
H2S (% en peso)	1,50	2,29	2,28	1,43	1,52	1,83
C1+C2 (% en peso)	0,17	0,48	1,02	0,22	0,20	0,93
C3 (% en peso)	0,10	0,27	0,55	0,13	0,12	0,60
i-C4 (% en peso)	0,01	0,05	0,10	0,02	0,02	0,13
n-C4 (% en peso)	0,06	0,16	0,31	0,08	0,07	0,33
C5-140°C (% en peso)	0,64	2,07	5,04	0,69	1,25	6,20
140-240°C (% en peso)	3,34	6,47	14,61	1,86	3,92	15,33
240-380°C (% en peso)	19,42	25,61	37,71	18,92	22,73	39,58
380-410°C (% en peso)	13,05	12,18	10,31	14,11	13,33	10,64
410°C+ (% en peso)	61,71	50,44	28,07	62,54	56,83	24,44
C1-C4 (% en peso)	0,35	0,95	1,99	0,45	0,42	1,98
C5-410°C (% en peso)	36,45	46,33	67,67	35,58	41,23	71,75
140-410°C (% en peso)	35,81	44,26	62,63	34,89	39,98	65,55
H2S (g/h)	0,1281	0,1905	0,1843	0,1210	0,1170	0,1425
C1+C2 (g/h)	0,0146	0,0395	0,0824	0,0182	0,0154	0,0721
C3 (g/h)	0,0087	0,0226	0,0448	0,0111	0,0094	0,0470
i-C4 (g/h)	0,0013	0,0038	0,0084	0,0017	0,0016	0,0098
n-C4 (g/h)	0,0050	0,0161	0,0254	0,0069	0,0056	0,0255
C5-140°C (g/h)	0,0546	0,1725	0,4083	0,0579	0,0960	0,4824
140-240°C (g/h)	0,2849	0,5393	1,1827	0,1571	0,3009	1,1928
240-380°C (g/h)	1,6591	2,1331	3,0534	1,5955	1,7452	3,0789
380-410°C (g/h)	1,1145	1,0143	0,8349	1,1905	1,0231	0,8275
410°C+ (g/h)	5,2706	4,2019	2,2726	5,2744	4,3631	1,9010
Total (g/h)	8,5413	8,3307	8,0971	8,4342	7,6773	7,7797
Balance de masas	100,2324	97,7604	95,0198	98,9752	90,0931	91,2949
% de S (E.A.)	2,00E-01	4,73E-02	0	4,47E-02	4,88E-03	2,96E-01
% de N (E.A.)	6,51E-02	5,29E-02	1,98E-02	7,60E-02	6,80E-02	n.d.
HDS (%)	92,34	98,25	100,00	98,31	99,83	89-89
HDS (%)	72,81	78,80	92,38	68,72	74,53	n.d.

55

Los perfiles de temperatura se revisaron a lo largo del lecho catalítico, y la diferencia máxima obtenida a 420°C fue una diferencia de 4°C.

60

Los resultados obtenidos con el material de alimentación hidrotratado HTVGO se encuentran en la Tabla 9.

ES 2 186 391 T3

TABLA 9

Comparación del catalizador de hidrotratamiento de NiMo (A) y catalizador de hidrocracking de segunda etapa zeolítico (C). Material de alimentación: HTVGO

Catalizador	A	A	A	B	B	B
Temperatura (°C)	370	390	420	370	390	420
H2S (% en peso)	----	----	----	----	----	----
C1+C2 (% en peso)	0,065	0,199	0,404	0,574	1,372	2,946
C3 (% en peso)	0,066	0,172	0,253	0,519	1,119	1,774
i-C4 (% en peso)	0,017	0,052	0,064	0,232	0,656	1,104
n-C4 (% en peso)	0,054	0,118	0,146	0,267	0,491	0,709
C5-140°C (% en peso)	1,896	2,728	6,193	12,015	30,573	54,070
140-240°C (% en peso)	6,979	7,250	15,440	23,848	38,209	35,040
240-380°C (% en peso)	26,519	27,311	38,106	32,449	25,568	4,079
380-410°C (% en peso)	13,559	13,606	11,184	7,917	1,341	0,185
410°C+ (% en peso)	50,845	48,564	28,209	22,089	0,670	0,093
C1-C4 (% en peso)	0,202	0,541	0,867	1,681	3,639	6,533
C5-410°C (% en peso)	48,953	50,895	70,924	76,230	95,691	93,375
140-410°C (% en peso)	47,057	48,167	64,731	64,212	65,118	39,304
H2S (g/h)	----	----	----	----	----	----
C1+C2 (g/h)	0,0053	0,0155	0,0338	0,0480	0,1113	0,2331
C3 (g/h)	0,0053	0,0134	0,0212	0,0434	0,0908	0,1403
i-C4 (g/h)	0,0014	0,0041	0,0054	0,0270	0,0532	0,0873
n-C4 (g/h)	0,0044	0,0092	0,0123	0,0223	0,0399	0,0561
C5-140°C (g/h)	0,1545	0,2122	0,5189	1,0061	2,4806	4,2777
140-240°C (g/h)	0,5688	0,5639	1,2938	1,9969	3,1002	2,7721
240-380°C (g/h)	2,1613	2,1243	3,1930	2,7170	2,0746	0,3227
380-410°C (g/h)	1,1050	1,0583	0,9372	0,6629	0,1088	0,0147
410°C+ (g/h)	4,1438	3,7775	2,3637	1,8496	0,0544	0,0073
Total (g/h)	8,1499	7,7783	8,3793	8,3732	8,1138	7,9113
Balance de masas	100,2201	95,6502	103,0410	102,9660	99,7767	97,2861

ITQ-6

Las Tablas 10 y 11 comparan los resultados obtenidos con el catalizador ITQ-6 D con aquellos obtenidos con el catalizador de hidrotratamiento A y el catalizador de hidrocracking suave B para la conversión de VGO por un lado, y con los resultados del catalizador de hidrotratamiento A y catalizadores de hidrocracking de segunda etapa C para la conversión de HTVGO por el otro.

Pueden sacarse las siguientes conclusiones de los resultados en estos ejemplos 8-10 con los catalizadores A-D a tres temperaturas y con dos materiales de alimentación.

Para el VGO no tratado, el ITQ6 proporcionó una selectividad más baja a VGO (punto de ebullición 380-410°C) (siendo este último ventajoso) en comparación con los catalizadores A y B).

Para el HTVGO tratado, y con las mismas consideraciones, el ITQ6 proporcionó selectividades del mismo orden para nafta, queroseno y diesel, y VGO en comparación con el catalizador de hidrocracking C.

TABLA 10
 Comparación de ITO-6D con catalizador de hidrotartrato de NiMo (A) y con catalizador de hidrocracking suave de CoMo (B). Material de alimentación: VGO.

Catalizador	A		B		D	
	370	390	370	390	370	390
Temperatura (°C)		420		420		420
H2S (% en peso)	1,50	2,29	1,43	1,52	0,747	1,092
C1+C2 (% en peso)	0,17	0,47	0,22	0,20	0,013	0,060
C3 (% en peso)	0,10	0,27	0,13	0,12	0,017	0,034
i-C4 (% en peso)	0,01	0,05	0,02	0,02	0,000	0,006
n-C4 (% en peso)	0,06	0,16	0,08	0,07	0,009	0,020
C5-140°C (% en peso)	0,64	2,07	0,69	1,25	0,213	0,511
140-240°C (% en peso)	3,34	6,47	1,86	3,92	1,290	2,667
240-380°C (% en peso)	19,42	25,61	18,92	22,73	13,590	17,483
380-410°C (% en peso)	13,05	12,17	14,11	13,33	9,920	10,964
410°C+ (% en peso)	61,71	50,44	62,54	56,83	74,202	67,165
C1-C4 (% en peso)	0,35	0,95	0,45	0,42	0,038	0,119
C5-410°C (% en peso)	36,45	46,33	35,58	41,23	25,013	31,624
140-410°C (% en peso)	35,81	44,25	34,89	39,98	24,800	31,113
% de S (E.A.)	2,00E-01	4,73E-02	4,47E-02	4,88E-03	7,05E-01	3,86E-01
% de N (E.A.)	6,51E-02	5,29E-02	7,60E-02	6,80E-02	1,11E-01	1,17E-01
HDS (%)	92,34	98,25	98,31	99,83	73,01	86,49
HDN (%)	72,81	78,80	68,72	74,53	53,86	55,61
						43,863
						0,828
						54,000
						51,287
						9,17E-02
						1,12E-01
						96,70
						56,04

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

TABLA II
 Comparación de ITO-6D con catalizador de hidrotreatmento de NiMo (A) y con catalizador de hidrocracking de segunda etapa C. Material de alimentación: HTVGO

Catalizador	A		B		D	
	370	390	370	390	370	390
Temperatura (°C)	420	420	420	420	420	420
H2S (% en peso)	0,065	0,199	0,404	0,574	1,372	2,946
C1+C2 (% en peso)	0,066	0,172	0,253	0,519	1,119	1,774
C3 (% en peso)	0,017	0,052	0,064	0,323	0,656	1,104
i-C4 (% en peso)	0,054	0,118	0,146	0,267	0,491	0,709
n-C4 (% en peso)	1,896	2,728	6,193	12,015	30,573	54,070
C5-140°C (% en peso)	6,979	7,250	15,440	23,848	38,209	35,040
140-240°C (% en peso)	26,519	27,311	38,106	32,449	25,568	4,079
240-380°C (% en peso)	13,559	13,606	11,184	7,917	1,341	0,185
380-410°C (% en peso)	50,845	48,564	28,209	22,089	0,670	0,093
410°C+ (% en peso)	0,202	0,541	0,867	1,681	3,639	6,533
C1-C4 (% en peso)	48,953	50,895	70,924	76,230	95,691	93,375
C5-410°C (% en peso)	47,057	48,167	64,731	64,214	65,118	39,304
140-410°C (% en peso)	0,013	0,060	0,372	0,017	0,034	0,263
	0,000	0,006	0,054	0,000	0,006	0,054
	0,009	0,020	0,139	0,009	0,020	0,139
	0,213	0,511	2,713	0,213	0,511	2,713
	1,290	2,667	10,941	1,290	2,667	10,941
	13,590	17,483	29,893	13,590	17,483	29,893
	9,920	10,964	10,453	9,920	10,964	10,453
	74,202	67,165	43,863	74,202	67,165	43,863
	0,34	1,05	3,05	0,34	1,05	3,05
	46,02	43,26	72,88	46,02	43,26	72,88
	44,19	40,02	62,30	44,19	40,02	62,30

REIVINDICACIONES

1. Material de óxido calcinado que tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye los valores mostrados en la Tabla 3:

5

TABLA 3

	d(Å)	I/I ₀ *100
10	9,50 ± 0,19	f
	7,10 ± 0,14	f
15	6,62 ± 0,13	m
	5,68 ± 0,11	d
20	3,97 ± 0,08	f
	3,73 ± 0,07	f
25	3,53 ± 0,07	mf
	3,16 ± 0,06	m

30 y tiene microporos y características de área superficial, determinadas por adsorción-desorción de N₂, de un área superficial total de al menos 400 m²g⁻¹ y un área superficial externa de al menos 350 m²g⁻¹.

2. Material de óxido según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el área superficial total es de por lo menos 450 m²/g y el área superficial externa es de al menos 400 m²/g.

35

3. Material de óxido calcinado que tiene características de área superficial, determinadas por adsorción-desorción de N₂, de un área superficial microporosa de al menos 20 m²g⁻¹.

40

4. Material de óxido según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el área superficial microporosa es de por lo menos 50 m²g⁻¹ y el área superficial externa es de al menos 400 m²g⁻¹.

5. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende los óxidos XO₂ y Y₂O₃ en donde X representa un elemento tetravalente e Y representa un elemento trivalente.

45

6. Material según la reivindicación 5, en donde X representa por lo menos uno de silicio, germanio y titanio.

50

7. Material según las reivindicaciones 5 ó 6, **caracterizado** porque Y representa por lo menos un elemento trivalente seleccionado entre aluminio, boro, hierro, cromo y galio y mezclas de los mismos.

8. Material según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque X representa silicio e Y representa aluminio.

55

9. Material según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque la relación molar de XO₂ a Y₂O₃ es de al menos 5:1.

10. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la relación atómica de X a Y es de por lo menos 5:1.

60

11. Material de óxido según la reivindicación 10, **caracterizado** porque la relación atómica de X a Y es de más de 10:1.

ES 2 186 391 T3

12. Material de óxido según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, **caracterizado** porque la relación atómica de X a Y está en un rango entre 30 y 500.

13. Material de óxido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque comprende el óxido XO_2 en donde X es como se definió en la reivindicación 5 o 6.

14. Material de óxido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el área superficial microporosa es de 50-100 m^2/g y el área superficial externa es de 450 a 600 m^2/g .

15. Procedimiento para preparar un material de óxido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende convertir en dicho material un material de óxido laminar precursor con un patrón de difracción de rayos X como el mostrado en la Figura 1 y con separaciones basales e intensidades relativas como las resumidas en la Tabla 1:

TABLA 1

$d(\text{Å})$	I/I_0*100	$d(\text{Å})$	I/I_0*100
$2,71 \pm 0,25$	mf	$3,55 \pm 0,07$	mf
$2,00 \pm 0,24$	d	$3,47 \pm 0,07$	m
$7,31 \pm 0,14$	d	$3,37 \pm 0,07$	d
$7,07 \pm 0,14$	d	$3,33 \pm 0,07$	d
$6,93 \pm 0,14$	d	$3,22 \pm 0,06$	d
$6,47 \pm 0,13$	d	$3,13 \pm 0,06$	d
$6,12 \pm 0,12$	d	$3,08 \pm 0,06$	d
$5,82 \pm 0,12$	d	$3,01 \pm 0,06$	d
$5,61 \pm 0,11$	d	$2,95 \pm 0,06$	d
$4,97 \pm 0,10$	d	$2,91 \pm 0,06$	d
$4,86 \pm 0,10$	d	$2,88 \pm 0,06$	d
$4,75 \pm 0,10$	m	$2,84 \pm 0,06$	d
$4,60 \pm 0,09$	d	$2,76 \pm 0,06$	d
$4,38 \pm 0,09$	d	$2,71 \pm 0,05$	d
$4,26 \pm 0,09$	d	$2,62 \pm 0,05$	d
$4,09 \pm 0,08$	d	$2,52 \pm 0,05$	d

ES 2 186 391 T3

TABLA 1 (continuación)

5	$3,93 \pm 0,08$	d	$2,47 \pm 0,05$	d
	$3,78 \pm 0,08$	d	$2,43 \pm 0,05$	d
	$3,69 \pm 0,07$	m	$2,38 \pm 0,05$	d
10	$3,64 \pm 0,07$	m	$2,26 \pm 0,05$	d

16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque comprende deslaminar por lo menos parcialmente un producto abultado de dicho material laminar precursor.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque dicha deslaminación parcial se lleva a cabo mediante agitación mecánica o tratamiento ultrasónico.

18. Procedimiento según la reivindicación 16 ó 17, **caracterizado** porque el producto abultado se ha obtenido dispersando dicho material laminar precursor en una solución de abultamiento que comprende un compuesto orgánico con una cadena de hidrocarburo larga y un grupo aceptor de protones, y un compuesto capaz de suministrar iones hidróxido a la dispersión.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque el material laminar precursor es dispersado en una solución de abultamiento que comprende hidróxido de cetiltrimetilamonio e hidróxido de tetrapropilamonio.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, **caracterizado** porque el material de óxido laminar precursor se ha obtenido mediante cristalización en una mezcla de síntesis que comprende una fuente de sílice, opcionalmente una fuente de aluminio, una sal de fluoruro y fluoruro de hidrógeno, y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y agua.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, **caracterizado** porque la deslaminación al menos parcial es seguida por tratamiento con ácido.

22. Material de óxido que se obtiene o puede obtenerse por medio de un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 21.

23. Composición catalítica, **caracterizada** porque comprende un material de óxido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o 22, y por lo menos un metal de transición.

24. Composición según la reivindicación 23, **caracterizada** porque comprende también un soporte.

25. Composición según la reivindicación 24, **caracterizada** porque el soporte es alúmina, sílice o sílice/alúmina.

26. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, **caracterizada** porque el metal tiene un efecto de hidrogenación.

27. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26, **caracterizada** porque el metal es Pt, Pd, Ru, Ni, Co, Mo, V, W, Rh o una mezcla de cualquiera de estos metales.

28. Composición según la reivindicación 27, **caracterizada** porque el metal es Pt.

29. Composición según la reivindicación 27, **caracterizada** porque los metales son Ni y Mo.

30. Composición catalítica **caracterizada** porque comprende un material de óxido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y 22, y una matriz.

31. Composición según la reivindicación 30, **caracterizada** porque la matriz es un óxido refractario.

32. Procedimiento para el isodesparafinado de un material de alimentación hidrocarbonado, **carac-**

terizado porque comprende poner en contacto dicho material de alimentación con un material de óxido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o 22 o con una composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 31 en presencia de hidrógeno a temperatura y presión elevadas.

5 33. Procedimiento para la isomerización catalítica de n-alquenos a alquenos ramificados, **caracterizado** porque comprende poner en contacto dicho n-alqueno con un material de óxido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o 22, o con una composición según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 31 a temperatura elevada.

10 34. Procedimiento para el cracking de hidrocarburos, **caracterizado** porque comprende poner en contacto dicho hidrocarburo con un material de óxido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o 22, o con una composición según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 31 a temperatura y presión elevadas en presencia o ausencia de vapor de agua.

15

20

25

30

35

40

45

50

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

55

60

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

FIG. 1

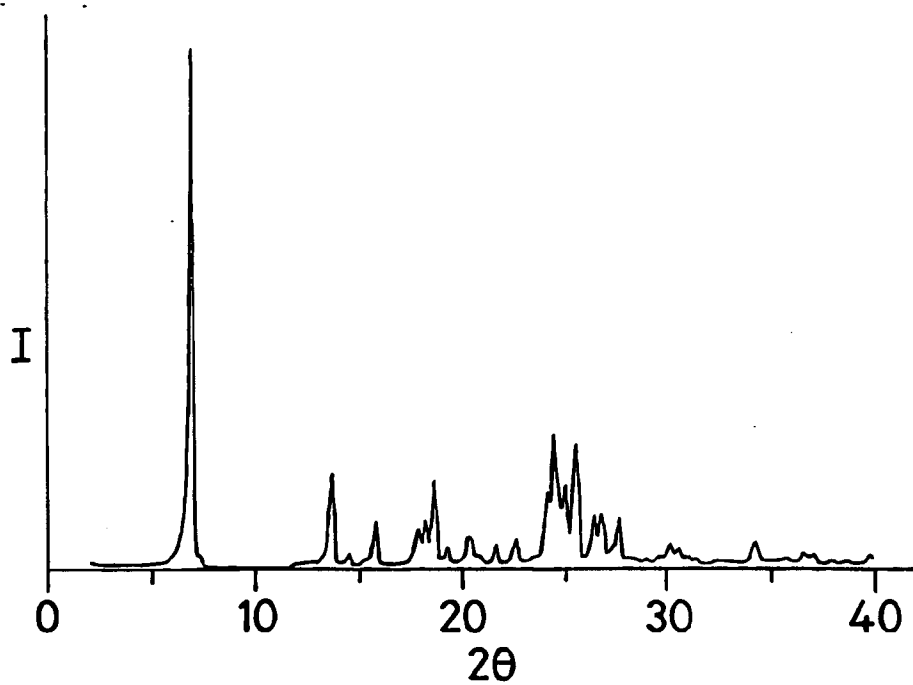


FIG. 2

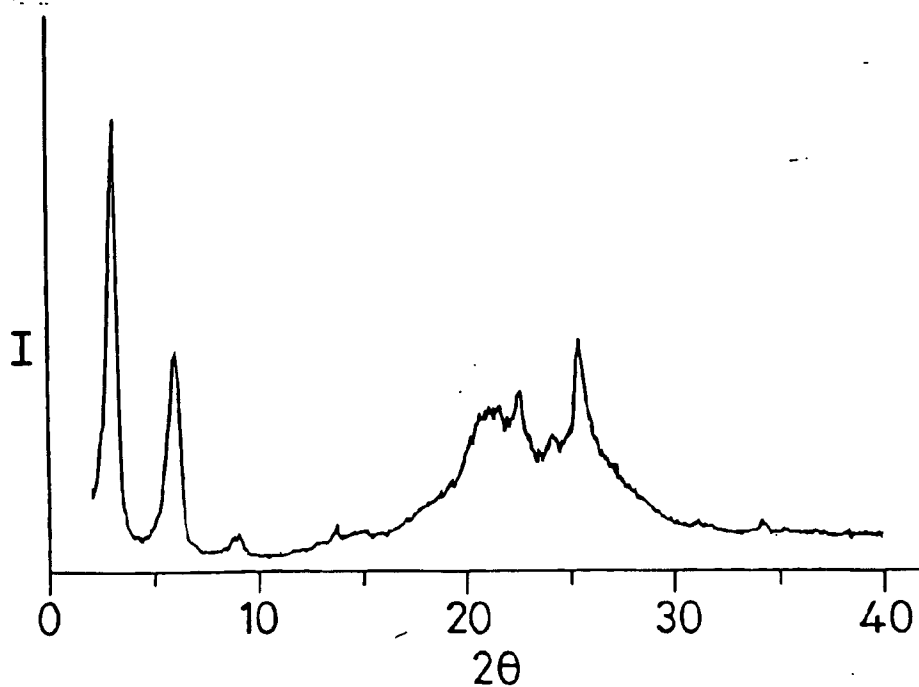


FIG. 3

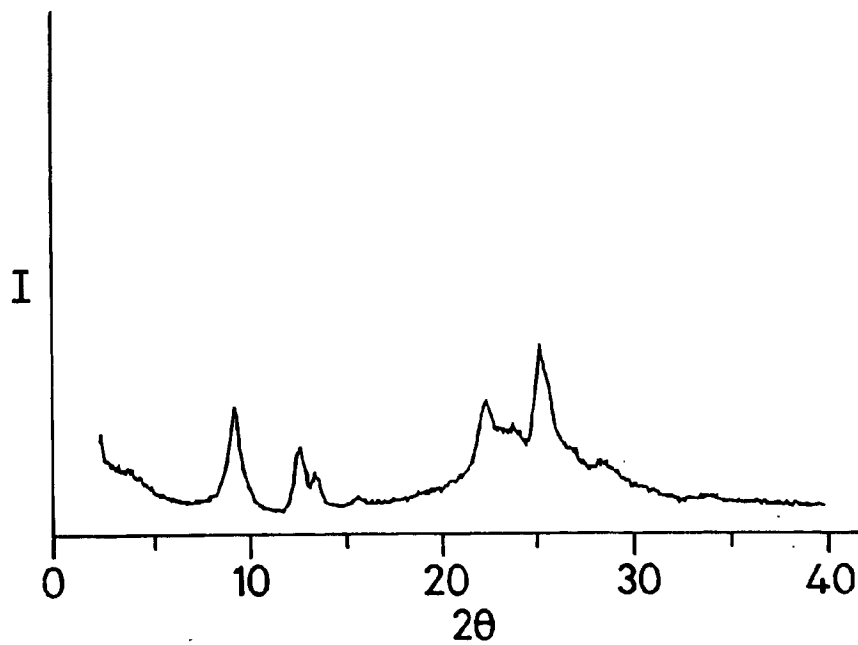


FIG. 4

