



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 104**

51 Int. Cl.:

**C01B 39/46** (2006.01)

**C01B 39/48** (2006.01)

**C01B 39/02** (2006.01)

**C01B 39/06** (2006.01)

**B01J 29/70** (2006.01)

**B01J 29/88** (2006.01)

**B01J 29/89** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04750373 .5**

96 Fecha de presentación : **20.04.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1751057**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

54

Título: **Composiciones zeolíticas de aluminosilicato cristalinas UZM-8 y UZM-8HS y procesos que utilizan las composiciones.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.05.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.05.2011**

73

Titular/es: **UOP L.L.C.**  
**25 East Algonquin Road**  
**Des Plaines, Illinois 60016-6100, US**

72

Inventor/es: **Knight, Lisa, M.;**  
**Lewis, Gregory, J.;**  
**Miller, Mark, A.;**  
**Moscoso, Jamie, G.;**  
**Gisselquist, Jana, L.;**  
**Patton, R., Lyle;**  
**Wilson, Stephen, T.;**  
**Jan, Deng-Yang y**  
**Koster, Susan, C.**

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 360 104 T3

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

Composiciones zeolíticas de aluminosilicato cristalinas uzM-8 y uzM-8hs y procesos que utilizan las composiciones.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a zeolitas de aluminosilicato designadas UZM-8 y UZM-8HS y diversos usos de las mismas. Estas zeolitas pueden utilizarse como catalizadores en procesos tales como isomerización de xilenos y síntesis de etilbenceno.

10 Las zeolitas son composiciones cristalinas de aluminosilicato que son microporosas y que se forman a partir de tetraedros de  $\text{AlO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  que comparten un vértice. Numerosas zeolitas, tanto existentes naturalmente como preparadas por síntesis, se utilizan en diversos procesos industriales. Las zeolitas sintéticas se preparan por síntesis hidrotérmica empleando fuentes adecuadas de Si, Al y agentes directores de la estructura tales como metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aminas, o cationes organoamónicos. Los agentes directores de la estructura residen en los poros de la zeolita y son en gran parte responsables de la estructura particular que se forma finalmente. Estas especies químicas equilibran la carga de entramado asociada con el aluminio y pueden servir también como rellenos de espacios. Las zeolitas se caracterizan por tener aberturas de poro de dimensiones uniformes, tener una capacidad importante de intercambio iónico, y ser capaces de desorber reversiblemente una fase adsorbida que está dispersada por todos los huecos internos del cristal sin desplazar significativamente cualesquiera de los átomos que constituyen la estructura permanente del cristal de la zeolita. Las zeolitas pueden utilizarse como catalizadores para conversiones de hidrocarburos, las cuales pueden tener lugar en las superficies externas y en las superficies internas dentro del poro.

20 Los Solicitantes han sintetizado una nueva familia de materiales designada UZM-8. Las composiciones UZM-8 son aluminosilicatos que tienen relación molar Si/Al de 6,5 a 35. Las composiciones UZM-8 exhiben patrones de difracción de rayos X singulares comparadas con otras zeolitas conocidas. Estas composiciones UZM-8 se preparan a partir de mezclas de reacción acuosas que contienen compuestos organoamónicos o una mezcla de compuestos organoamónicos y compuestos alcalinos y/o alcalinotérreos. Los compuestos organoamónicos utilizados para producir UZM-8 son acíclicos, no contienen sustituyentes cíclicos y por lo general son muy sencillos. Ejemplos preferidos de compuestos organoamónicos utilizados para producir UZM-8 incluyen los cationes dietildimetilamonio (DEDMA), etiltrimetilamonio (ETMA) o hexametonio (HM).

30 Aunque las composiciones UZM-8 tienen ciertas semejanzas con un material estratificado identificado como MCM-56, existen diferencias suficientes que hacen que las composiciones UZM-8 sean estructuralmente diferentes de los materiales MCM-56 y son por tanto estructuras singulares de nuevas zeolitas. La preparación de MCM-56 se describe en US-A-5.362.697, donde se afirma que MCM-56 se prepara a partir de una mezcla de reacción que contiene una combinación de metales alcalinos y hexametileno-imina (HMI) como agentes directores y requiere que la fuente de sílice sea una fuente de sílice predominantemente sólida que comprende al menos 30% en peso de  $\text{SiO}_2$ . Se afirma adicionalmente en la patente '697 que la reacción debe detenerse y extinguirse en un momento anterior a la formación de cantidades importantes de MCM-49 en la mezcla de reacción. La síntesis de MCM-49 se describe en US-A-5.236.575 e implica de nuevo una combinación de metales alcalinos y agentes directores de la estructura HMI más una fuente de sílice predominantemente sólida que comprende al menos 30% en peso de  $\text{SiO}_2$ . Después de la calcinación, la composición MCM-49 no puede distinguirse fácilmente de la MCM-22 calcinada que tiene la topología estructural MWW. Se afirma adicionalmente en J. Phys. Chem., 1996, 100, p. 3788-3798, que en la forma tal como resulta de la síntesis, MCM-49 tiene esencialmente la topología MWW. Así pues, MCM-56 es una estructura intermedia en la formación de MCM-49 que, en la forma calcinada, es virtualmente igual que MCM-22, las dos cuales tienen la estructura MWW. La patente '697 describe adicionalmente la MCM-56 como una estructura estratificada tanto en su forma recién sintetizada como en su forma calcinada, basándose en la capacidad de hinchamiento reivindicada del material.

45 En contraste con MCM-56, UZM-8 no es un compuesto intermedio en la formación de MCM-49. Adicionalmente, los materiales UZM-8 pueden sintetizarse a partir de una mezcla de reacción exenta de álcali utilizando un catión organoamónico tal como el catión DEDMA que ofrece gran estabilidad y robustez sin la formación de MCM-49 u otras impurezas. No obstante, en el sistema HMI/Na, la variación de la cantidad relativa de agente director de la estructura amínica a compuesto de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo puede producir el sistema MCM-56/MCM-49 con un contenido relativo de álcali mayor o un precursor de MCM-22 con contenido relativo de álcali menor. Las condiciones de reacción, principalmente temperatura y tiempo, se utilizan para distinguir MCM-56 y MCM-49 en el sistema de contenido de álcali mayor que es difícil de controlar, conduciendo al requerimiento de extinción de la mezcla de reacción de MCM-56 antes que se formen cantidades significativas de MCM-49. Por último, UZM-8 es un material estratificado en el sentido de que la forma que resulta directamente de la síntesis es hinchable y tiene un patrón de difracción de rayos X que es distinguible de MCM-56.

Las composiciones UZM-8 se han modificado también por utilización de una o más técnicas seleccionadas de extracción con ácido, calcinación, tratamiento con vapor y tratamiento con hexafluorosilicato de amonio; los Solicitantes han podido controlar el contenido de aluminio de las zeolitas UZM-8 hasta aproximadamente todo sílice en tanto que mantienen su estructura y porosidad. Las estrategias de desaluminación se conocen en la técnica y

han sido dadas por Breck (véase D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley and Sons, Nueva York (1974), p. 441) y Skeels y Breck (véase US-A-4.610.856). El resultado es un material UZM-8 modificado (UZM-8HS) que contiene menos aluminio que la composición UZM-8 de partida. El control del contenido de Al en la zeolita permite ajustar las propiedades asociadas con el Al, tales como capacidad de intercambio iónico y acidez, proporcionando con ello catalizadores y/o adsorbentes mejorados. Estas composiciones modificadas han sido designadas UZM-8HS.

Los materiales UZM-8 de esta invención son térmicamente estables y pueden utilizarse en sus formas ácidas como catalizadores en procesos de conversión de hidrocarburos, con inclusión de la síntesis de etilbenceno e isomerización de xilenos, pero también en procesos de separación, adsorción, y aplicaciones de intercambio iónico.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1a presenta los patrones de difracción de rayos X para composiciones UZM-8 tal como resultan de la síntesis de los ejemplos 1 y 4, y para la zeolita MCM-56.

La Figura 1b presenta patrones de difracción de rayos X para las composiciones UZM-8 calcinadas de los Ejemplos 1 y 4, y para la zeolita MCM-56.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los Solicitantes han preparado una familia de zeolitas de aluminosilicato y aluminosilicato sustituido que se designan UZM-8. En una realización de la invención, las zeolitas UZM-8 se preparan en un medio de reacción exento de álcali en el cual se utilizan únicamente una o más especies químicas organoamónicas como agentes directores de la estructura. En este caso, la zeolita cristalina microporosa (UZM-8) tiene una composición en la forma tal como resulta de la síntesis y en base anhidra expresada por la fórmula empírica:



donde R es al menos un catión organoamónico seleccionado del grupo constituido por aminas protonizadas, diaminas protonizadas, iones amonio cuaternario, iones amonio dicuaternario, alcanolaminas protonizadas e iones alcanolamonio cuaternizados. Los cationes organoamónicos preferidos son aquéllos que son acíclicos o aquéllos que no contienen un grupo cíclico como sustituyente. De éstos, son especialmente preferidos aquéllos que contienen al menos dos grupos metilo como sustituyentes. Ejemplos de cationes preferidos incluyen, sin limitación, DEDMA, ETMA, HM y mixturas de los mismos. La relación de R a (Al+E) se representa por "r", que varía desde 0,05 a 5. El valor de "p" que es la valencia media ponderada de R varía de 1 a 2. La relación de Si a (Al+E) se representa por "y" que varía de 6,5 a 35. E es un elemento que está coordinado tetraédricamente, está presente en el entramado y se selecciona del grupo constituido por galio, hierro, cromo, indio y boro. La fracción molar de E se representa por "x" y tiene un valor de 0 a 0,5, mientras que "z" es la relación molar de O a (Al+E) y está dada por la ecuación

$$z = (r \cdot p + 3 + 4 \cdot y)/2.$$

En otra realización de la invención, las zeolitas UZM-8 pueden prepararse utilizando tanto cationes organoamonio como cationes alcalinos y/o alcalinotérreos como agentes directores de la estructura. Como en el caso exento de álcali anterior, pueden utilizarse aquí los mismos cationes organoamónicos. Se ha observado que los cationes alcalinos o alcalinotérreos aceleran la cristalización de UZM-8, a menudo cuando están presentes en cantidades inferiores a 0,05 M<sup>+</sup>/Si. Para los sistemas que contienen metal alcalino y/o alcalinotérreo, la zeolita cristalina microporosa (UZM-8) tiene una composición en la forma resultante de la síntesis y en base anhidra, expresada por la fórmula empírica:



donde M es al menos un catión intercambiable y se selecciona del grupo constituido por metales alcalinos y alcalinotérreos. Ejemplos específicos de los cationes M incluyen, pero sin carácter limitante, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, calcio, estroncio, bario y mixturas de los mismos. Cationes R preferidos incluyen sin limitación DEDMA, ETMA, HM y mixturas de los mismos. El valor de "m" que es la relación de M a (Al+E) varía de 0,01 a 2. El valor de "n" que es la valencia media ponderada de M varía de 1 a 2. La relación de R a (Al+E) se representa por "r" que varía de 0,5 a 5. El valor de "p" que es la valencia media ponderada de R varía de 1 a 2. La relación de Si a (Al+E) se representa por "y" que varía de 6,5 a 35. E es un elemento que está coordinado tetraédricamente, está presente en el entramado y se selecciona del grupo constituido por galio, hierro, cromo, indio y boro. La fracción molar de E se representa por "x" y tiene un valor de 0 a 0,5, mientras que "z" es la relación molar de O a (Al+E) y está dada por la ecuación

$$z = (m \cdot n + r \cdot p + 3 + 4 \cdot y)/2$$

en el caso en que M es sólo un metal, entonces la valencia media ponderada es la valencia de dicho único metal, es decir +1 ó +2. En cambio, cuando está presente más de un metal M, la cantidad total de

$$M_m^{n+} = M_{m1}^{(n1)+} + M_{m2}^{(n2)+} + M_{m3}^{(n3)+} + \dots$$

y la valencia media ponderada "n" está dada por la ecuación:

$$n = \frac{m_1 \cdot n_1 + m_2 \cdot n_2 + m_3 \cdot n_3 + \dots}{m_1 + m_2 + m_3 + \dots}$$

5 Análogamente, cuando sólo está presente un catión orgánico R, la valencia media ponderada es la valencia del catión R único, es decir, +1 ó +2. Cuando está presente más de un catión R, la cantidad total de R está dada por la ecuación:

$$R_r^{p+} = R_{r1}^{(p1)+} + R_{r2}^{(p2)+} + R_{r3}^{(p3)+}$$

y la valencia media ponderada "p" está dada por la ecuación:

$$p = \frac{p_1 \cdot r_1 + p_2 \cdot r_2 + p_3 \cdot r_3 + \dots}{r_1 + r_2 + r_3 + \dots}$$

- 10 Las zeolitas cristalinas microporosas de la presente invención se preparan por una cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada por combinación de fuentes reactivas de R, aluminio, silicio y opcionalmente M y E. Las fuentes de aluminio incluyen, pero sin carácter limitante, alcóxidos de aluminio, alúminas precipitadas, aluminio metálico, aluminato de sodio, aluminatos organoamónicos, sales de aluminio y soles de alúmina. Ejemplos
- 15 específicos de alcóxidos de aluminio incluyen, pero sin carácter limitante, orto-sec-butóxido de aluminio y orto-isopropóxido de aluminio. Las fuentes de sílice incluyen, pero sin carácter limitante, ortosilicato de tetraetilo, sílice coloidal, sílice precipitada, silicatos alcalinos y silicatos organoamónicos. Un reactivo especial constituido por una solución de aluminosilicato organoamónico puede servir también como la fuente simultánea de Al, Si, y R. Fuentes de los elementos E incluyen, pero sin carácter limitante, boratos alcalinos, ácido bórico, oxihidróxido de galio precipitado, sulfato de galio, sulfato férrico, cloruro férrico, nitrato de cromo y cloruro de indio. Fuentes de los
- 20 metales M incluyen las sales haluro, sales nitrato, sales acetato, e hidróxidos de los metales alcalinos o alcalinotérreos respectivos. R puede introducirse como un catión organoamónicos o una amina. Cuando R es un catión amonio cuaternario o un catión alcanolamónio cuaternizado, las fuentes incluyen pero sin carácter limitante los compuestos hidróxido, cloruro, bromuro, yoduro y fluoruro. Ejemplos específicos incluyen sin limitación hidróxido de DEDMA, hidróxido de ETMA, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, bromuro de
- 25 hexametonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de metiltrietilamonio, cloruro de tetrametilamonio y cloruro de colina. R puede introducirse también como una amina, diamina, o alcanolamina que subsiguientemente se hidroliza para formar un catión organoamónicos. Ejemplos específicos no limitantes son N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, trietilamina, y trietanolamina. Fuentes preferidas de R sin limitación son ETMAOH, DEDMAOH, y HM(OH)<sub>2</sub>.
- 30 La mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de los componentes deseados puede describirse en términos de relaciones molares de los óxidos por la fórmula:



- 35 donde "a" varía de 0 a 25, "b" varía de 1,5 a 80, "c" varía de 0 a 1,0, "d" varía de 10 a 100, y "e" varía de 100 a 15000. Si se utilizan alcóxidos, se prefiere incluir un paso de destilación o evaporación para eliminar los productos alcohólicos de hidrólisis. La mezcla de reacción se hace reaccionar a continuación a una temperatura de 85°C a 225°C y preferiblemente de 125°C a 150°C durante un periodo de 1 día a 28 días y preferiblemente durante un tiempo de 5 días a 14 días en una vasija de reacción herméticamente cerrada bajo presión autógena. Una vez
- 40 completada la cristalización, el producto sólido se aísla de la mezcla heterogénea por medios tales como filtración o centrifugación, se lava luego con agua desionizada y se seca al aire a la temperatura ambiente hasta 100°C.

La zeolita de aluminosilicato UZM-8, que se obtiene a partir del proceso arriba descrito, se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X, que tiene al menos los espaciamientos *d* y las intensidades relativas indicadas a continuación en la Tabla A.

45

Tabla A

Espaciamientos  $d$  e Intensidades Relativas para UZM-8 tal como resulta de la Síntesis

2- $\theta$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0\%$
6,40 - 6,90	13,80 - 12,80	w - s
6,95 - 7,42	12,70 - 11,90	m-s
8,33-9,11	10,60 - 9,70	w-vs
19,62 - 20,49	4,52 - 4,33	m - vs
21,93 - 22,84	4,05 - 3,89	m - vs
24,71 - 25,35	3,60 - 3,51	w - m
25,73 - 26,35	3,46 - 3,38	m - vs

5 Las composiciones UZM-8 son estables hasta al menos 600°C y usualmente hasta al menos 700°C. Las líneas de difracción características asociadas con las muestras UZM-8 calcinadas típicas se muestran a continuación en la Tabla B. La forma de UZM-8 tal como resulta de la síntesis es expansible con cationes orgánicos, lo que indica una estructura estratificada.

Tabla B

Espaciamientos  $d$  e Intensidad Relativa para UZM-8 Calcinada

2- $\theta$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0\%$
4,05 - 4,60	21,80 - 19,19	w - m
7,00 - 7,55	12,62 - 11,70	m - vs
8,55 - 9,15	10,33 - 9,66	w - vs
12,55 - 13,15	7,05 - 6,73	w
14,30 - 14,90	6,19 - 5,94	m - vs
19,55 - 20,35	4,54 - 4,36	w - m
22,35 - 23,10	3,97 - 3,85	m - vs
24,95 - 25,85	3,57 - 3,44	w - m
25,95 - 26,75	3,43 - 3,33	m - s

10

Un aspecto de la síntesis de UZM-8 que contribuye a algunas de sus propiedades singulares es que la misma puede sintetizarse a partir de una solución homogénea. En esta química, los precursores solubles de aluminosilicatos se condensan durante la digestión para formar cristalitas extremadamente pequeños que tienen una gran superficie específica externa y caminos de difusión cortos dentro de los poros de los cristalitas. Esto puede afectar tanto a la adsorción como a las propiedades catalíticas del material.

15

Tal como resulta de la síntesis, el material UZM-8 contendrá cierta cantidad de los cationes de equilibrio de cargas en sus poros. En el caso de las síntesis a partir de mezclas de reacción que contienen metal alcalino o alcalinotérreo, algunos de estos cationes pueden ser cationes intercambiables que pueden ser intercambiados por otros cationes. En el caso de los cationes organoamónicos, aquéllos pueden eliminarse por calentamiento en condiciones controladas. En los casos en que UZM-8 se prepara de un sistema exento de álcali, los cationes organoamónicos se eliminan óptimamente por calcinación controlada, generando así la forma ácida de la zeolita sin intervención alguna de pasos de intercambio iónico. Por otra parte, algunas veces puede ser posible eliminar una porción del organoamonio por intercambio iónico. En un caso especial de intercambio iónico, la forma amonio de UZM-8 puede generarse por calcinación de la forma organoamónica de UZM-8 en una atmósfera de amoníaco.

Las propiedades de las composiciones UZM-8 arriba descritas pueden modificarse por eliminación de algunos de los átomos de aluminio del entramado e inserción opcional de átomos de silicio. Los procesos de tratamiento incluyen, sin limitación, tratamiento con una solución o suspensión acuosa espesa de fluorosilicato, extracción con un ácido débil, fuerte o complejante, etc. En la realización de estos tratamientos de desaluminación, la forma particular de la UZM-8 no es crítica, pero puede tener influencia en el producto final, especialmente en lo que respecta al alcance de la desaluminación. Así, la UZM-8 puede utilizarse tal como resulta de la síntesis o puede someterse a intercambio iónico para proporcionar una forma catiónica diferente. A este respecto, la zeolita de partida puede describirse por la fórmula empírica:



donde R, x, y, y E son como se ha descrito arriba y m' tiene un valor de 0 a 7,0, M' es un catión seleccionado del grupo constituido por metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de las tierras raras, ion hidrógeno, ion amonio, y mezclas de los mismos, n' es la valencia media ponderada de M' y varía de 1 a 3, r' tiene un valor de 0 a 7,0, r'+m' > 0, y p es la valencia media ponderada de R y varía de +1 a +2. El valor de z' está dado por la fórmula:

$$z' = (m' \cdot n' + r' \cdot p + 3 + 4 \cdot y)/2.$$

La designación UZM-8 se utilizará para hacer referencia a la zeolita representada por la fórmula (2) que incluye las formas de la zeolita tal como resultan de la síntesis y las sometidas a intercambio iónico. Las composiciones modificadas se designarán como UZM-8HS.

Los métodos utilizados para intercambiar un catión por otro son bien conocidos en la técnica e implican poner en contacto las composiciones microporosas con una solución que contenga el catión deseado (en exceso molar) en condiciones de intercambio. Las condiciones de intercambio incluyen una temperatura de 15°C a 100°C y un tiempo de 20 minutos a 50 horas. El catión orgánico puede eliminarse también antes del intercambio iónico por calentamiento en condiciones controladas. Un caso especial de intercambio iónico es la calcinación del amoníaco, en la cual el molde orgánico puede descomponerse y reemplazarse por catión amonio.

En un caso preferido, especialmente para desaluminación por tratamiento con una solución de fluorosilicato, la UZM-8 se intercambia con catión amonio poniéndola en contacto con nitrato de amonio a una temperatura de 15°C a 100°C, seguido por lavado con agua. Este procedimiento puede repetirse varias veces. Por último, la zeolita UZM-8 intercambiada se seca a 100°C.

Un proceso de preparación de la UZM-8HS de la presente invención es por tratamiento de la composición UZM-8 arriba descrita con una sal fluorosilicato a una temperatura de 20°C a 90°C. La sal fluorosilicato sirve para dos propósitos. La misma elimina los átomos de aluminio del entramado y proporciona una fuente de silicio extraña, que puede insertarse en el entramado (reemplazando el aluminio). Las sales fluorosilicato que pueden utilizarse se describen por la fórmula general:



donde n es la valencia de A y A es un catión seleccionado del grupo constituido por NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, TI<sup>+</sup>, and Zn<sup>2+</sup>. Es muy preferido el fluorosilicato de amonio debido a su solubilidad sustancial en agua y dado que forma sales de sub-productos solubles en agua después de la reacción con la zeolita, concretamente (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.

La sal fluorosilicato se pone en contacto con la zeolita UZM-8 en la forma de una solución o suspensión acuosa espesa a un pH comprendido en el intervalo de 3 a 7. Esta reducción se pone en contacto con la zeolita progresiva o continuamente a un régimen lento tal que una proporción suficiente de los átomos de aluminio del entramado eliminados son reemplazados por átomos de silicio a fin de retener al menos 50%, preferiblemente al menos 70% de la estructura del entramado (cristalina) de la zeolita UZM-8 de partida. La cantidad de fluorosilicato necesaria para llevar a cabo el proceso de esta invención puede variar considerablemente, pero debería ser al menos una cantidad

de 0,0075 moles de la sal fluorosilicato por 100 gramos de la zeolita de partida. Una vez que la reacción se ha completado, se aísla el producto zeolita UZM-8HS por técnicas convencionales tales como filtración.

Sin desear quedar ligados por ninguna teoría particular, el proceso de eliminación de aluminio e inserción del silicio parece proceder en dos pasos en los cuales el paso de extracción de aluminio procederá, a no ser que se controle, muy rápidamente mientras que la inserción de silicio es relativamente lenta. Si la desaluminación llega a ser demasiado extensa sin sustitución por silicio, la estructura del cristal se degrada gravemente y finalmente se colapsa. En general, la tasa de extracción de aluminio disminuye a medida que aumenta el pH de la solución de fluorosilicato en contacto con la zeolita dentro del intervalo de 3 a 7, y a medida que se reducen la concentración del fluorosilicato en el sistema de reacción. A valores de pH inferiores a 3, la degradación del cristal puede ser excesivamente grave, mientras que a valores de pH superiores a 7, la inserción de silicio es excesivamente lenta. Asimismo, el aumento de la temperatura de reacción tiende a aumentar la velocidad de sustitución del silicio. Se ha encontrado que el aumento de la temperatura de reacción tiene menos efecto sobre la desaluminación que el pH de la solución. Por tanto, el pH puede considerarse como medio para controlar la desaluminación, mientras que la temperatura puede considerarse como un medio de control de la tasa de sustitución.

Teóricamente, no existe ningún límite inferior para la concentración de sal fluorosilicato en la solución acuosa empleada con tal, por supuesto, que el pH de la solución sea lo suficientemente alto para evitar un ataque excesivo destructivo sobre la estructura de la zeolita UZM-8, aparte de la reacción deseada con el fluorosilicato. Un régimen lento de adición de sales fluorosilicato asegura que se deja un tiempo adecuado para la inserción del silicio en el entramado antes que ocurra una extracción excesiva del aluminio con el colapso subsiguiente de la estructura del cristal. En general, la temperatura eficaz de reacción está comprendida entre 10°C y 99°C, con preferencia entre 20°C y 95°C, pero pueden utilizarse temperaturas de 125°C o mayores, y tan bajas como 0°C.

La concentración máxima de sal fluorosilicato en la solución acuosa empleada está, por supuesto, interrelacionada con los factores temperatura y pH, y con el tiempo de contacto entre la zeolita y la solución, y las proporciones relativas de zeolita y sal fluorosilicato. Pueden emplearse soluciones que tengan concentraciones de sal fluorosilicato comprendidas entre  $10^{-3}$  moles por litro de solución y hasta la saturación de la solución, pero es preferible que se utilicen concentraciones comprendidas en el intervalo de 0,05 a 2,0 moles por litro de solución. Adicionalmente, como se ha expuesto con anterioridad en esta memoria, pueden emplearse suspensiones acuosas espesas de las sales fluorosilicato. Los valores de concentración mencionados anteriormente se refieren a soluciones verdaderas, y no deben considerarse aplicados a las sales totales de fluorosilicato en las suspensiones acuosas espesas de las sales en agua. Pueden prepararse y utilizarse como reactivo incluso suspensiones espesas en agua de sales fluorosilicato muy poco solubles, quedando los sólidos no disueltos disponibles fácilmente para reemplazar las especies químicas moleculares disueltas consumidas en la reacción con la zeolita. El valor mínimo para la cantidad de sal de flúor a añadir es preferiblemente al menos el equivalente a la fracción molar mínima de aluminio que debe eliminarse de la zeolita.

Se ha encontrado que cuando deben sustituirse grandes cantidades de átomos de silicio, es decir, al aumentar la reacción de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en más de 100%, es preferible llevar a cabo el proceso en pasos múltiples a fin de minimizar la degradación de los cristales. A medida que la cantidad del silicio que se sustituye en el entramado aumenta sustancialmente (más allá de 100% de aumento) puede ser realmente necesario llevar a cabo el proceso en dos o más pasos a fin de prevenir una degradación excesiva de la estructura cristalina. Es decir, el contacto con la sal fluorosilicato se lleva a cabo en dos o más pasos utilizando una concentración de la sal fluorosilicato menor que la requerida para reemplazar la cantidad deseada de silicio en un solo paso. Después de cada tratamiento con fluorosilicato, el producto se lava para eliminar fluoruro y aluminio. El secado de la zeolita a 50°C entre tratamientos puede realizarse también para facilitar la manipulación del producto zeolita húmedo.

Otro método de tratamiento implica poner en contacto la zeolita UZM-8 de partida con un ácido (extracción con ácido) a fin de eliminar algo del aluminio del entramado y proporcionar con ello la UZM-8HS. Aunque es sabido que el aluminio puede ser extraído del entramado por los ácidos, no es predecible si el producto resultante retendrá una porción sustancial de su cristalinidad o si la estructura se colapsará dando como resultado un material amorfo. Los Solicitantes han descubierto que UZM-8 puede desaluminarse hasta formas de sílice prácticamente pura mientras que se mantienen sustancialmente la cristalinidad, la superficie específica y el volumen de microporos.

Los ácidos que pueden utilizarse en la realización de la extracción con ácido incluyen sin limitación ácidos minerales, ácidos carboxílicos y mixturas de los mismos. Ejemplos de éstas incluyen ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido etileno-diaminatetraacético (EDTA), ácido cítrico, ácido oxálico, etc. La concentración de ácido que puede utilizarse no es crítica, pero convenientemente está comprendida entre 1% en peso y 80% en peso de ácido y preferiblemente entre 5% en peso y 40% en peso de ácido. Las condiciones de la extracción con ácido incluyen una temperatura de 10°C a 100°C durante un tiempo de 10 minutos a 24 horas. Una vez tratada con el ácido, la zeolita UZM-8HS se aísla por medios tales como filtración, se lava con agua desionizada y se seca a la temperatura ambiente hasta 100°C.

El alcance de la desaluminación obtenida por la extracción con ácido depende de la forma del catión de la UZM-8 de partida así como de la concentración del ácido y del tiempo y temperatura en los cuales se realiza la extracción. Por ejemplo, si están presentes cationes orgánicos en la UZM-8 de partida, la alcance de la desaluminación será pequeña en comparación con una UZM-8 en la cual se hayan eliminado los cationes orgánicos. Esto puede

preferirse si se desea realizar la desaluminación exactamente en la superficie de la UZM-8. Vías convenientes para eliminar los cationes orgánicos incluyen calcinación, calcinación con amoníaco, tratamiento con vapor e intercambio iónico. Las condiciones de calcinación incluyen una temperatura de 300°C a 600°C durante un tiempo de 2 a 24 horas. Las condiciones de tratamiento con vapor incluyen una temperatura de 400°C a 850°C con 1% a 100% de vapor durante un tiempo de 10 minutos a 48 horas, y preferiblemente una temperatura de 500°C a 600°C, concentración de vapor de 5 a 50% y un tiempo de 1 a 2 horas. Las concisiones de intercambio iónico son las que se han expuesto anteriormente.

Un tratamiento especial para eliminación de cationes orgánicos a fin de obtener la forma intercambiada con ion amonio es la calcinación con amoníaco. La calcinación en una atmósfera de amoníaco puede descomponer los cationes orgánicos, presumiblemente hasta una forma protonizada que puede ser neutralizada por amoníaco para formar el catión amonio. La estabilidad de la forma amonio de la zeolita impide la desaluminación después de la hidratación, que ocurre extensamente en las zeolitas de relación baja en las formas protonizadas obtenidas en las calcinaciones al aire. La forma amonio resultante de la zeolita puede someterse ulteriormente a intercambio iónico para dar cualquier otra forma deseada. Las condiciones de calcinación con amoníaco incluyen tratamiento en la atmósfera de amoníaco a temperaturas entre 250°C y 600°C, y más preferiblemente entre 250°C y 450°C durante tiempos de 10 minutos a 5 horas. Opcionalmente, los tratamientos pueden llevarse a cabo en pasos múltiples dentro de este intervalo de temperatura de tal modo que el tiempo total en la atmósfera de amoníaco no exceda de 5 horas. Por encima de 500°C, los tratamientos deben ser breves, inferiores a media hora y más preferiblemente del orden de 5-10 minutos. Los tiempos de calcinación prolongados por encima de 500°C pueden conducir a una desaluminación no intencionada junto con el intercambio iónico de amonio deseado, y son innecesariamente severos dado que la mayoría de los moldes organoamónicos se descomponen fácilmente a temperaturas inferiores.

Debe subrayarse que tanto el tratamiento de calcinación como el tratamiento con vapor no sólo eliminan cationes orgánicos, sino que pueden desaluminizar también la zeolita. Así, realizaciones alternativas de la invención incluyen: un tratamiento de calcinación seguido por extracción con ácido y tratamiento con vapor seguido por extracción con ácido. Una realización adicional de la invención comprende calcinación o tratamiento con vapor de la zeolita UZM-8 de partida seguido por un tratamiento de intercambio iónico. Por supuesto, puede llevarse a cabo una extracción con ácido simultáneamente con, antes o después del intercambio iónico.

Las condiciones de intercambio iónico son las mismas que se han expuesto anteriormente, a saber una temperatura de 15°C a 100°C y un tiempo de 20 minutos a 50 horas. El intercambio iónico puede realizarse con una solución que comprende un catión (M1') seleccionado del grupo constituido por metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de las tierras raras, y un hidrógeno, y un amonio, y mixturas de los mismos. Por realización de este intercambio iónico, el catión **M1** se intercambia por un catión en **M1'** secundario o diferente. En una realización preferida, la composición UZM-8HS, después de los pasos de tratamiento con vapor o calcinación, se pone en contacto con una solución de intercambio iónico que comprende una sal de amonio. Ejemplos de sales de amonio incluyen, pero sin carácter limitante, nitrato de amonio, cloruro de amonio, bromuro de amonio, y acetato de amonio. La solución que contiene ion amonio puede contener opcionalmente un ácido mineral tal como, pero sin carácter limitante, nítrico, clorhídrico, sulfúrico y mixturas de los mismos. La concentración del ácido mineral es la cantidad necesaria para dar una relación de  $H^+$  a  $NH_4^+$  de 0 a 1. Este intercambio de ion amonio ayuda a la eliminación de cualquier residuo presente en los poros después del tratamiento con vapor y/o la calcinación.

Es evidente por lo que antecede que, con respecto a las condiciones eficaces del proceso, es deseable que la integridad de la estructura del cristal de zeolita se mantenga sustancialmente a todo lo largo del proceso de desaluminación, y que la zeolita tenga al menos 50%, con preferencia al menos 70 y más preferiblemente al menos 90% de su cristalinidad original. Una técnica conveniente para evaluar la cristalinidad de los productos con relación a la cristalinidad del material de partida es la comparación de las intensidades relativas de los espaciamentos  $d$  de sus respectivos patrones de difracción de rayos X en polvo. La suma de las intensidades de los picos, en unidades arbitrarias por encima del ruido de fondo, del material de partida se utiliza como el estándar, y se compara con las intensidades de pico correspondientes de los productos. Cuando, por ejemplo, la suma numérica de las alturas de pico del producto tamiz molecular es 85% del valor de la suma de las intensidades de los picos de la zeolita de partida, entonces se ha retenido el 85% de la cristalinidad. En la práctica, es común utilizar sólo una porción de los picos para este propósito, como por ejemplo, 5 ó 6 de los picos más fuertes. Otras indicaciones de la retención de la cristalinidad son la superficie específica y la capacidad de adsorción. Estos tests pueden preferirse cuando el metal sustituido cambia, v.g., aumenta, significativamente la absorción de los rayos X por la muestra o cuando los picos sufren desplazamientos sustanciales, tal como sucede en el proceso de desaluminación.

Después de haber sufrido cualquiera de los tratamientos de desaluminación que se han descrito arriba, la UZM-8HS se seca usualmente y puede utilizarse en diversos procesos como se ha expuesto anteriormente. Los Solicitantes han encontrado que las propiedades de la UZM-8HS pueden modificarse ulteriormente por uno o más tratamientos adicionales. Estos tratamientos incluyen tratamiento con vapor, calcinación o intercambio iónico, y pueden llevarse a cabo individualmente o en cualquier combinación. Algunas de estas combinaciones incluyen, pero sin carácter limitante:

calcinación con vapor		intercambio iónico;	
calcinación	→	Vapor	→ intercambio iónico;
intercambio iónico	→	calcinación	→ vapor
intercambio iónico	→	vapor	→ calcinación;
	vapor	→	calcinación;
		→	
		calcinación	vapor, etc.

5 El tratamiento de desaluminación arriba descrito puede combinarse en cualquier orden para proporcionar las zeolitas de la invención, aunque no necesariamente con resultado equivalente. Debe subrayarse que la secuencia particular de los tratamientos, v.g., AFS, extracción con ácido, tratamiento con vapor, calcinación, etc puede repetirse tantas veces como sea necesario para obtener las propiedades deseadas. Por supuesto, puede repetirse el tratamiento en tanto que no se repitan otros tratamientos, v.g., repetición del AFS dos o más veces antes de llevar a cabo el tratamiento con vapor o la calcinación; etc. Finalmente, la secuencia y/o repetición de los tratamientos determinarán las propiedades de la composición UZM-8HS final.

La UZM-8HS tal como se ha preparado arriba se describe por la fórmula empírica en base anhidra de:



15 donde M1 es al menos un catión intercambiable seleccionado del grupo constituido por metales alcalinos o alcalinotérreos, metales de las tierras raras, ion amonio, ion hidrógeno y mixturas de los mismos, **a** es la relación molar de M1 a (Al+E) y varía desde 0,05 a 5,0, **n** es la valencia media ponderada de M1 y tiene un valor de +1 a +3, **E** es un elemento seleccionado del grupo constituido por galio, hierro, boro, cromo, indio y mixturas de los mismos, **x** es la fracción molar de E y varía de 0 a 1,0, **y'** es la relación molar de Si a (Al+E) y varía desde un valor mayor que 6,5 hasta sílice virtualmente pura, y **z''** es la relación molar de O a (Al+E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z'' = (a \cdot n + 3 + 4 \cdot y')/2.$$

20 Por sílice virtualmente pura se entiende que virtualmente la totalidad del aluminio y/o los metales E han sido eliminados del entramado. Es bien sabido que es prácticamente imposible eliminar la totalidad del aluminio y/o el metal E. Numéricamente, una zeolita es sílice virtualmente pura cuando **y'** tiene un valor de al menos 3000, preferiblemente 10.000 y muy preferiblemente 20.000. Así, los intervalos para **i'** son de 6,5 a 3000, preferiblemente mayor que 10 a 3000; 6,5 a 10.000, preferiblemente mayor que 10 a 10.000 y 6,5 a 20.000, preferiblemente mayor que 10 a 20.000.

25 En la especificación de las proporciones del material de partida zeolita o las propiedades de adsorción del producto zeolita y análogamente en esta memoria, debe entenderse el "estado anhidro" de la zeolita a no ser que se indique otra cosa. El término "estado anhidro" se emplea en esta memoria para hacer referencia a una zeolita sustancialmente desprovista de agua tanto adsorbida físicamente como adsorbida químicamente.

30 La zeolita UZM-8HS obtenida después de uno o más de los tratamientos arriba descritos tendrá patrones de difracción de rayos X que son diferentes (y por tanto exclusivos) del de UZM-8. Una lista de los picos principales que son comunes a todos los materiales UZM-8HS se da en la Tabla C.

Tabla C  
UZM-8HS

2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
6,90 - 7,40	12,80 - 11,94	w-vs
8,15 - 8,85	10,84 - 9,98	m-vs
14,10 - 14,70	6,28 - 6,02	w-vs
19,40 - 20,10	4,57 - 4,41	w-s
22,00 - 22,85	4,04 - 3,89	m-vs
24,65 - 25,40	3,61 - 3,50	w-m
25,70 - 26,50	3,46 - 3,36	w-vs

5 Las zeolitas de esta invención son capaces de separar mezclas de especies químicas moleculares basadas en el tamaño molecular (diámetro cinético) o en el grado de polaridad de las especies químicas moleculares. Cuando la separación de las especies químicas moleculares está basada en el tamaño molecular, la separación se realiza por la entrada de las especies químicas moleculares más pequeñas en el espacio vacío intracristalino en tanto que se excluyen las especies químicas de mayor tamaño. Los diámetros cinéticos de diversas moléculas tales como oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y diversos hidrocarburos se proporcionan en D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, (1974), p. 636. La separación de hidrocarburos basada en el tamaño molecular es una aplicación preferida.

10 Las composiciones cristalinas microporosas UZM-8 y UZM-8HS de la presente invención en cualquiera de las formas arriba descritas pueden utilizarse como catalizadores o soportes de catalizadores en procesos de conversión de hidrocarburos. Los procesos de conversión de hidrocarburos son bien conocidos en la técnica e incluyen craqueo, hidrocrqueo, alquilación tanto de aromáticos como de isoparafinas, isomerización, polimerización, reformación, desparafinado, hidrogenación, deshidrogenación, transalquilación, desalquilación, hidratación, deshidratación, hidrotatamiento, hidrodensnitrógenación, hidrodensulfuración, metanación y procesos de desplazamiento de gas de síntesis. Procesos preferidos de conversión de hidrocarburos son alquilación de aromáticos, isomerización de xilenos, craqueo de naftas, apertura de anillos y conversión de compuestos oxigenados en olefinas.

15 Otras reacciones pueden ser catalizadas por estas composiciones cristalinas microporosas, con inclusión de alquilación de cadenas laterales de alquilaromáticos catalizada por bases, condensaciones aldólicas, isomerización de enlaces dobles olefínicos, e isomerización de acetilenos, deshidrogenación de alcoholes, y dimerización y oligomerización de olefinas. Algunas de las condiciones de reacción y los tipos de alimentaciones que pueden utilizarse en estos procesos se indican en US-A-5.015.796 y en H. Pines, *THE CHEMISTRY OF CATALYTIC HYDROCARBON CONVERSIONS*, Academic Press (1981), pp. 123-154 y las referencias contenidas en dicho lugar.

20 Las condiciones de hidrocrqueo incluyen típicamente un una temperatura en el intervalo de 204 a 649 °C, con preferencia entre 316 y 510°C. Las presiones de reacción están comprendidas en el intervalo de la atmosférica hasta 24.132 kPa manométricos, con preferencia entre 1379 y 20.685 kPa manométricos. Los tiempos de contacto corresponden usualmente a velocidades horarias del líquido (LHSV) comprendidas en el intervalo de 0,1 h<sup>-1</sup> a 15 h<sup>-1</sup>, con preferencia entre 0,2 y 3 h<sup>-1</sup>. Los caudales de circulación de hidrógeno están comprendidos en el intervalo de 178-8.888 m<sup>3</sup> estándar/m<sup>3</sup>, con preferencia entre 355 y 5.333 m<sup>3</sup> estándar/m<sup>3</sup>. Las condiciones adecuadas de hidrotatamiento están comprendidas generalmente dentro de los valores amplios de las condiciones de hidrocrqueo expuestos anteriormente.

25 El efluente de la zona de reacción se retira normalmente del lecho catalítico, se somete a condensación parcial y separación vapor-líquido y se fracciona luego para recuperar los diversos componentes del mismo. El hidrógeno, y en caso deseado algo o la totalidad de los materiales más pesados no convertidos, se reciclan al reactor. Alternativamente, puede emplearse un flujo de dos etapas, haciéndose pasar el material no convertido a un segundo

reactor. Los catalizadores de la presente invención pueden utilizarse en una sola etapa de dicho proceso o pueden utilizarse en ambas etapas del reactor.

5 Los procesos de craqueo catalítico se realizan preferiblemente con la composición UZM-8 utilizando alimentaciones tales como gasóleos, naftas pesadas, residuos desasfaltados de petróleo crudo, etc. siendo la gasolina el principal producto deseado. Son adecuadas condiciones de temperatura de 454°C a 595°C, valores de LHSV de 0,5 a 10 h<sup>-1</sup> y condiciones de presión de 0 kPa manométricos a 345 kPa manométricos.

10 La alquilación de aromáticos implica usualmente hacer reaccionar un aromático (C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>) especialmente benceno, con una monoolefina para producir un aromático alquil-sustituido lineal. El proceso se lleva a cabo a una relación aromático:olefina (v.g., benceno:olefina) comprendida entre 5:1 y 30:1, una LHSV de 0,3 a 6 h<sup>-1</sup>, una temperatura de 100° a 250°C y presiones de 1379 kPa manométricos a 6.895 kPa manométricos. Detalles adicionales acerca de aparatos pueden encontrarse en US-A-4.870.222 que se incorpora por referencia.

15 La alquilación de isoparafinas con olefinas para producir alquilatos adecuados como componentes de combustible para motores se lleva a cabo a temperaturas de -30° a 40°C, presiones desde la atmosférica a 6894 kPa y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1 a 120. Detalles acerca de la alquilación de parafinas puede encontrarse en US-A-5.157.196 y US-A-5.157.197, que se incorporan por referencia.

20 Las estructuras de las zeolitas UZM-8 y UZM-8HS de esta invención se determinaron por análisis de rayos X. Los patrones de rayos X presentados en los ejemplos siguientes se obtuvieron utilizando técnicas estándar de difracción de rayos X en polvo. La fuente de radiación era un tubo de rayos X de alta intensidad, que operaba a 400 kV y 35 ma. El patrón de difracción de la radiación K-alfa del cobre se obtuvo por técnicas apropiadas basadas en computadora. Muestras de polvo comprimido aplastado se escanearon continuamente a 2° a 70° (2θ) o en una modalidad por pasos desde 4° a 35° (2θ). Los espaciamentos interplanares (d) en unidades Angstrom se obtuvieron a partir de la posición de los picos de difracción expresados como θ, donde θ es el ángulo de Bragg tal como se observa a partir de datos digitalizados. Las intensidades se determinaron a partir del área integrada de los picos de difracción después de sustracción del ruido de fondo, siendo "I<sub>0</sub>" la intensidad de la línea o pico más fuerte, y siendo "I" la intensidad de cada uno de los otros picos.

25 Como será comprendido por los expertos en la técnica, la determinación del parámetro 2θ está sometida a error tanto humano como mecánico, los cuales pueden imponer combinados una incertidumbre de ± 0,4° en cada valor de 2θ consignado. Esta incertidumbre se manifiesta también, por supuesto, en los valores consignados de las separaciones d, que se calculan a partir de los valores 2θ. Esta imprecisión es general en toda la técnica y no es suficiente para excluir la diferenciación de los presentes materiales cristalinos unos de otros y de las composiciones de la técnica anterior. En algunos de los patrones de rayos X consignados, las intensidades relativas de las separaciones d se indican por las notaciones vs, s, m, y w que representan muy fuerte, fuerte, media y débil, respectivamente. En términos de 100% x I/I<sub>0</sub>, las designaciones anteriores se definen como:

$$w = 0-15; m = 15-60; s = 60-80 \text{ y } vs = 80-100$$

35 En ciertos casos, la pureza de un producto sintetizado puede evaluarse con referencia a su patrón de difracción de rayos X en polvo. Así, por ejemplo, si se indica que una muestra es pura, debe entenderse únicamente que el patrón de rayos X de la muestra está exento de líneas atribuibles a impurezas cristalinas, no que no esté presente cantidad alguna de material amorfo.

40 A fin de ilustrar más plenamente la invención, se presentan los ejemplos siguientes. Debe entenderse que los ejemplos se presentan únicamente a modo de ilustración y no deben interpretarse como una limitación indebida del alcance general de la invención tal como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

## EJEMPLOS

En los ejemplos se utilizarán las abreviaturas siguientes:

Al(Oi-Pr) <sub>3</sub>	- isopropóxido de aluminio
Al(Osec-Bu) <sub>3</sub>	- tri-sec-butóxido de aluminio
DEDMAOH	- hidróxido de dietildimetilamonio
ETMAOH	- hidróxido de etiltrimetilamonio
HM(OH) <sub>2</sub>	- dihidróxido de hexametonio
MTEAOH	- hidróxido de metiltrietilamonio
TEAOH	- hidróxido de tetraetilamonio
TEOS	- ortosilicato de tetraetilo
TMACl	- cloruro de tetrametilamonio
TPAOH	- hidróxido de tetrapropilamonio

5

## EJEMPLO 1

Una solución de aluminosilicato, designada reactivo A, se preparó por mezcla de 4,63 g de Al(Osec-Bu)<sub>3</sub> (97%), y 159,63 g de DEDMAOH (20% aq) con mezcla energética, y adición a la misma de 189,78 g de TEOS (98%) y 145,96 g de agua desionizada. La mezcla de reacción se homogeneizó durante 2 horas, formando una solución homogénea de aluminosilicato. Esta solución se concentró luego en un evaporador rotativo, mientras se eliminaban los sub-productos de hidrólisis, etanol y butanol, y algo de agua. El análisis de metal de esta solución stock de aluminosilicato demostró que contenía 7,86% en peso de Si y 0,16% en peso de Al.

Otra solución stock de aluminosilicato, designada Reactivo B, se preparó por mezcla de 60,91 g de Al(Osec-Bu)<sub>3</sub> (97%), y 280,00 g de DEDMAOH con mezcla energética, y adición a la misma de 99,86 g de TEOS y 59,23 g de H<sub>2</sub>O desionizada. La mezcla de reacción se homogeneizó durante 4,5 horas como anteriormente, obteniéndose una solución clara homogénea.

Una porción de 79,69 g de Reactivo A y una porción de 15,63 g de Reactivo B se combinaron y se añadieron a ello, con mezcla de 29,80 g de DEDMAOH. La solución resultante se homogeneizó durante 30 min, se transfirió a autoclaves de 2 x 125 ml revestidos con Teflón™ que se introdujeron en un horno ajustado a 150°C, y la solución se mantuvo en digestión durante 14 días y 19 días. Los productos sólidos se recogieron por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 95°C.

El análisis por difracción de rayos X en polvo identificó los dos productos aislados como el material designado UZM-8. Las líneas características en el patrón de difracción se muestran a continuación en la Tabla 1. Los resultados analíticos para la muestra de 14 días se presentan en la Tabla 2. Se encontró que la superficie específica BET era 472 m<sup>2</sup>/g y el volumen de microporos era 0,11 cc/g.

25

## EJEMPLOS 2-13

Se llevó a cabo una serie de ejemplos para preparar composiciones UZM-8 utilizando moldes, condiciones y fuentes de silicio diferentes. El proceso general implicaba formación de una mezcla de Al(Osec-Bu)<sub>3</sub> y un agente de molde orgánico, v.g. DEDMAOH. Se añadió a esto una fuente de silicio y se homogeneizó la mezcla. Si la fuente de silicio era TEOS, la solución se concentró por eliminación del etanol y sec-butanol y algo de agua que se formaban como productos de hidrólisis de los alcóxidos. Opcionalmente, se envejeció la solución/mezcla seguido por la adición de un segundo agente de molde y cristalización final. El producto sólido se recogió, se lavó, se secó, y se caracterizó luego por varios métodos analíticos que incluían análisis de difracción de rayos X. Las condiciones específicas para cada muestra se presentan en la Tabla 2, y los datos de caracterización se presentan en las Tablas 3-7.

30

Tabla 2 - Composiciones de la Mixtura de Reacción y Condiciones de Reacción

Ejemplo n°	MIXTURA DE REACCIÓN A					MIXTURA DE REACCIÓN B			
	Al(Osec-Bu) <sub>3</sub> (g)	Fuente de Silicio (g)	Primer Molde (g)	Envejecido °C-h	Mixtura A (g)	Segundo Molde (g)	Cristalización Tiempo (días)	Temp (°C)	
2	28,03	Sílice coloidal (324,76)	DEDMAOH (644,36)	100-67	60,47	—————	7	150	
3	28,03	Sílice coloidal (324,76)	DEDMAOH (644,36)	100-67	55,14	TMACI (0,79) + H <sub>2</sub> O (4,08)	7	150	
4	6,44	TEOS (161,76)	DEDMAOH (151,18)	———	43,69	DEOMAOH (24,24) NaCl (0,5) + H <sub>2</sub> O (1,56)	7	150	
5	66,51	Sílice precipitada (208,95)	DEDMAOH (918,29)	———	Todo A*	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (37,2) + H <sub>2</sub> O (169,05)	10	150	
6	17,28	Sílice coloidal (260,12)	ETMAOH (719,57)	98-una noche	154,21	NaCl (3,67) + H <sub>2</sub> O (52,11)	7	150	
7	8,11	Sílice precipitada (43,30)	DEDMAOH (133,22)	———	Todo A	KCl (1,19) + TMACI (3,61) + H <sub>2</sub> O (10,56)	145 horas	150	
8	28,03	Sílice coloidal (324,76)	DEDMAOH (644,36)	100-67	91,67	TMACI (1,31) LiCl (0,25) H <sub>2</sub> O (6,78)	7	150	
9	12,81	Sílice coloidal (189,37)	DEDMAOH (187,87) MTEAOH (209,98)	95-66	113,32	NaCl (2,87) + H <sub>2</sub> O (8,80) TMACI (1,04)	10	150	

		MIXTURA DE REACCIÓN A				MIXTURA DE REACCIÓN B			
Ejemplo n°	Al(Osec-Bu) <sub>3</sub> (g)	Fuente de Silicio (g)	Primer Molde (g)	Envejecido °C-h	Mixtura A (g)	Segundo Molde (g)	Cristalización		
							Tiempo (días)	Temp (°C)	
10	13,75	Sílice coloidal (159,31)	DEDMAOH (221,27)	100-41	56,65	CaCl (0,77) + H <sub>2</sub> O (1,53)	7	175	
11	15,39	Sílice coloidal (235,93)	TPAOH (99,79) DEDMAOH (349,93)	95-una noche	159,39	NaCl (4,15) + H <sub>2</sub> O (16,50)	14	125	
12	15,16	Sílice coloidal (232,87)	DEDMAOH (396,02) TPAOH (56,43)	95-una noche	125,26	NaCl (3,27) + H <sub>2</sub> O (11,48)	14	125	
13	15,16	Sílice coloidal(232,87)	DEDMAOH (396,02) TPAOH (56,43)	95-una noche	102,89	NaCl (2,67) H <sub>2</sub> O (942)	25	115	

\* Se añadieron también 1,7 g de cristales de siembra de UZM-8

Tabla 3  
Resultados Analíticos Para Diversas Composiciones UZM-8

Ejemplo n°	Si/Al	M/Al	N/Al	C/N	Superficie específica* (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poros* cc/g
1	15,23		1,55	5,44	472	0,11
2	16,18		2,14	5,62	370	0,12
3	14,38	M=Na 0,02	2,02	5,58	370	0,12
4	23,91	M=Na 0,42	3,16	5,46	356	0,12
5	9,96	M=Na 0,26	1,23	4,83	343	0,14
6	12,97	M=Na 0,37	1,77	4,92	360	0,14
7	16,34	M=K 0,14	1,88		283	0,08
8	16,22	M=Li 0,31	3,52	5,54	403	0,15
9	17,63	M=Na 1,82	2,86	7,19	328	0,12
10	18,2	M=Cs 0,35	2,48	4,98		
11	12,57	M=Na 0,37	1,79	7,37	391	0,11
12	13,60	M=Na 0,80	3,02	7,82	312	0,10
13	11,31	M=Na 0,95	3,03	7,85	355	0,091

\* La superficie específica y los volúmenes de poro se determinaron después de calentar una muestra bajo nitrógeno a 540°C durante 4 horas y luego al aire a 540°C durante 16 horas

Tabla 4

EJEMPLO 2			EJEMPLO 3			EJEMPLO 4		
2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
7,22	12,24	s	3,04	29,00	w	3,08	28,62	m
8,58	10,30	s	6,68	13,22	m	6,68	13,22	m
20,01	4,43	s	7,22	12,23	m	7,21	12,25	m
22,29	3,99	vs	8,70	10,16	m	8,76	10,08	m
25,12	3,54	m	14,63	6,05	w	14,70	6,02	w
26,04	3,42	vs	19,98	4,44	vs	20,11	4,41	m
			22,43	3,96	vs	22,52	3,94	vs
			25,03	3,55	w	25,14	3,54	m
			26,02	3,42	s	26,06	3,42	m-s
			26,57	3,35	s	26,86	3,32	m
			31,55	2,83	w	29,09	3,07	m
			33,35	2,68	w	33,44	2,68	w
			37,74	2,38	w	46,31	1,96	w
			46,33	1,96	w	48,44	1,88	w
			48,80	1,86	w	65,56	1,42	w
			51,81	1,76	w			
			65,46	1,42	w			

ES 2 360 104 T3

Tabla 5

EJEMPLO 5			EJEMPLO 6			EJEMPLO 7		
2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
3,00	29,39	s	3,19	27,69	w	6,55	13,49	w
6,71	13,17	m	6,70	13,19	s	7,13	12,38	m
7,16	12,34	m	7,16	12,33	m	8,64	10,23	m
8,52	10,37	vs	8,90	9,93	w	20,01	4,43	s
13,06	6,77	w	13,37	6,61	w	22,47	3,95	vs
14,39	6,15	w	14,58	6,07	w	25,04	3,55	w
15,80	5,60	w	20,06	4,42	vs	25,94	3,43	m
20,01	4,43	m	22,41	3,96	m	26,61	3,35	w
22,18	4,00	vs	25,06	3,55	w			
25,03	3,55	m	26,04	3,42	s			
25,98	3,43	vs	26,59	3,35	m			
26,95	3,31	m	29,28	3,05	w			
28,87	3,09	w-m	33,58	2,67	w			
31,43	2,84	w	37,90	2,37	w			
33,35	2,68	w	44,77	2,02	w			
37,65	2,39	w	46,25	1,96	w			
44,50	2,03	w	48,60	1,87	w			
46,15	1,97	w	51,90	1,76	w			
46,36	1,96	w	65,34	1,43	w			
48,43	1,88	w						
51,64	1,77	w						
61,04	1,52	w						
65,34	1,43	w						

Tabla 6

EJEMPLO 8			EJEMPLO 9			EJEMPLO 10		
2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
3,06	28,82	s	2,86	30,91	vs	7,26	12,17	m
6,70	13,19	s	6,63	13,32	w	8,72	10,13	w
7,21	12,26	s	7,14	12,37	m	19,94	4,45	s
8,80	10,04	m	8,77	10,08	w-m	22,53	3,94	vs
13,55	6,53	w	13,54	6,54	w	25,02	3,56	w
14,74	6,00	w	14,75	6,00	w	26,08	3,41	m
20,01	4,43	vs	16,11	5,50	w	26,79	3,32	m
22,46	3,96	vs	19,89	4,46	vs			
25,06	3,55	m	22,42	3,96	s			
26,04	3,42	m	25,00	3,56	m			
26,81	3,32	w	25,96	3,43	s			
29,08	3,07	w	26,60	3,35	m			
33,53	2,67	w	33,19	2,70	w			
46,27	1,96	w	37,80	2,38	w			
48,66	1,87	w	46,13	1,97	w			
51,83	1,76	w	51,80	1,76	w			
65,34	1,43	w	65,25	1,43	w			

Tabla 7

EJEMPLO 11			EJEMPLO 12			EJEMPLO 13		
2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
6,53	13,54	m	2,86	30,87	w	7,04	12,55	W
7,11	12,43	m	6,40	13,80	m	8,45	10,40	M
8,58	10,30	vs	7,08	12,48	m	19,97	4,44	M
13,06	6,77	w	8,58	10,30	vs	22,25	3,99	Vs
14,55	6,08	w	12,73	6,95	w	24,85	3,58	W
19,88	4,46	s-vs	14,74	6,01	m	25,78	3,45	Vs
22,35	3,97	s	19,80	4,48	vs			
24,90	3,57	w	22,20	4,00	vs			
25,89	3,44	vs	24,94	3,57	m			
26,96	3,30	m	25,88	3,44	vs			
33,09	2,71	w	26,86	3,32	m-s			
37,75	2,38	w	33,26	2,69	w			
46,26	1,96	w	36,31	2,47	w			
48,68	1,87	w	37,66	2,39	w			
51,81	1,76	w	46,16	1,97	w			
65,26	1,43	w	48,43	1,88	w			
			51,90	1,76	w			
			65,34	1,43	w			

## EJEMPLO 14

5 Una porción de 4,78 g de una solución de galato de sodio (9,91% Ga, 6,31% de Na) se combinó con 44,84 g de DEDMAOH (20% aq) y se añadieron a ella 19,58 g de sílice coloidal y 0,80 g de agua desionizada. La mezcla de reacción se mezcló durante 20 min y se transfirió luego a un autoclave de 125 ml revestido de Teflón que se introdujo en un horno ajustado a 150°C, y la mezcla se mantuvo en digestión durante 10 días a la presión autógena. El producto sólido se recogió por filtración, se lavó y se secó a 95°C.

10 La caracterización por difracción de rayos X en polvo identificó el producto como UZM-8. Las líneas de difracción características para el producto se dan en la Tabla 8. Por análisis elemental, se determinó que el material se caracterizaba por las relaciones molares elementales Si/Ga = 12,65, Na/Ga = 0,14, N/Ga = 1,38, y C/N = 5,7. Una porción de este material se intercambió con ion amonio para eliminar los cationes alcalinos y se trató luego bajo N<sub>2</sub> a 540°C en N<sub>2</sub> durante 4 h, seguido por calentamiento al aire a 540°C durante 16 h. Se encontró que la superficie específica BET era 333 m<sup>2</sup>/g, y el volumen de microporos era 0,14 cc/g.

Tabla 8

2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
3,12	28,31	Vs
6,68	13,22	S
7,12	12,41	Vs
8,63	10,24	M
12,81	6,90	W
15,78	5,61	W
19,96	4,45	S
22,24	3,99	S
24,98	3,56	M
25,92	3,43	Vs
26,60	3,35	M
29,02	3,07	W
31,49	2,84	W
33,37	2,68	M
36,26	2,48	W
37,67	2,39	W
44,67	2,03	W
46,21	1,96	W
48,48	1,88	W
51,90	1,76	W
65,22	1,43	W

## EJEMPLO 15

5 Se preparó una primera solución stock de aluminosilicato disolviendo 34,76 g de sec-butóxido de aluminio en 337,83 g de solución de dihidróxido de hexametonio (19,75%), seguido por la adición de 360,24 g de agua desionizada mientras se agitaba enérgicamente. Se añadieron luego 300,0 g de ortosilicato de tetraetilo (98%) y la mixtura resultante se homogeneizó durante 2 horas. La solución resultante se transfirió a un evaporador rotativo a fin de eliminar el alcohol procedente de la hidrólisis de los alcóxidos.

10 Se preparó una segunda solución stock de aluminosilicato por disolución de 9,93 g de sec-butóxido de aluminio en 295,59 g de solución de dihidróxido de hexametonio, seguido por la adición de 413,46 g de agua desionizada

mientras se agitaba enérgicamente. Se añadieron luego 300,0 g de ortosilicato de tetraetilo y la mezcla resultante se homogeneizó durante 2 horas. La solución resultante se transfirió a un evaporador rotativo para eliminar el alcohol procedente de la hidrólisis de los alcóxidos.

5 La síntesis de la zeolita se llevó a cabo como sigue. Se pipeteó un volumen de 694  $\mu\text{l}$  de la primera solución stock de aluminosilicato en un reactor de Teflón. A continuación, se pipeteó un volumen de 356  $\mu\text{l}$  de la segunda solución stock de aluminosilicato al mismo reactor de Teflón mientras se mezclaba en un agitador de sacudidas orbital. Se añadieron seguidamente 20  $\mu\text{l}$  de solución de dihidróxido de hexametonio, seguido por 30  $\mu\text{l}$  de solución de nitrato de estroncio (22,7%). Se selló a continuación el reactor de Teflón y la mezcla de reacción se homogeneizó enérgicamente durante una hora y se insertó luego en un autoclave que se mantuvo introducido en un horno durante 10 120 horas a 175°C. El producto resultante se lavó, centrifugó, y secó durante una noche a 75°C.

El patrón de difracción de rayos X exhibía las líneas características del material designado UZM-8. Las líneas características en el patrón de difracción se dan en la Tabla 15.

Tabla 9

2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
6,50	13,59	Vs
7,05	12,53	M
8,67	10,19	M
12,80	6,91	W
14,61	6,06	W
20,00	4,44	S
22,05	4,03	M
24,95	3,57	M
25,95	3,43	S
26,65	3,34	M
33,51	2,67	w

15 EJEMPLO 16

Este ejemplo presenta una comparación de MCM-56 frente a UZM-8, tanto recién sintetizadas como calcinadas. Se preparó MCM-56 de acuerdo con el Ejemplo 8 de US-A-5.827.491. Una muestra retirada al cabo de 60 horas se lavó, secó y calcinó a 540°C durante 4 horas en N<sub>2</sub> y 16 horas en aire. Las muestras de UZM-8 de los Ejemplos 1 y 4 se calcinaron también utilizando el mismo programa. Las líneas de difracción para cada una de las muestras calcinadas se dan a continuación en la Tabla 10. La Figura 1a muestra los patrones de difracción de rayos X para tres muestras recién sintetizadas, mientras que los patrones de difracción para los patrones calcinados correspondientes se muestran en la Figura 1b. Ambas figuras y la Tabla 10 demuestran que UZM-8 tiene un patrón de difracción diferente y por consiguiente una estructura diferente de MCM-56.

20

Tabla 10  
MCM-56 y UZM-8 Calcinadas

MCM-56 y UZM-8 Calcinadas								
MCM-56			Ejemplo 1			Ejemplo 4		
2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
4,10	21,52	m	4,38	20,17	m			
7,10	12,44	vs	7,28	12,14	m	7,34	12,03	m
8,04	10,98	m	8,76	10,08	s	8,91	9,92	m
9,76	9,06	vs						
12,69	6,97	w	12,79	6,92	w	12,84	6,89	w
14,34	6,17	vs	14,60	6,06	vs	14,70	6,02	vs
15,89	5,57	m	16,08	5,51	w	15,88	5,58	w
19,93	4,45	m	19,91	4,46	M	20,19	4,40	w
22,56	3,94	vs	22,66	3,92	S	22,82	3,89	vs
23,56	3,77	m	25,35	3,51	W			
25,00	3,56	m						
26,04	3,42	vs	26,31	3,38	M	26,40	3,37	vs
26,88	3,31	m	27,04	3,31	M			

5

## EJEMPLO 17

Se compararon UZM-8, MCM-56, y MCM-22 en tests de hidroconversión de decano. La UZM-8 utilizada se preparó por el procedimiento dado en el Ejemplo 5 anterior, y la MCM-56 se preparó de acuerdo con el Ejemplo 1 de US-A-5.362.697, mientras que MCM-22 se preparó de acuerdo con el Ejemplo 4 de US-A-4.954.325, excepto que el tiempo de digestión en el autoclave se acortó a 99 h a 143°C. Las muestras se intercambiaron con amonio, se calcinaron, y se impregnaron con una cantidad adecuada de dicloruro de tetraamminplatino para dar una concentración de 1% en peso de Pt en el catalizador final. Las zeolitas impregnadas se tamizaron luego a las mallas 40-60 y se calcinaron después por calentamiento a 250°C durante 2 h. El test se llevó a cabo en un microrreactor de alta presión que operaba a la presión atmosférica utilizando 500 mg de las muestras tamizadas. Las muestras se pretrataron en una corriente de H<sub>2</sub> durante 2 h a 300°C. La alimentación consistía en 100:1 H<sub>2</sub>/decano y el test se condujo en el intervalo de temperaturas de 130°C a 260°C con una tasa de aumento de 10°C/minuto. Los productos se analizaron por GC en línea. Los datos se resumen a continuación en la Tabla 11.

10

15

Tabla 11

Comparación de MCM-22, MCM-56, y UZM-8 en los Tests de Conversión de Decano

Muestra	Temperatura Constante			Conversión Constante		Conversión Constante	
	T = 250° C			de C <sub>10</sub> (49%)		de C <sub>10</sub> (44%)	
	Ej. 5	MCM-56	MCM-22	Ej. 5	MCM-56	Ej. 5	MCM-22
Temp	250°C	250°C	250°C	218°C	216°C	215°C	208°C
Conv. C <sub>10</sub>	97,7%	98,9%	99,8%	49%	49%	44%	44%
Isómeros MeC <sub>9</sub>	19,0%	11,7%	2,3%	29,5%	28,4%	27,1%	20,7%
Isómeros EtC <sub>8</sub>	4,1%	3,2%	1,5%	2,1%	1,9%	1,8%	1,0%
Isómeros C <sub>10</sub> Mono-ramificados	23,1%	15,0%	3,8%	31,6%	30,3%	28,9%	21,7%
Isómeros C <sub>10</sub> Di-ramificados	10,2%	9,2%	2,5%	3,2%	4,0%	2,6%	4,8%
Isómeros C <sub>10</sub>	33,3%	24,2%	6,3%	34,7%	34,3%	31,5%	26,5%
Productos craqueados	64,5%	74,7%	93,5%	14,5%	15,3%	13%	17,8%

5 Se ve fácilmente en la Tabla 11 que UZM-8, no es tan activa como MCM-56 o MCM-22, dado que la conversión de decano es la más baja para UZM-8 a temperatura constante. El orden de actividad es MCM-22 > MCM-56 > UZM-8. La temperatura requerida para conseguir la igualación de la conversión para UZM-8 con la de los otros materiales es siempre mayor para UZM-8, confirmando de nuevo la menor actividad. No obstante, se ve también que UZM-8 favorece la isomerización frente a MCM-56 y MCM-22. Los resultados a temperatura constante de 250°C para UZM-8 muestran una isomerización significativamente mayor que la de MCM-22 o MCM-56, las dos cuales tienden a producir un craqueo mucho mayor. La comparación directa para conversión constante muestra también que UZM-8 tiende a producir una isomerización global mayor y menos craqueo que MCM-56 o MCM-22. Es interesante, que si bien la isomerización global para UZM-8 es máxima entre los tres materiales a conversión constante, UZM-8 formaba más isómeros de decano mono-ramificados que MCM-22 o MCM-56, mientras que al mismo tiempo MCM-56 y MCM-22 formaban más isómeros di-ramificados de decano que UZM-8. Por tanto, UZM-8 tiene propiedades catalíticas diferentes que MCM-22 y MCM-56.

## EJEMPLO 18

20 Se preparó una mixtura de reacción de aluminosilicatos por adición de 80,44 g de Al(Osec-Bu)<sub>3</sub> a 732,97 g de DEDMAOH con agitación enérgica. Esto fue seguido por la adición de 252,7 g de sílice Ultrasil VN SP (85%) y luego una solución que contenía 12,67 g de NaOH disuelto en 321,22 g de agua destilada. La mixtura se homogeneizó durante 30 minutos, y se añadieron luego 16 g de cristales de siembra de UZM-8. La mixtura de reacción se puso en un autoclave de 2 litros agitado a 150°C durante 185 horas. El producto sólido se aisló por filtración, se lavó con agua desionizada, y se secó a la temperatura ambiente.

25 El análisis por difracción de rayos X en polvo demostró que el producto tenía la estructura de UZM. Las líneas de difracción características para el producto se muestran a continuación en la Tabla 13. La muestra de UZM-8 se intercambió con ion amonio con una solución que contenía 1 g de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> disuelto en 10 g de agua desionizada por cada gramo de UZM-8. El intercambio se realizó dos veces, calentando durante 2 horas a 80°C cada vez, con lavados concienzudos intermedios. La caracterización de este producto se presenta en la Tabla 12.

## EJEMPLO 19

5 Una solución que contenía 50 g de HNO<sub>3</sub> (69%) en 88 g de agua desionizada se calentó a 98°C antes de añadir a la misma 22 g de la UZM-8 intercambiada con amonio del Ejemplo 18. La suspensión acuosa espesa resultante se agitó durante 4 horas a 98°C. El producto se aisló por filtración, se lavó con agua desionizada, y se secó a 98°C.

Se determinó que el producto modificado era UZM-8HS por análisis de difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características para el producto se presentan en la Tabla 13. Las características físicas se registran en la Tabla 12.

Tabla 12

10

Caracterización de UZM-8 y UZM-8HS\*

Ejemplo n°	Si/Al	Superficie Específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poros (cc/g)
18	9,47	427	0,11
19	22,2	515	0,14
20	20,96	504	0,14
21	40,58	495	0,13
22	44,51	517	0,13
23	24,82	449	0,12
24	10,51	432	0,14
25	49,43	449	0,14
26	80,47	452	0,15
27	122	466	0,15
28	11,89	514	0,13

\* Antes de las medidas físicas, las muestras se calcinaron en N<sub>2</sub> durante 4 horas a 540°C.

Tabla 13

EJEMPLO 18			EJEMPLO 19			EJEMPLO 20		
2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
2,88	30,61	m	4,71	18,76	W	5,14	17,19	w
6,56	13,46	m	7,21	12,25	S	7,10	12,44	s
7,12	12,40	s	8,58	10,30	Vs	8,40	10,52	s
8,52	10,37	vs	14,50	6,10	M	14,34	6,17	m
12,78	6,92	w	19,88	4,46	M	19,62	4,52	m
13,36	6,62	w	22,50	3,95	Vs	22,45	3,96	vs
14,39	6,15	w	25,15	3,54	M	24,98	3,56	w
19,80	4,48	m	26,10	3,41	S	25,96	3,43	s
22,16	4,01	s	26,82	3,32	M	33,17	2,70	w
24,90	3,57	m	33,54	2,67	W	46,22	1,96	w
25,90	3,44	vs	46,32	1,96	W	52,10	1,75	w
26,36	3,38	m	48,94	1,86	W	65,25	1,43	w
33,25	2,69	w	52,12	1,75	W			
37,64	2,39	w	65,73	1,42	W			
45,87	1,98	w						
48,60	1,87	w						
51,53	1,77	w						
65,24	1,43	w						

## EJEMPLO 20

5 Se preparó una solución por adición de 200 g de HNO<sub>3</sub> (69%) a 500 g de agua desionizada, calentamiento de la misma a 98°C y adición a ella de 115 g de la UZM-8 intercambiada con amonio del Ejemplo 18. La suspensión acuosa espesa resultante se agitó durante 18 h a 98°C. El producto se aisló por filtración, se lavó con agua desionizada, y se secó a la temperatura ambiente.

El producto se identificó como UZM-8HS por análisis de difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características para el producto se registran en la Tabla 13. Las características físicas se muestran en la Tabla 12.

EJEMPLO 21

Una solución que contenía 70 g de HNO<sub>3</sub> (69%) y 150 g de agua desionizada se calentó a 98°C y se añadieron a ella 14 g del producto del Ejemplo 20. La suspensión acuosa espesa se agitó durante 7 h a 98°C. El producto se aisló por filtración, se lavó con agua ionizada, y se secó a la temperatura ambiente.

- 5 El producto tenía la estructura de UZM-8HS como se indicaba por el análisis de difracción de rayos X en polvo. Las líneas características en el patrón de difracción se dan en la Tabla 14. Las características físicas se presentan en la Tabla 12.

EJEMPLO 22

- 10 Una solución que contenía 16 g de HNO<sub>3</sub> (69%) y 161 g de agua desionizada se calentó a 98°C y se añadieron a ella 7 g de la UZM-8HS extraída dos veces con ácido del Ejemplo 20. La suspensión acuosa espesa se agitó durante 19 h a 98°C. El producto se aisló por filtración, se lavó con agua desionizada, y se secó a la temperatura ambiente.

El producto se identificó como UZM-8HS por análisis de difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características para el producto se dan en la Tabla 14. Las características físicas se presentan en la Tabla 12.

- 15 EJEMPLO 23

Una solución que contenía 50 g de HNO<sub>3</sub> (69%) y 88 g de agua desionizada se calentó a 98°C antes de añadir a la misma 28 como UZM-8 de (Sn/Al = 9,47) que se calcinó como en el Ejemplo 8 (véase Tabla 12). La suspensión acuosa espesa se agitó durante 4 horas a 98°C. El producto se aisló por filtración, se lavó con agua desionizada, y se secó a 75°C durante 12 horas.

- 20 El producto se identificó como UZM-8HS por análisis de difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características para el producto se exponen en la Tabla 14. Las características físicas se presentan en la Tabla 12.

Tabla 14

EJEMPLO 21			EJEMPLO 22			EJEMPLO 23		
2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
4,40	20,05	m	4,52	19,56	vs	4,30	20,56	vs
6,59	13,40	w	7,14	12,36	m	7,14	12,37	m
7,12	12,41	m	8,46	10,44	m	8,38	10,55	m
8,46	10,45	s	12,74	6,94	w	12,64	7,00	w
12,70	6,96	w	14,50	6,10	vs	14,44	6,13	m
14,42	6,14	vs	19,86	4,47	w	19,92	4,45	w
19,72	4,50	w	22,50	3,95	vs	22,62	3,93	s
22,46	3,96	vs	25,13	3,54	w	25,20	3,53	w
25,15	3,54	w	26,08	3,41	s	26,07	3,42	m
26,04	3,42	s	29,30	3,05	w	33,30	2,69	w
26,92	3,31	m	32,97	2,71	w			
33,36	2,68	w	52,24	1,75	w			
37,96	2,37	w	65,69	1,42	w			

## ES 2 360 104 T3

EJEMPLO 21			EJEMPLO 22			EJEMPLO 23		
2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
46,63	1,95	w						
65,60	1,42	w						

### EJEMPLO 24

Se preparó una composición de UZM-8 como en el Ejemplo 18 con las características físicas expuestas en la Tabla 12.

5

### EJEMPLO 25

Una solución de 400 g de HNO<sub>3</sub> (69%) y 67 g de H<sub>2</sub>O se calentó a 98°C y se añadieron a ella 0,13 g de la UZM-8 del Ejemplo 24. La suspensión acuosa espesa resultante se agitó durante 11 horas a 98°C. El producto se aisló por filtración, se lavó con agua desionizada, y se secó a 98°C.

10 El producto se identificó como UZM-8HS por análisis de difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características para el producto se registran en la Tabla 15. Las características físicas se presentan en la Tabla 12.

### EJEMPLO 26

Una solución de 435 g de HNO<sub>3</sub> (69%) y 14 g de agua desionizada se calentó a 98°C y se añadieron a ella 70 g de la UZM-8 intercambiada con amonio. La suspensión acuosa espesa resultante se agitó durante 8,5 h a 98°C. El producto se aisló por filtración, se lavó con agua desionizada, y se secó a 98°C.

15 El producto se identificó como UZM-8HS por análisis de difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características para el producto se registran en la Tabla 15. Las características físicas se presentan en la Tabla 12.

### EJEMPLO 27

20 Una solución de 535 g de HNO<sub>3</sub> (69%) y 14 g de agua desionizada se calentó a 98°C y se añadieron a la misma 70 g de la UZM-8 intercambiada con amonio. La suspensión acuosa espesa resultante se agitó durante 15 h a 98°C. Los productos se aislaron por filtración, se lavaron con agua desionizada, y se secaron a 98°C.

El producto se identificó como UZM-8HS por análisis de difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características para el producto se registran en la Tabla 15.

Tabla 15

EJEMPLO 25			EJEMPLO 26			EJEMPLO 27		
2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
4,46	19,79	w	4,64	19,03	M	4,34	20,34	w
7,24	12,20	vs	6,60	13,39	M	6,53	13,53	w
8,51	10,38	vs	7,18	12,30	Vs	7,20	12,27	vs
12,86	6,88	w	8,47	10,43	Vs	8,64	10,22	m
14,50	6,10	vs	12,86	6,88	W	12,80	6,91	w
19,80	4,48	s	14,46	6,12	S	14,48	6,11	w
22,66	3,92	vs	16,15	5,48	W	16,10	5,50	w

EJEMPLO 25			EJEMPLO 26			EJEMPLO 27		
2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %	2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
25,12	3,54	w	19,89	4,46	W	19,84	4,47	w
26,18	3,40	vs	22,67	3,92	Vs	22,64	3,92	vs
26,86	3,32	m	25,18	3,53	W	25,19	3,53	w
29,29	3,05	w	26,24	3,39	Vs	26,20	3,40	vs
33,65	2,66	w	26,88	3,31	M	26,86	3,32	m
37,90	2,37	w	33,33	2,69	W	31,96	2,80	w
46,61	1,95	w	38,03	2,36	W	33,72	2,66	w
52,08	1,75	w	46,36	1,96	W			
65,74	1,42	w	49,23	1,85	W			

EJEMPLO 28

5  
10

Se preparó una composición de UZM-8 como en el Ejemplo 18 y se encontró que tenía una relación Si/Al = 10,35 después de intercambio con amonio. Se disolvió una muestra de 3,16 g de hexafluorosilicato de amonio en 60,10 g de agua desionizada. En un vaso de precipitados separado, se suspendieron 131,45 g de la UZM-8 intercambiada con amonio en 330,5 g de agua desionizada, y la suspensión acuosa espesa se calentó a 80°C. La solución de hexafluorosilicato de amonio se suministró a la suspensión acuosa espesa de la zeolita con una bomba a un caudal de 0,52 cc/min. Una vez completada la adición, la suspensión acuosa espesa se mantuvo a 80°C durante una hora más. El producto se aisló por filtración y se lavó con 5 litros de agua desionizada, después de lo cual se secó a la temperatura ambiente.

El producto se identificó como UZM-8HS por análisis de difracción de rayos X en polvo y análisis elemental. Las líneas de difracción características para el producto se dan en la Tabla 16. Las características físicas se presentan en la Tabla 12.

Tabla 16

2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
6,38	13,85	W
7,08	12,48	S
8,58	10,30	vs
12,68	6,98	W
14,27	6,20	W
15,57	5,69	W
19,76	4,49	M
22,30	3,98	M

## ES 2 360 104 T3

2- $\theta$	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
24,84	3,58	W
25,90	3,44	S
26,64	3,34	M
31,49	2,84	W
33,02	2,71	W
37,57	2,39	W

**REIVINDICACIONES**

1. Una zeolita cristalina microporosa que tiene un entramado estratificado de al menos unidades tetraédricas AlO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> y una composición en una base recién sintetizada y anhidra expresada por la fórmula empírica de:



5

donde M es al menos un catión intercambiable seleccionado del grupo constituido por metales alcalinos y alcalinotérreos, "m" es la relación molar de M a (Al+E) y varía desde 0 a 2,0, R es al menos un catión organoamónico seleccionado del grupo constituido por cationes amonio cuaternario, cationes amonio dicuaternario, aminas protonizadas, diaminas protonizadas, alcanolaminas protonizadas y cationes alcanolamónio cuaternizados, "r" es la relación molar de R a (Al+E) y tiene un valor de 0,05 a 5,0, "n" es la valencia media ponderada de M y tiene un valor de 1 a 2, "p" es la valencia media ponderada de R y tiene un valor de 1 a 2, E es un elemento seleccionado del grupo constituido por galio, hierro, boro, cromo, indio y mixturas de los mismos, "x" es la fracción molar de E y tiene un valor de 0 a 0,50, "y" es la relación molar de Si a (Al+E) y varía desde 6,5 a 35, y "z" es la relación molar de O a (Al+E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

10

$$z = (m \cdot n + r \cdot p + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

15

y se caracteriza porque la misma tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamentos d y las intensidades expuestas en la Tabla A:

Tabla A

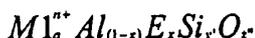
2-θ	d(Å)	I/I <sub>0</sub> %
6,40-6,90	13,80-12,80	w-s
6,95 - 7,42	12,70 - 11,90	m-s
8,33 - 9,11	10,60 - 9,70	w-vs
19,62 - 20,49	4,52 - 4,33	m - vs
21,93 - 22,84	4,05 - 3,89	m - vs
24,71 -25,35	3,60 - 3,51	w - m
25,73 - 26,35	3,46 - 3,38	m - vs

20 2. La zeolita de la reivindicación 1 donde la zeolita es térmicamente estable hasta una temperatura de 600°C.

3. La zeolita de la reivindicación 1 ó 2 donde R se selecciona del grupo constituido por dietildimetilamonio, etiltrimetilamonio, hexametonio y mixturas de los mismos.

4. La zeolita de la reivindicación 1 ó 2 ó 3 donde "m" es cero.

25 5. Una zeolita cristalina microporosa que tiene un entramado tridimensional de al menos unidades tetraédricas SiO<sub>2</sub> y una composición empírica en base anhidra en términos de relaciones molares de los elementos de:



donde M1 es al menos un catión intercambiable seleccionado del grupo constituido por metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de las tierras raras, ion amonio, ion hidrógeno y mixturas de los mismos, a es la relación molar de M1 a (Al+E) y varía desde 0,05 a 5,0, E es un elemento seleccionado del grupo constituido por galio, hierro, boro, cromo, indio y mixturas de los mismos, x es la fracción molar de E y varía desde 0 a 1,0, n es la valencia media ponderada de M1 y tiene un valor de +1 a +3, y es la relación molar de Si a (Al+E) y es mayor que 6,5, y z es la relación molar de O a (Al+E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

30

$$z'' = (a \cdot n + 3 + 4 \cdot y')/2$$

caracterizándose la zeolita porque tiene un patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamentos  $d$  y las intensidades relativas expuestas en la Tabla B:

Tabla B

2- $\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>0</sub> %
6,90 - 7,40	12,80 - 11,94	w-vs
8,15 - 8,85	10,84-9,98	m-vs
14,10 -14,70	6,28 - 6,02	w-vs
19,40 - 20,10	4,57 - 4,41	w-s
22,00 - 22,85	4,04 - 3,89	m-vs
24,65 - 25,40	3,61 - 3,50	w-m
25,70 - 26,50	3,46 - 3,36	w-vs

5

6. Un proceso de conversión de hidrocarburos que comprende poner en contacto una corriente hidrocarbonada con un material compuesto catalítico en condiciones de conversión de hidrocarburos para dar un producto convertido, comprendiendo el material compuesto catalítico la zeolita de las reivindicaciones 1 ó 2 ó 3 ó 4 ó 5.

10 7. El proceso de la reivindicación 6 en donde el proceso de conversión de hidrocarburos se selecciona del grupo constituido por alquilación de aromáticos, isomerización de xilenos, craqueo de nafta, apertura de anillo, transalquilación, alquilación de isoparafinas e isomerización de etilbenceno.

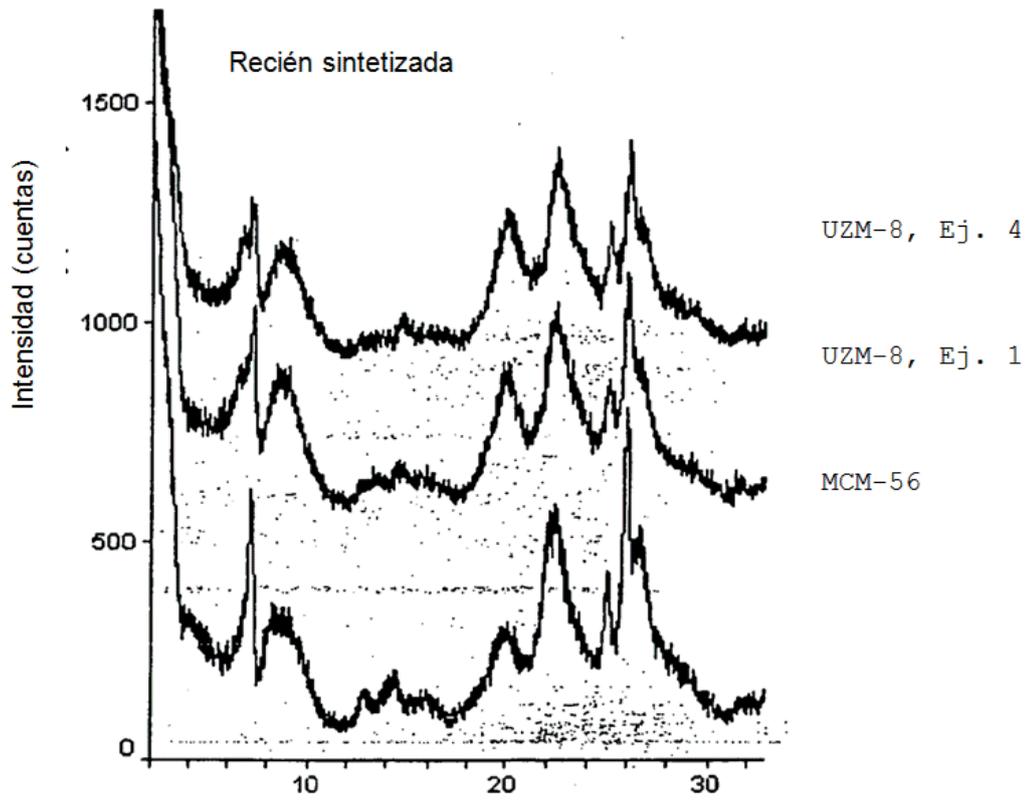


FIG. 1a

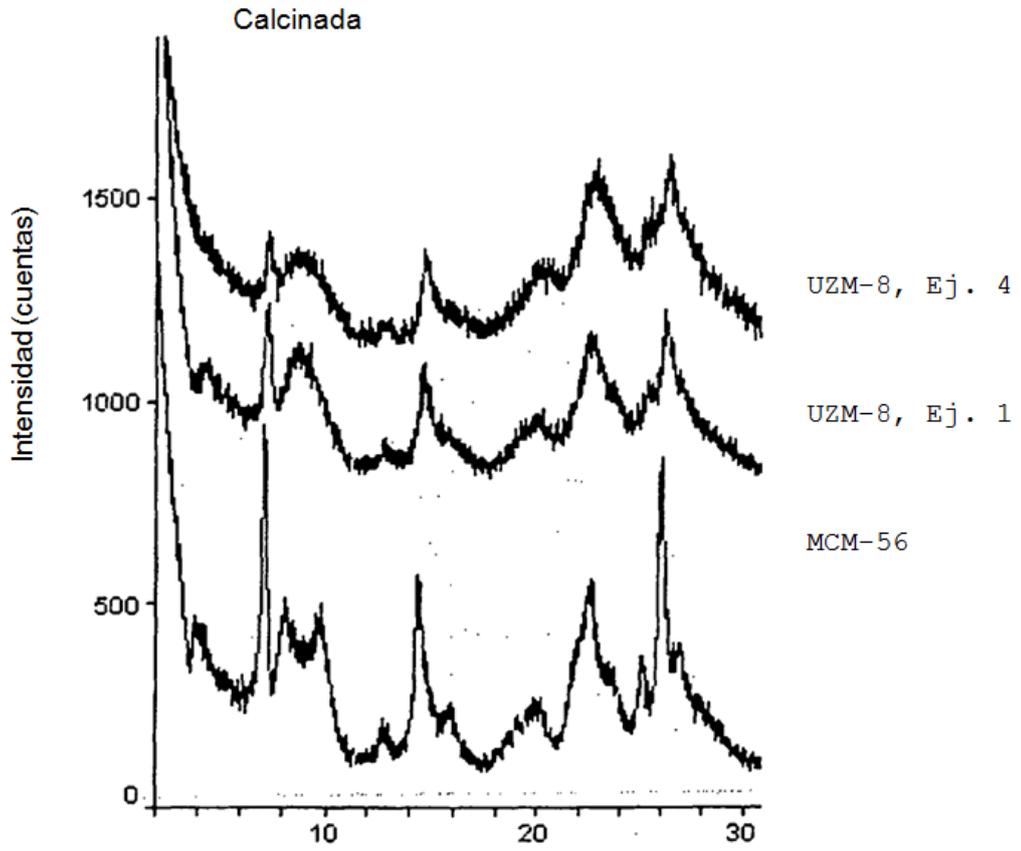


FIG. 1b