

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 799**

51 Int. Cl.:

B01J 29/85 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2010 PCT/EP2010/003493**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2010 WO10142448**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2010 E 10725612 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2440328**

54 Título: **Catalizadores de tamiz molecular SAPO y su preparación y usos**

30 Prioridad:

12.06.2009 US 186708 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.02.2017

73 Titular/es:

**ALBEMARLE EUROPE SPRL. (100.0%)
Parc Scientifique de LLN Rue du Bosquet 9
1348 Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**MIES, MARTIJN, J., M.;
HARTE, MARK, H.;
STEENWINKEL, EDGAR, EVERT y
VAN BROEKHOVEN, EMANUEL HERMANUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 601 799 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).

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de tamiz molecular SAPO y su preparación y usos

Antecedentes

5 El avanzado estado de los procedimientos de la técnica para la producción de tamices moleculares SAPO útiles como catalizadores en procedimientos de hidroisomerización se describen, por ejemplo, en la publicación internacional WO 2007/107336, los documentos U.S. Pat. Nos. 6.294.081, 6.303.534, y por Blasco, et al., Journal of Catalysis 2006, 242 (1), 153-161. El método de preparación del material de SAPO-11 utilizado en el documento U.S. Pat. No. 6.294.081 se describe en el documento U.S. 6.303.534 y por Blasco, et al. Mientras que sea operable, este método preparativo hace uso de una ruta poco atractiva con el medio ambiente y costosa usando una fase alcohólica, por ejemplo, hexanol, con una fuente orgánica de silicio que libera fácilmente alcohol en la descomposición, por ejemplo, tetraetilortosilicato (TEOS), junto con una fuente de aluminio, una fuente de fósforo, agua, un agente plantilla tal como di-n-propilamina (DPA), y un tensioactivo, por ejemplo, hexadecilamina (HDA). Se postula por parte de los titulares de la patente que SAPO-11 preparado a partir de tal sistema complejo líquido de 10 dos fases, el cual involucra una fase acuosa y un tensioactivo y una fase orgánica no miscible, dando como resultado un silicoaluminofosfato cristalino que tiene distribuciones marco de silicio único con una alta relación de sílice:alúmina. Los catalizadores bifuncionales que utilizan metales preciosos Pt, Pd en tamices moleculares SAPO-11, preparados como se describe más arriba a partir de microemulsiones que contienen tensioactivos, se demostró por los titulares de la patente que son mucho más activos y selectivos para la hidroisomerización de n-parafinas de cadena larga, por ejemplo, n -hexadecano, en comparación con tamices moleculares Pt,Pd/SAPO-11 preparados a 20 partir de métodos hidrotérmicos acuosos convencionales (una sola fase), por ejemplo, como se describe en el documento U.S. Pat. No. 4.440.871.

Breve resumen de de la invención

La presente invención se refiere al descubrimiento de que es posible producir un tamiz molecular de silicoaluminofosfato catalíticamente activo altamente eficiente compuesto de una estructura AEL coproducida in situ (SAPO-11) y la estructura AFO (SAPO-41), que también contiene una porción amorfa coproducida in situ. Este material se produce, de conformidad con la presente invención, mediante el uso de un procedimiento hidrotérmico relativamente fácil, esencialmente libre de alcohol, en fase acuosa que puede, en realizaciones preferidas, usar materias primas baratas y ambientalmente benignas tales como sílice coloidal como fuente de silicio, pseudoboehmita como fuente de aluminio y ácido fosfórico como fuente de fósforo, agua, un agente plantilla, tal como DPA y un tensioactivo, por ejemplo, HDA u otras aminas primarias de cadena larga adecuadas o mezclas de 30 los mismos. Además, se ha encontrado que el uso de alcohol se puede eliminar con la correcta aplicación de agitación durante las etapas de preparación de gel y de cristalización en combinación con las propiedades específicas tanto de la fuente de sílice como del agente tensioactivo utilizado en el procedimiento. La ausencia tanto de un alcohol como de una fuente de silicio orgánico que puede descomponerse para liberar alcohol, es un marcado beneficio ambiental y de coste. 35

Hay varios tipos de composiciones de tamices moleculares provistas por la presente invención. Un tipo está compuesto de tamices moleculares no calcinados cuyo tipo de tamices moleculares son del tipo "tal como se sintetizan". Otro tipo está compuesto de los tamices moleculares calcinados. Un tercer tipo está compuesto de tamices moleculares calcinados impregnados con o de otra manera que tienen especies catalíticas adicionales en estos. Este tercer tipo son catalizadores bifuncionales en que la actividad catalítica se provee tanto por el tamiz molecular como por la especie catalítica asociada con la misma. Así, el descubrimiento y desarrollo de estos tamices moleculares únicos, su preparación y su uso en la formación de nuevos catalizadores que tienen la especie catalítica en estas, tal como un metal noble se provee por la presente invención. Los tamices moleculares de la presente invención que tiene un componente SAPO-11 (que tiene topología AEL), un constituyente SAPO-41 (que tiene topología AFO) y un componente amorfo permiten la preparación de catalizadores especialmente efectivos para uso en reacciones de hidroisomerización. Sorprendentemente, el rendimiento de tales tamices moleculares de silicoaluminofosfato de la presente invención tiende a incrementar cuando se usa como un catalizador en ciertas reacciones químicas tales como las reacciones de hidroisomerización en comparación con los materiales de silicoaluminofosfato del estado de la técnica. 40

50 El término "co-SAPO", se utiliza algunas veces de aquí en adelante para referirse a los tamices moleculares de silicoaluminofosfato de la presente invención, ya sea calcinado o sin calcinar, el prefijo "co" se utiliza para denotar

que el tamiz molecular está compuesto de dos componentes SAPO en combinación, a saber, SAPO-11 y SAPO-41 junto con un material amorfo.

Por lo que se sabe actualmente, no hay ninguna referencia antes de SAPO-11 que tenga una deseable porción de SAPO-41 coproducida in situ y amorfa, aparte de una combinación de SAPO-11 y una porción de SAPO-41 producida in situ y amorfa que es altamente efectiva como un catalizador, tal como en la hidroisomerización de los hidrocarburos parafínicos de cadena larga sustancialmente lineales, tales como n-hexadecano.

En particular, este novedoso tipo de tamiz molecular de silicoaluminofosfato muestra una actividad y selectividad mejorada en la hidroisomerización en comparación con los tamices moleculares de silicoaluminofosfato cristalino como se describe en el estado avanzado de los procedimientos de la técnica para la producción de SAPO-11 a partir de microemulsiones que contienen agentes tensioactivos.

Por lo que se sabe actualmente, no hay ningún procedimiento no perturbativo para separar físicamente el constituyente AEL del constituyente AFO de los tamices moleculares de silicoaluminofosfato únicos de la presente invención. En otras palabras, sus respectivas topologías según se combinen en los tamices moleculares de la presente invención se cree que son física o químicamente inseparables sin destruir sus topologías. También es digno de mención que los tamices moleculares co-SAPO de la presente invención no se pueden formar por la combinación de SAPO-11 preformado y SAPO-41 preformado, con o sin material amorfo preformado.

La presente invención también provee, entre otros, un procedimiento para la producción de un tamiz molecular de silicoaluminofosfato que comprende al menos de SAPO-11 y SAPO-41 en combinación con una porción amorfa coproducida in situ de silicoaluminofosfato, procedimiento que comprende:

I) formar una mezcla de reacción esencialmente libre de alcohol, reuniendo, bajo agitación, los siguientes componentes que comprenden (i) alúmina, (ii) sílice, (iii) P_2O_5 en la forma de ácido ortofosfórico al 85% (peso/peso) o cantidad equivalente de H_3PO_4 en forma de otras soluciones de ácido fosfórico acuoso, (iv) agente plantilla para SAPO-11 y SAPO-41, (v) agua, y (vi) el agente tensioactivo, en el que los componentes anteriores están en sustancialmente las siguientes proporciones molares relativas : 0,6 a 1,4 moles de (i): 0,05 a 0,7 moles de (ii): 0,6 a 1,4 moles de (iii): 0,5 a 2 moles de (IV): 15 a 100 moles de (V): 0,01 a 0,5 moles de (vi);

II) envejecer la mezcla de reacción durante un período de 100 horas o menos, con agitación a una alimentación de energía en el intervalo de 0,05 a 20 kW/m^3 , y en una o más temperaturas en el intervalo de 10 a 100°C, para formar una mezcla envejecida; y III) calentar la mezcla envejecida a 160°C hasta 220°C bajo presiones autógenas de 2 a 100 horas con agitación, para producir de este modo in situ un tamiz molecular de silicoaluminofosfato que comprende al menos de SAPO-11 y SAPO-41 en combinación con al menos 5% en peso de una porción amorfa de silicoaluminofosfato.

Al ejecutar I) del procedimiento anterior, se prefiere que las proporciones molares relativas sean 0,8 a 1,2 moles de (i): 0,1 a 0,5 moles de (II): 0,8 a 1,2 moles de (iii), 0,8 a 1,2 moles de (iv): 20 a 70 moles de (V): 0,02 a 0,3 moles de (vi). Proporciones molares relativas más preferidas son 0,9 a 1,1 moles de (i): 0,2 a 0,4 moles de (ii): 0,9 a 1,1 moles de (iii): 0,9 moles a 1,1 de (IV): 25 a 60 moles de (v): 0,05 a 0,2 moles de (vi).

Al ejecutar II) del procedimiento anterior, se prefiere que el período de envejecimiento sea de 10 horas o menos, y más preferiblemente de 1 hora o menos, pero en cualquier caso, el período puede ser extendido a un período más largo si se considera necesario o deseable. También, se prefiere que la alimentación de energía para la agitación en II) esté en el intervalo de 0,1 a 10 kW/m^3 , y más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3 kW/m^3 . Nótese también que al ejecutar I) de los procedimientos anteriores de la presente invención, el agua asociada con los componentes de reacción utilizados, por ejemplo, agua en ácido fosfórico acuoso, es para ser incluida en la determinación de las proporciones molares de agua dada en el párrafo I) en cualquier lugar en esta divulgación incluyendo las reivindicaciones.

Al ejecutar III) del procedimiento anterior, se prefiere que la mezcla envejecida sea calentada a 170 hasta aproximadamente 210°C bajo presiones autógenas durante 10 a 70 horas. Es más preferido que la mezcla envejecida sea calentada a 180 hasta 200°C bajo presiones autógenas durante 20 a 50 horas con agitación. En cualquier caso, la relación de tiempo y temperatura debe producir in situ un tamiz molecular de silicoaluminofosfato compuesto de SAPO-11 y SAPO-41 en combinación con al menos aproximadamente 5% en peso de porción amorfa.

Al ejecutar el calentamiento de la mezcla envejecida, la tasa o tasas a las que se logra el incremento de la temperatura se seleccionan típicamente para estar en el intervalo de aproximadamente 0,05°C por minuto hasta aproximadamente 1500°C por minuto. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que las diferentes transiciones de fase tienen lugar en la mezcla envejecida a medida que la temperatura de la mezcla envejecida está siendo calentada en los intervalos de temperatura anteriores, y que la velocidad de calentamiento también influye en la cantidad de núcleos cristalinos y cristales correspondientes formados en las mezclas.

Después de ejecutar III anterior, la mezcla se puede enfriar hasta aproximadamente 20-120°C, y preferiblemente hasta aproximadamente 60-100°C a una tasa en el intervalo de aproximadamente 10°C/hora (una tasa relativamente lenta de enfriamiento) hasta aproximadamente 60-100°C/hora (una tasa relativamente rápida de enfriamiento). Sin embargo, se ha encontrado deseable enfriar rápidamente la mezcla de productos hasta 60-100°C en las tasas más rápidas, preferiblemente dentro de 1 hora, para garantizar de ese modo la minimización de la posible degradación en la mezcla de productos.

Las cantidades de SAPO-41 producida in situ pueden ser de hasta aproximadamente 80% en peso con base en el peso total de la composición de tamiz molecular, sin embargo, en más casos, la cantidad total de SAPO-41 está por debajo de 50% en peso, y la mayoría de los casos incluso por debajo de 30% en peso. El calentamiento de la mezcla envejecida se puede hacer, por ejemplo, con la transferencia de calor a través de las paredes del vaso, el calentamiento por microondas o al vapor. En este último caso, la composición de la mezcla se diluye con agua durante la trayectoria del calentamiento a la temperatura de cristalización, en el que el contenido total de agua permanece en el intervalo de 15 a 100 moles de agua, usando las proporciones como se describe en (i)-(v) más arriba.

Al ejecutar los procedimientos de la presente invención, la secuencia de dosificación preferida para la preparación de tamiz molecular co-SAPO es preparar primero una suspensión de alúmina, seguido por la adición de la solución de ácido fosfórico, la fuente de sílice, y finalmente la fase orgánica (plantilla y tensioactivo). El agua se utiliza normalmente para preparar la suspensión de alúmina en la etapa inicial, sin embargo, también se puede añadir parcialmente después de cada uno de los otros pasos de dosificación. Los productos de tamiz molecular co-SAPO de la presente invención también se pueden preparar mediante otras secuencias de dosificación de las materias primas mencionadas más arriba. Por ejemplo, una de tales otras secuencias de dosificación involucra la adición de la alúmina o una suspensión acuosa de alúmina a una solución de ácido fosfórico. Otra secuencia de dosificación alternativa involucra la dosificación de la sílice al final de la preparación, es decir, después de las adiciones orgánicas. Adicionalmente, se deben aplicar tanto un tiempo de dosificación adecuado como tiempos de reacción y de envejecimiento suficientemente grandes después de cada uno de los pasos de dosificación de todas las materias primas con el fin de maximizar los procedimientos químicos en cada paso en la secuencia de preparación. El tiempo de dosificación, así como los tiempos de reacción y de envejecimiento son dependientes tanto del volumen de preparación (escala) como de la intensidad aplicada de mezclado. Típicamente, en una preparación a pequeña escala, tanto el tiempo de dosificación como la reacción subsecuente y el tiempo de envejecimiento pueden ser cortos, mientras que en una preparación a gran escala, tanto el tiempo de dosificación como la reacción subsecuente y tiempos de envejecimiento son relativamente largos. Por supuesto los tiempos de dosificación, y los tiempos de reacción y de envejecimiento para cada uno de los pasos en el procedimiento de preparación se pueden optimizar para adaptarse a un conjunto particular de condiciones de funcionamiento seleccionadas. Por ejemplo, se requiere usualmente un período relativamente largo para la reacción entre la suspensión de alúmina y la solución de ácido fosfórico para tener una alta conversión de las materias primas, y así un alto rendimiento de material intermediario de aluminofosfato.

Para determinar la cantidad de los constituyentes AEL y AFO de los tamices moleculares co-SAPO de la presente invención, independientemente de si están calcinados o no calcinados, es necesario someter a desconvolución cada uno de sus respectivos espectros de XDR. La desconvolución, un procedimiento analítico conocido, indica que los dos tamices moleculares co-SAPO calcinados y no calcinados de la presente invención tienen desde aproximadamente 5% en peso hasta 80% en peso de topología de AEL (SAPO-11) y desde aproximadamente 5% en peso hasta aproximadamente 80% en peso de topología de AFO (SAPO-41). El balance de cada uno de los productos de tamiz molecular de co-SAPO tal como se sintetizan y se calcinan es una porción amorfa en una cantidad desde aproximadamente 5% en peso hasta 60% en peso. La desconvolución de tamices moleculares co-SAPO preferidos calcinados y no calcinados de la presente invención tienen desde aproximadamente 10% en peso hasta 50% en peso de topología de AEL (SAPO-11) y desde aproximadamente 10% en peso hasta 50% en peso de topología AFO (SAPO-41). El balance de cada uno de los productos de tamiz molecular co-SAPO tal como se sintetizan y se calcinan es una porción amorfa en una cantidad desde aproximadamente 20% en peso hasta 50% en

peso. El uso de estos tamices moleculares co-SAPO de la presente invención en la hidroisomerización de uno o más hidrocarburos lineales o sustancialmente lineales, por ejemplo, C₈ a C₃₀, bajo condiciones de hidroisomerización es otro aspecto de la presente invención,

5 Lo anterior y otras realizaciones y características de la presente invención se harán todavía más evidentes a partir de la siguiente descripción, dibujos acompañantes y reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra los patrones de XRD de una muestra de los tamices moleculares co-SAPO ("tal como son sintetizados" y como son calcinados) producidos en el Ejemplo 1 presentados aquí más adelante.

10 La Figura 2 muestra la Micrografía Electrónica de Barrido de los tamices moleculares co-SAPO del Ejemplo 1 presentados aquí más adelante.

La Figura 3 muestra los espectros de ²⁹Si-RMN de los tamices moleculares co-SAPO del Ejemplo 1 presentados aquí más adelante.

15 La Figura 4 es una gráfica del efecto de la temperatura sobre la cantidad de ruptura a moléculas con menos de 16 átomos de carbono experimentado cuando se utiliza, de conformidad con la presente invención, un catalizador de tamiz molecular co-SAPO impregnado de platino en la hidroisomerización de n-hexadecano en comparación con los resultados informados en la Tabla 4 del documento de Patente U.S. No. 6.294.081 en la que una reacción de hidroisomerización análoga se llevó a cabo usando un catalizador SAPO-11 preparado en el Ejemplo 2 de esa patente.

20 La Figura 5 es una gráfica del efecto de la temperatura sobre la selectividad de hidroisomerización lograda cuando se utiliza, de conformidad con la presente invención, un catalizador de tamiz molecular co-SAPO impregnado de platino en la hidroisomerización de n-hexadecano en comparación con los resultados informados en la Tabla 4 del documento U.S. Pat No. 6.294.081 en la que una reacción de hidroisomerización análoga se llevó a cabo usando un catalizador de SAPO-11 preparado en el Ejemplo 2 de esa patente.

25 La Figura 6 es una gráfica del efecto de la temperatura sobre el porcentaje de hidroisomerización lograda cuando se utiliza, de conformidad con la presente invención, un catalizador de tamiz molecular co-SAPO impregnado de platino en la hidroisomerización de n-hexadecano en comparación con los resultados informados en la Tabla 4 del documento U.S. Pat. No. 6.294.081 en la que una reacción de hidroisomerización análoga se llevó a cabo usando un catalizador de SAPO-11 preparado en el Ejemplo 2 de esa patente.

30 La Figura 7 es una gráfica del efecto de la temperatura sobre el porcentaje de conversión lograda cuando se utiliza, de conformidad con la presente invención, un catalizador de tamiz molecular co-SAPO impregnado de platino en la hidroisomerización de n-hexadecano en comparación con los resultados informados en la Tabla 4 del documento U.S. Pat. No. 6.294.081 en la que una reacción de hidroisomerización análoga se llevó a cabo usando un catalizador de SAPO-11 preparado en el Ejemplo 2 de esa patente.

35 La Figura 8 es una gráfica del porcentaje ruptura en comparación con la conversión lograda cuando se utiliza, de conformidad con la presente invención, un catalizador de tamiz molecular co-SAPO impregnado de platino en la hidroisomerización de n-hexadecano en comparación con los resultados informados en la Tabla 4 del documento U.S. Pat. No. 6.294.081 en la que una reacción de hidroisomerización análoga se llevó a cabo usando un catalizador SAPO-11 preparado en el Ejemplo 2 de esa patente.

40 La figura 9 muestra un ejemplo de un patrón de XRD de una muestra del tamiz molecular co-SAPO "tal como se sintetizan".

La figura 10 muestra un ejemplo de un patrón de XRD de una muestra del tamiz molecular CO-SAPO calcinado (la misma muestra de co-SAPO como en la Figura 9).

Descripción adicional detallada de la invención

Catalizadores bifuncionales, que utilizan SAPO-11 como apoyo y centro ácido, y un metal precioso (Pt o Pd) como sitios activos de (des)hidrogenación, son conocidos por ser muy efectivos en la hidroisomerización selectiva de parafinas de cadena larga. Debido a las limitaciones espaciales y acidez baja de este tipo de catalizador bifuncional, se obtiene una cantidad relativamente baja de ambos isómeros poli-ramificados y carbono inferior que contiene moléculas procedentes de reacciones de ruptura, en comparación con los catalizadores típicos a base de zeolita como ZSM-5, HY, H-Beta. La distribución del producto en tales procedimientos sobre catalizadores que contienen SAPO-11 bifuncionales está determinada por el tiempo de vida promedio de los intermediarios de carbocationes, que depende de la estructura de poros, la topología, la densidad de sitios ácidos, la fuerza ácida y la relación del sitio metálico al sitio ácido del catalizador de tamiz molecular. Para los tamices moleculares SAPO-11 con su topología específica (estructura AEL), las propiedades catalíticas están fuertemente relacionadas con la naturaleza de los sitios ácidos en el marco. En tal tipo de tamices moleculares es común que tanto los sitios ácidos de Bronsted como de Lewis estén presentes. Sin embargo, se acepta generalmente que la conversión de n-alcános lineales a iso-alcános es especialmente dependiente tanto de la concentración como de la fuerza ácida de ácido relativamente moderada de los sitios ácidos de Bronsted en el marco.

Esta acidez específica de los materiales de silicoaluminofosfato se obtiene mediante la incorporación de silicio en sitios hipotéticos de fósforo T del marco AlPO_4 . El marco de SAPO-11 es isotópico al del AlPO_4 , con estructura de tipo AEL. Existen dos mecanismos para la sustitución de Si en el marco AlPO_4 como también se describe en Gómez-Hortigüela et al, *Microporous and Mesoporous Materials* 2009, 121, 129-137:

1. SM2: un sustituto de átomo de Si para un átomo de P que produce un entorno aislado $\text{Si}(4\text{Al})$ dando como resultado sitios ácidos de fuerza débil.

2. SM3: dos sustitutos de átomos de Si para un átomo de P y un átomo de Al, dando como resultado la aparición de islas de sílice con un tamaño mínimo de cinco átomos de silicio inmersos en el marco de aluminofosfato.

El mecanismo de sustitución dominante que tiene lugar durante la cristalización de SAPO-11 depende de la composición de gel, las condiciones de síntesis y los medios de síntesis. Los sitios ácidos de Brønsted se generan dentro de la región SAPO y desde la frontera de los dominios de sílice; teniendo este último la fuerza ácida más alta. La evidencia experimental disponible indica que se puede controlar la manera de sustitución isomorfa de silicio en el marco de aluminofosfato para ajustar tanto la acidez de los materiales sólidos como el entorno específico de silicio dentro del marco de silicoaluminofosfato usando diferentes métodos de síntesis.

En la síntesis líquida de dos fases (agua y alcohol) del estado de la técnica, la fuente de silicio TEOS está rodeada por el tensioactivo en el solvente alcohólico orgánico. Durante la cristalización, el silicio se libera lentamente de la fase orgánica a la fase acuosa. La fase acuosa es donde se produce la cristalización y contiene el fósforo y el aluminio, y por lo tanto, el silicio a bajas concentraciones. Se ha planteado la teoría por los inventores de este procedimiento de dos fases del estado de la técnica anterior, que a medida que el silicio se agota de la fase acuosa por el crecimiento de cristales de silicoaluminofosfato, se repondrá de la fase orgánica, y formando de ese modo un producto de silicoaluminofosfato que tiene una distribución más uniforme de silicio en el marco. En otras palabras, este procedimiento de microemulsión es una metodología de dos fases de la preparación de materiales de silicoaluminofosfato, que intenta reducir la cantidad de formación indeseable de islas de sílice mediante el suministro de silicio a partir de una fase orgánica a la fase acuosa a una concentración baja durante la cristalización. En los documentos U.S. 6.294.081 y US 6.303.534 se aplicó espectroscopía de ^{29}Si MAS-RMN en materiales SAPO-11 de las rutas de síntesis acuosas convencional y de dos fases acuosa/alcohólica, que se comprobó que el SAPO-11 de la ruta de microemulsión tiene una distribución de átomo de silicio beneficioso en comparación con la ruta de una fase individual. Por lo tanto, una cantidad relativamente alta de especies de silicio aislados de tipo $\text{Si}(4\text{Al})$ (pico de resonancia alrededor de -91 ppm) está presente en el SAPO-11 de la ruta microemulsión, es decir, de acuerdo con el mecanismo de sustitución SM2, mientras que las especies de silicio de tipo $\text{Si}(\text{OAl}, 4\text{Si})$ (pico de resonancia alrededor de -110 ppm) domina en el material SAPO-11 de la ruta de fase individual, lo que implica que el Si está rodeado por cuatro átomos de Si y corresponde a un dominio de Si-O-Si, es decir, de acuerdo con el mecanismo de sustitución SM3. Estos resultados confirman la diferencia de sustitución de Si en la estructura de AlPO_4 causada por las diferencias en los medios de síntesis. La forma de incorporación de Si también depende de la cantidad de contenido de Si en las muestras de SAPO-11. En concentraciones relativamente bajas y altas de Si parece existir una tendencia a mecanismos de sustitución ya sea SM2 o SM3, respectivamente.

En la presente invención se muestra que también es posible obtener materiales, que comprenden tamices moleculares de silicoaluminofosfato como SAPO-11 y SAPO-41 y una fase amorfa o porción, que son producibles

por el uso de procedimientos en fase acuosa, relativamente fáciles, esencialmente libres de alcohol, y ambientalmente benignos, que son muy efectivos para la hidroisomerización de n-alcanos. Un prerrequisito para la síntesis de tales materiales conforme a la presente invención es el uso de una fuente de sílice con una reactividad baja, es decir, tasa de disolución baja, en combinación con la presencia de un tensioactivo, que se distribuyen homogéneamente en la mezcla de síntesis antes de, y durante tanto la trayectoria de calentamiento como el procedimiento de cristalización por medio de la aplicación de la intensidad de mezcla adecuada en todos los pasos. El tipo y la composición de las materias primas, así como las condiciones durante la preparación de la síntesis y cristalización como se describe en esta especificación son por lo tanto de importancia primordial en la práctica de la presente invención. Un ejemplo de una fuente de sílice con una baja reactividad es una sílice coloidal con un tamaño de partícula grande, es decir, un área de superficie baja. Mediante la selección de formas adecuadas de sílice, su tasa de disolución se puede controlar de tal manera que una baja concentración de Si está presente en la fase acuosa durante la cristalización de los materiales de silicoaluminofosfato. De esta manera, es posible incorporar lentamente átomos de Si en la estructura de aluminofosfato sin la formación de islas de silicio no deseadas en su marco. Se requiere la presencia de un tensioactivo en la mezcla de síntesis para la obtención de los materiales de silicoaluminofosfatos con propiedades específicas, tales como la hidroisomerización altamente activa y selectiva, como se describe en conexión con la presente invención.

El patrón de XRD de la figura 1 es un patrón típico obtenido a partir de un material de silicoaluminofosfato de la presente invención (véase el Ejemplo 1, infra). La interpretación de este patrón muestra que, además de las fases cristalinas AEL y AFO, una porción amorfa también está presente en el material. A partir de la anchura del pico de $21,2^\circ$ 2-theta, las características de la estructura AEL, el tamaño promedio de cristalito aparente se estimó en aproximadamente de 100 nm. Las imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido de la Figura 2 muestran que el material de la práctica de la presente invención está compuesto de aglomerados con un tamaño promedio de aproximadamente 5-10 micrómetros. Estos aglomerados, a su vez, están compuestos de pequeños cristalitos y partículas amorfas. Tanto la parte amorfa como la morfología de las partículas/cristalito y el tamaño son diferentes de los materiales preparados a partir de otras mezclas en fase acuosa individuales, que típicamente tienen una alta cristalinidad con una morfología cristalina bien definida, con tamaños en el intervalo de 1-15 micrómetros. También el entorno de Si (es decir, la coordinación de Si y la correspondiente fuerza ácida) de los materiales preparados de conformidad con la presente invención es claramente diferente de los espectros ^{29}Si -RMN obtenidos a partir de muestras tanto de procedimientos de la técnica anterior en fase acuosa individual como de procedimientos de la técnica anterior de dos fases de alcohol-agua. El espectro ^{29}Si -RMN del material de silicoaluminofosfato del Ejemplo 1 (Figura 3) después de desconvolución muestra un pico ancho grande, con un máximo a -63 ppm (pico I en la Fig. 3), un gran pico con un máximo a -92 ppm (pico II en la Fig. 3), y un pequeño pico a -132 ppm (pico III en la Fig. 3). Se contempla que el primer pico amplio a -63 ppm se origina de la parte amorfa del material de silicoaluminofosfato, que tiene numerosos entornos de silicio diferentes presentes en la naturaleza amorfa del material. El segundo pico grande a -92 ppm se puede atribuir al silicio presente en la parte de silicoaluminofosfato cristalino del material, que es la contribución de los cinco picos a ca. - 88, -97, -103, -108, -112 ppm, que se puede atribuir a al entorno de Si(4Al), Si(3Al, 1Si), Si(2Al, 2Si), Si(1Al, 3Si), y Si(0Al, 4Si), respectivamente. Desde el pico grande a -92 ppm, se puede suponer que la parte cristalina del material comprende principalmente entornos de Si(4Al) y Si(3Al, 1Si) bien dispersados. Parece que solamente una parte muy pequeña está presente en la forma de (grandes) parches de Si(OAl, 4Si), que se encuentran típicamente en el caso de los materiales convencionales a partir de síntesis en fase acuosa individual, ya que solamente un área muy pequeña del pico II corresponde a una señal a -110 ppm. En comparación con los materiales de síntesis en dos fases del estado de la técnica que tienen una similar relación elevada de sílice:alúmina, parece que la parte cristalina de los materiales de la presente invención tiene incluso una mayor cantidad de silicio bien dispersada en comparación con parches ricos en silicio. Además, el pico pequeño a -132 ppm, posiblemente, podría atribuirse a silicio en un entorno orgánico, por ejemplo, tensioactivo no eliminado (después de la calcinación) o moléculas plantilla conectadas a átomos de Si en el marco de silicoaluminofosfato. Sin embargo, el origen exacto de este pico no es conocido por los inventores.

Todas las propiedades descritas más arriba, es decir, (a) la presencia de átomos de silicio altamente dispersados resultantes de la acidez moderada de Brønsted tanto en el cristalino como en la parte amorfa del material de SAPO, (b) el tamaño pequeño de los cristalitos que da como resultado una gran área de superficie, puede explicar la muy alta actividad y selectividad de isomerización en el procesamiento de hidroisomerización de n-alcanos cadena larga.

Al ejecutar los procesos de acuerdo con el procedimiento como se establece en la Reivindicación 1 de esta solicitud como es presentada, se pueden emplear diversas combinaciones diferentes de condiciones. Por ejemplo, los componentes se pueden reunir en una relación molar que es sustancialmente como sigue: 1 mol de (i): 0,3 mol de (ii): 1 mol de (iii): 1 mol de (iv): 15 a 55 moles de (v): 0,02 a 0,1 mol de (vi), que es una manera conveniente de

operar. Otras relaciones consistentes con el procedimiento como se establece en la Reivindicación 1 de esta solicitud como es presentada pueden, por supuesto, ser utilizadas. De la misma forma, mientras que se pueden utilizar otras condiciones de tiempo/temperatura, es conveniente llevar a cabo el envejecimiento a una o más temperaturas en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 100°C durante un período que es, preferiblemente, 10 horas o menos, pero que puede ser más largo, por ejemplo, hasta aproximadamente 24 horas, y si es necesario o deseable, hasta aproximadamente 100 horas, o incluso más tiempo. De la misma forma, es conveniente llevar a cabo la etapa de calentamiento a una temperatura en el intervalo de 160°C a 210°C durante un período en el intervalo de aproximadamente 12 a aproximadamente 40 horas, pero se pueden emplear los períodos más cortos o más largos siempre que se considere necesario o deseable. La etapa de calentamiento debe llevarse a cabo durante un periodo en el intervalo de aproximadamente 1-5 segundos hasta aproximadamente 10 horas. Se pueden utilizar con eficacia periodos dentro de este lapso de tiempo, tales como, por ejemplo, un periodo en el intervalo de 10 segundos a aproximadamente 0,5 horas en el caso de calentamiento con vapor o microondas o durante un período en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas en el caso de transferencia directa de calor a través de las paredes del vaso. La etapa de calentamiento se lleva a cabo deseablemente en un reactor que tiene superficies interiores adecuadamente inertes, tales como las expuestas a la mezcla de reacción caliente. Un ejemplo de tal reactor es un autoclave en el que las superficies interiores y otros auxiliares tales como medios de agitación o similares están revestidos o recubiertos con un fluoropolímero inerte tal como politetrafluoroetileno, un material que está disponible en el mercado como resina de Teflon® (DuPont) o una polieteretercetona tal como está disponible bajo la marca comercial VICTREX® PEEK™; Victrex PLC. De la misma forma, también es posible usar reactores en los que las superficies interiores están fabricados de materiales resistentes a la corrosión tales como grados especiales de acero inoxidable o materiales Hastelloy. La agitación de los contenidos del reactor puede efectuarse por agitación, batir, o la rotación del reactor, siendo la agitación generalmente más susceptible de utilizar en la práctica de la presente invención.

La alúmina usada en la práctica de la presente invención es preferiblemente una alúmina hidratada (por ejemplo, pseudoboehmita). Se prefiere usar una pseudoboehmita con una reactividad relativamente alta, es decir, con una cristalinidad baja. Se prefiere una alúmina hidratada con una alta reactividad, ya que tendrá un mayor grado de reacción con la solución de ácido fosfórico. Adicionalmente, se prefiere alúmina con un tamaño de partícula relativamente pequeño, puesto que también tendrá una reactividad más alta y por lo tanto un tiempo de reacción requerido más corto con el ácido fosfórico. Adicionalmente, en caso de alúminas con un tamaño de partícula muy grande, es posible tener alúmina sin reaccionar presente en el producto final (incluso después de la cristalización). No es deseable tener alúmina sin reaccionar presente en el producto final.

Los soles de sílice que se usan en la práctica de la presente invención, son en general, partículas finamente divididas de sílice suspendidas en un medio líquido, tal como agua. Se pueden utilizar diferentes procedimientos para formar tales materiales. Sin limitaciones, un fabricante indica que su sol de sílice se compone de partículas de sílice ultrafinas hechas por la hidrólisis de siliceto en presencia de una base orgánica y da como entre sus propiedades partículas superfinas (<20 nm), transparencia clara, solubilidad en agua de alta pureza sin impurezas iónicas, baja viscosidad, alta fuerza adhesiva, y excelente estabilidad de almacenamiento. Otro tipo de sol de sílice se describe en una solicitud de patente publicada, el documento US 2007/0237701 publicada el 11 de octubre de 2007, comprende agua y partículas finas de sílice dispersadas en la misma, y en el que las partículas finas de sílice tienen un diámetro de partícula secundario de 10-1000 nm, un contenido de impurezas de metal de 1 ppm o inferior, y una concentración de sílice de 10-50% en peso. El procedimiento utilizado para la producción de este sol de sílice implica un procedimiento de dos pasos. En el primer paso se hidroliza un compuesto de silicio hidrolizable y se polimeriza por condensación para producir un sol de sílice. En el segundo paso, el sol de sílice obtenido en el primer paso se concentra hasta una concentración de sílice no superior a un valor seleccionado de acuerdo con el diámetro de partícula, y el medio de dispersión y el catalizador alcalino en el sol de sílice se sustituyen con agua para regular el pH a 6,0-9,0. También se pueden utilizar soles de sílice producidos por otros métodos. Además de soles de sílice o sílices coloidales, se pueden utilizar otras fuentes de sílice, tales como geles de sílice, partículas de sílice secados por aspersión, y sílices ahumadas, etc. En algunas realizaciones, se puede utilizar uno cualquiera de i) soles de sílice, ii) sílices coloidales, iii) geles de sílice, iv) partículas de sílice secadas por aspersión, v) sílices ahumadas, vi) combinaciones de i) -v).

El ácido fosfórico u ortofosfórico adecuado, H₃PO₄, está disponible de diversos fabricantes. Para obtener los mejores resultados, el material debe tener una pureza muy alta.

Tamices moleculares preferidos sin calcinar y calcinados

Como se señaló anteriormente, los tamices moleculares no calcinados preferidos de la presente invención son "tal como se sintetiza" productos de tamiz molecular que pueden ser calcinado para eliminar la plantilla y otros valores orgánicos para formar los tamices moleculares calcinados preferidos de la presente invención. Los análisis XRD individuales se han realizado en estos tamices moleculares respectivos y sus respectivos espectros individuales se presentan en las Figs. 9 y 10. Estos espectros muestran que los respectivos productos tienen una topología de tamiz molecular que no es ni indicativo de un producto AEL puro ni un producto AFO puro, sino más bien, es indicativo de una mezcla de topologías de AEL y AFO. Para propósitos de referencia, véase "Database of Zeolite Structures" que incluye la información de definición sobre topologías de AEL y AFO, topologías que se incluyen dentro del sitio web <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xml>. También véase Química Pura y Aplicada, vol 58., N ° 10, pp 1351-1658, 1986. En la región 2θ que se extiende de 5 a 23,5, los productos calcinados tienen picos agudos en 9,75, 16,04, 21,50, 21,80, 22,14, 22,39 y 23,41. En la misma región, los productos no calcinados tienen picos agudos en 9,44, 21,07, 22,18, 22,73 y 23,19.

Dado que ninguno de estos productos preferidos es isoestructural con AEL puro o AFO puro, para determinar la cantidad de los constituyentes de AEL y AFO de los productos calcinados y los productos no calcinados, es necesario desconvolucionar cada uno de los respectivos espectros de XRD. La desconvolución es una técnica reconocida en el arte e indica que los productos calcinados y no calcinados tienen desde aproximadamente 10% en peso hasta 50% en peso de topología AEL (SAPO-11) y desde aproximadamente 10% en peso hasta 50% en peso de topología AFO (SAPO-41). El balance de cada uno de los respectivos productos de tamiz molecular consiste esencialmente en una porción amorfa en una cantidad de aproximadamente 20% en peso hasta aproximadamente 60% en peso. A partir del espectro AEL obtenido por desconvolución del espectro XRD de estos productos calcinados preferidos, indica que el constituyente AEL tiene un pico intenso a 21,8° 2θ y ninguno o casi ningún pico en alrededor de 21,2° 2θ. El pico intenso en 21,8° 2θ se interpreta como una cantidad significativa de grupo espacial AEL Pna2, mientras que la falta de un pico a 21,2° 2θ se interpreta como una falta sustancial de grupo espacial AEL Imy21. Asimismo, desde la desconvolución del espectro XRD de estos productos no calcinados preferidos, se ve, por su constituyente AEL, que un pico intenso está a 21,07° 2θ y que ningún o casi ningún pico se ve alrededor de 21,8° 2θ. El intenso pico a 21,07° 2θ indica que estos productos no calcinados preferidos contienen una cantidad significativa de grupo espacial AEL Ima21, mientras que la falta de un pico a 21,8° 2θ indica una falta sustancial de grupo espacial AEL Pna2.

Los tamices moleculares no calcinados preferidos de la presente invención se producen mediante el uso de un agente plantilla que guía la cristalización. Los agentes plantilla utilizados en la práctica de la presente invención, tales como di-n-ptopil amina, permanecen como un contaminante en el tamiz molecular sin calcinar y se elimina a través de la calcinación para producir el producto calcinado. Además, la producción de producto sin calcinar implica el uso de un tensioactivo orgánico y un floculante. En general, los productos no calcinados preferidos contienen aproximadamente de 9-11% en peso de material de plantilla, tensioactivo, floculante, y sus residuos de calcinación dentro de los poros del tamiz. Después de la calcinación del producto sin calcinar, el producto calcinado resultante está esencialmente libre de plantilla, tensioactivo, floculante, y sus residuos, que tiene típicamente aproximadamente 0,5% en peso de C.

Los tamices moleculares no calcinados y calcinados preferidos de la presente invención se componen de estructuras AEL y AFO de anillo 10 miembros de oxígeno que tiene aberturas de poros elípticos mayor que 5 Å, es decir, que mide aproximadamente de 4,4 x 6,4 Å. Su volumen de microporos es <0,15 cm³/g y está generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,06 a aproximadamente 0,12 cm³/g. Su tamaño de cristal de tamiz molecular es de 1 a 1.000 nm, y típicamente en el intervalo de 50 a 200 nm, y son de tamaño de poro medio con un tamaño de poro mayor de 5 Å. Las proporciones molares de sus contenidos de Al, P y Si son aproximadamente 44 a 56% en moles de Al, aproximadamente 34 a 46% en moles de P, y aproximadamente de 5 a 8% en moles de Si.

Cualquier agente plantilla adecuado para uso en la generación de SAPO-11 o SAPO-41 que no libere alcohol durante la reacción o bajo decomposición térmica se considera adecuado para su uso en la práctica de los procedimientos de la presente invención. La di-n-propilamina, isopropilamina y dietilamina son adecuados a este respecto, siendo utilizada más comúnmente la di-n-propilamina. También se pueden utilizar mezclas de agentes plantilla, tal como una mezcla de di-n-propilamina e isopropilamina. También, puede ser posible utilizar una mezcla de dietilamina con di-n-propilamina y/o isopropilamina.

El agua utilizada en la formación de la mezcla de reacción debe estar libre de contenido de metal excesivo. Así, el agua desionizada o agua destilada son deseables para su uso en el procedimiento. Sin embargo, el agua del grifo, si es lo suficientemente pura se puede emplear.

Se pueden utilizar diversos tensioactivos comercialmente disponibles en la práctica de los procedimientos de la presente invención, con tensioactivos de amina de cadena larga, tales como hexadecilamina, que se encuentra entre los que son fácilmente disponibles y muy adecuado para este uso. No limitantes de otros tensioactivos útiles incluyen uno o más de monoalquilaminas de cadena larga tales como octilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina y, mezclas comercialmente disponibles de estos siendo preferidos debido a su coste. Otros tensioactivos adecuados incluyen dimetiloctilamina, dimetilhexadecilamina, cloruro de trimetilhexadecil-amonio, y similares.

Una de las características importantes del presente procedimiento es el uso en la combinación de características especificadas en el procedimiento como se expone en la Reivindicación adjunta 1 tal como se presenta, de una alimentación de energía adecuada durante la reacción y el envejecimiento de la fase en gel formado mediante la mezcla de los componentes indicados en las proporciones denominadas aquí. Como se señaló anteriormente, la alimentación de energía expresada en términos de kilovatios por metro cúbico de mezcla de reacción durante el envejecimiento y la agitación de la mezcla de reacción debe estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 kW/m³, especialmente cuando se utilizan temperaturas en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 100°C. Las alimentaciones de energía en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 kW/m³, tales como, por ejemplo, 1 kW/m³, pueden, en muchos casos, ser utilizadas limitando así la alimentación total de energía para el procedimiento.

La alimentación de energía o potencia puede ser definida de varias maneras, por ejemplo, como potencia instalada a volumen real, o como una medición del consumo de potencia (por ejemplo, amperaje) al volumen real del líquido, o como un cálculo de la alimentación de potencia en la base de velocidad de la punta (o rpm) y el área de superficie de las palas del agitador. La alimentación de energía específica en la mezcla como se especifica aquí se ocupa de una distribución homogénea de moléculas y partículas tanto a nivel micro como macroscópica durante todas las etapas de preparación de la mezcla que da como resultado un contacto óptimo, reacción, y transferencia de materias primas, intermedios y moléculas finales y partículas. Opcionalmente, la mezcla puede ser tratada con un dispositivo de mezcla de alto cizallamiento que tiene una alimentación de energía típica en el intervalo de 10-150 kW/m³.

Otra característica importante del presente procedimiento es el uso en la combinación de características especificadas en el procedimiento como se expone en la Reivindicación 1 adjunta tal como se presenta, de una alimentación de energía adecuada durante el periodo de calentamiento. La alimentación de energía específica en la mezcla se ocupa de una distribución homogénea de moléculas y partículas tanto a nivel micro como macroscópico durante el calor hasta trayectoria y la fase de cristalización de la mezcla dando como resultado un contacto óptimo, reacción, y transferencia de materias primas, intermedios y moléculas finales y partículas. Se encontró que la mezcla de alimentación de energía depende de la escala de volumen específico. Por debajo de aproximadamente 200 ml de escala se prefiere tener condiciones estáticas para la fase de cristalización. En grandes volúmenes, es importante tener una intensidad de mezclado específica que sea suficiente para obtener una suspensión homogénea tanto durante el calor hasta la trayectoria como la fase de cristalización. Un valor típico para la intensidad de mezcla es 0,5 kWm⁻³. Sin embargo, también aplicable un interval más amplio.

Preparación de tamices moleculares no calcinados y calcinados preferidos

I) Formación de tamices moleculares no calcinados de la presente invención

En términos generales, los tamices moleculares no calcinados de la presente invención se producen por, (i) la formación de una premezcla de una fuente de fósforo, una fuente de aluminio, una fuente de silicio, una plantilla y un tensioactivo, (ii) formación de un intermedio cristalizado a partir de la premezcla por tratamiento hidrotérmico, y (iii) la manipulación del intermedio cristalizado para dar un producto de tamiza molecular seco, sin calcinar en partículas.

Con el fin de formar los tamices moleculares no calcinados preferidos de la presente invención, los siguientes componentes se introducen en un reactor, preferiblemente en la siguiente secuencia para formar una premezcla:

(a) de aproximadamente 30 hasta aproximadamente 40 partes molares de agua desionizada;

(b) aproximadamente 1 parte molar de pseudo-boehmita (expresado como Al₂O₃),

(c) aproximadamente 1 parte molar de ácido fosfórico (expresado como P₂O₅, teniendo la solución de ácido fosfórico una concentración de 75% a 85%);

(d) aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,4 partes molares de sílice (expresado como SiO₂), dosificada como un sólido o un sol; y

(e) como una plantilla, aproximadamente 1 parte molar de di-n-propilamina (DPA) y aproximadamente 0,1 partes en moles de un tensioactivo.

5 La temperatura de la premezcla durante su formación se incrementa de aproximadamente 20 a aproximadamente 70°C después de que todos los componentes se han añadido. La premezcla se prepara mientras se agita continuamente. Después de la adición de todos los componentes, la mezcla de reacción se mezcla, preferiblemente mediante un mezclador, más preferiblemente con alto cizallamiento y alta agitación de bombeo, típicamente durante aproximadamente 60 minutos.

10 Para formar el tamiz molecular cristalizado, la premezcla en forma de un material gelatinoso fluido se lleva a cabo entonces en un reactor con agitación en el que se va a producir la cristalización. El vapor se inyecta directamente en el reactor durante aproximadamente 30 minutos para calentar la premezcla hasta aproximadamente 140°C-160°C. El vapor agrega a una cantidad considerable de agua al reactor. Después de calentamiento por vapor, la premezcla se calienta a través de calentamiento de la pared del reactor durante aproximadamente 16 a 40 horas a una temperatura de aproximadamente 190°C. Los contenidos del reactor se agitan durante todo el período de cristalización. El reactor es un reactor sellado y la presión del reactor se eleva hasta aproximadamente 14,06-21,09 kg/cm² de forma autógena. Es durante este período de tratamiento hidrotérmico que la cristalización se produce para producir el tamiz molecular sin calcinar en una suspensión acuosa.

20 Después del paso de cristalización, la suspensión del tamiz molecular sin calcinar se enfría hasta una temperatura de menos de 100°C. En algunas realizaciones, este enfriamiento se lleva a cabo mediante la eliminación de la suspensión de tamiz molecular sin calcinar del reactor y se ejecuta a un recipiente de enfriamiento con agitación al que se ha cargado previamente un líquido adecuado para la reducción de la temperatura de la suspensión de tamiz molecular sin calcinar hasta una temperatura de menos de 100°C. En algunas realizaciones el líquido adecuado es agua desionizada, o en otras realizaciones, el líquido adecuado puede ser el líquido de lavado de la centrifuga. La suspensión con agitación continua se enfría hasta aproximadamente 60°C y luego se alimenta a una centrifuga. Antes de que la suspensión entre a la centrifuga, se agrega un floculante ligeramente ácido adecuado. El floculante se agrega a la suspensión y la suspensión y el floculante se mezclan, preferiblemente por medio de un mezclador. El floculante ayuda a la función de separación de líquidos-sólidos de la centrifuga.

30 El tamiz molecular sin calcinar en forma de una torta húmeda se recupera de la centrifuga y se lava con agua DI. La torta húmeda lavada se seca entonces para producir partículas de tamiz molecular sin calcinar.

II) formación de tamices moleculares calcinados preferidos de la presente invención

35 La calcinación del tamiz molecular sin calcinar produce los tamices moleculares calcinados que están libres o esencialmente libres de la plantilla, el tensioactivo y el floculante. La calcinación se lleva a cabo calentando el tamiz molecular sin calcinar hasta aproximadamente 400-625°C, (de manera deseable, a 550-600°C) durante aproximadamente treinta minutos. La calcinación tiene lugar preferiblemente en una atmósfera principalmente de nitrógeno que contiene menos de 1 por ciento en volumen de oxígeno.

Preparación de catalizadores bifuncionales preferidos de la presente invención

40 Para formar los catalizadores bifuncionales preferidos de la presente invención, un tamiz molecular calcinado de la presente invención se usa como un componente en el catalizador terminado. El catalizador bifuncional comprende el tamiz molecular calcinado incrustado en un material extrudido, preferiblemente un extrudido de alúmina, extrudido que se impregna con al menos uno, preferiblemente sólo uno, metal noble del Grupo VIII, preferiblemente Pt o Pd, más preferiblemente Pt. La cantidad del al menos un metal noble usado aquí está típicamente en el intervalo de hasta e incluyendo aproximadamente 10% en peso, típicamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente hasta e incluyendo aproximadamente 5% en peso, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5% en peso, más preferiblemente 0,1 hasta aproximadamente 2% en peso. En algunas realizaciones de ejemplo, la cantidad de el al menos un metal noble del Grupo VIII usado aquí está en el intervalo de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1% en peso, en otras realizaciones de ejemplo en el intervalo de aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 6% en peso, y en otras realizaciones de ejemplo aproximadamente 0,5% en peso. El catalizador bifuncional típicamente se forma combinando los tamices moleculares calcinados de la presente invención con hasta aproximadamente 60% en peso de alúmina como aglomerante, preferiblemente aproximadamente 20% en peso hasta aproximadamente 60% en peso, más preferiblemente aproximadamente 20% en peso hasta aproximadamente 40% en peso, más preferiblemente

aproximadamente 25% en peso hasta aproximadamente 35% en peso. En algunas de estas realizaciones, los catalizadores bifuncionales de la presente invención típicamente comprenden o contienen aproximadamente 2% en peso hasta aproximadamente 6% en peso, preferiblemente aproximadamente 3% en peso hasta aproximadamente 5% en peso, más preferiblemente aproximadamente 4% en peso de SiO₂, aproximadamente 25% en peso hasta aproximadamente 40% en peso, preferiblemente aproximadamente 30% en peso hasta aproximadamente 37% en peso, más preferiblemente aproximadamente 32% en peso hasta aproximadamente 35% en peso, en realizaciones de ejemplo aproximadamente 33% en peso de P₂O₅, y aproximadamente 45% en peso hasta aproximadamente 75% en peso, preferiblemente aproximadamente 55% en peso hasta aproximadamente 65% en peso, más preferiblemente aproximadamente 60% en peso hasta 65% en peso, en realizaciones de ejemplo aproximadamente 62% en peso de Al₂O₃ y tiene un volumen de microporos de aproximadamente 15 a 25, preferiblemente aproximadamente 18 hasta aproximadamente 22, más preferiblemente aproximadamente 19 hasta aproximadamente 21, más preferiblemente aproximadamente 20 microlitros por gramo. El constituyente de tamiz molecular calcinado tiene una función ácida, mientras que el componente de platino tiene una función hidrogenante. Un experto en la técnica entenderá que a medida que la cantidad de aglomerante aumenta o disminuye, los intervalos relativos o cantidades de los componentes individuales dentro de los catalizadores bifuncionales también puede variar, y estas variaciones se contemplan dentro de la presente invención.

El procedimiento implica dos etapas principales: (i) producir un portador de catalizador extrudido y (ii) impregnar el portador de catalizador extrudido con un metal noble. Los métodos para llevar a cabo ambas de estas etapas son convencionales excepto para el uso en el procedimiento de un tamiz molecular calcinado de la presente invención que da como resultado la formación de un catalizador superior, especialmente para su uso en la hidroisomerización de parafinas normales de cadena larga para formar parafinas de cadena ramificada de esencialmente el mismo peso molecular.

Con el fin de describir el efecto de las condiciones de reacción en la composición del producto formado en el procedimiento en la práctica de la presente invención, se considera conveniente en este punto reformular el conjunto global de las condiciones usadas en los procedimientos de la presente invención. Por lo tanto, el procedimiento global se caracteriza por:

I) formar una mezcla de reacción esencialmente libre de alcohol, reuniendo, bajo agitación, y sustancialmente en las cantidades especificadas, que comprende los siguientes componentes:

► (ia) 0,6 a 1,4 moles de alúmina, (ii-a) de 0,05 a 0,7 moles de sílice, (III-a) 0,6 a 1,4 moles de P₂O₅ en la forma de 85% (peso/peso) de ácido ortofosfórico o cantidad equivalente de H₃PO₄ en forma de otras soluciones de ácido fosfórico acuoso, (iv-a) 0,5 a 2 moles de agente plantilla para SAPO-11, (v-a) 15 a 100 moles de agua, y (vi-a) 0,01 a 0,5 moles de tensioactivo; o

► preferiblemente: (i-b) 0,8 a 1,2 moles de alúmina, (ii-b) 0,1 a 0,5 moles de sílice, (iii-b) 0,8 a 1,2 moles de P₂O₅ en la forma de 85% (peso/peso) de ácido ortofosfórico o cantidad equivalente de H₃PO₄ en forma de otras soluciones de ácido fosfórico acuoso, (iv-b) 0,8 a 1,2 moles de agente plantilla para SAPO-11, (v-b) 20 a 70 moles de agua, y (vi-b) 0,02 a 0,3 moles de tensioactivo; o

► más preferiblemente: (i-c) 0,9 a 1,1 moles de alúmina, (ii-c) 0,2 a 0,4 moles de sílice, (iii-c) 0,9 a 1,1 moles de P₂O₅ en la forma de 85% (peso/peso) de ácido ortofosfórico o cantidad equivalente de H₃PO₄ en forma de otras soluciones de ácido fosfórico acuoso, (iv-c) 0,9 a 1,1 moles de agente plantilla para SAPO-11, (v-c) 25 a 60 moles de agua, y (vi-c) 0,05 a 0,2 moles de tensioactivo;

II) el envejecimiento de la mezcla resultante, a una o más temperaturas en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100°C, durante un período que:

► es normalmente 100 horas o menos, pero que también puede ser por un período más largo si se considera necesario o deseable, con agitación a una alimentación de energía en el intervalo de 0,05 hasta aproximadamente 20 kW/m³, o

► es preferiblemente de 10 horas o menos, pero que también puede ser por un período más largo si se considera necesario o deseable, con agitación a una alimentación de energía en el intervalo de 0,1 a 10 kW/m³; o

► más preferiblemente es de 1 hora o menos, pero que también puede ser por un período más largo si se considera necesario o deseable, con agitación a una alimentación de energía en el intervalo de 0,5 hasta 3; y

III calentar la mezcla envejecida:

5 ▶ hasta una temperatura en el intervalo de 160°C hasta aproximadamente 220°C a una tasa en el intervalo de aproximadamente 0,05°C por minuto hasta aproximadamente 1500°C por minuto, y luego a una o más temperaturas en el intervalo de 160°C hasta aproximadamente 220°C bajo presiones autógenas durante 2 hasta 100 horas con agitación para producir de este modo in situ un tamiz molecular de silicoaluminofosfato compuesto de SAPO-11 y SAPO-41 en combinación con al menos aproximadamente 5% en peso de porción amorfa; o

10 ▶ preferiblemente hasta una temperatura en el intervalo de 170°C hasta aproximadamente 210°C a una tasa en el intervalo de aproximadamente 0,1°C por minuto hasta aproximadamente 100°C por minuto, y luego a una o más temperaturas en el intervalo de 170°C hasta aproximadamente 210°C bajo presiones autógenas durante 10 hasta 70 horas con agitación para de ese modo producir in situ un tamiz molecular de silicoaluminofosfato compuesto de SAPO-11 y SAPO-41 en combinación con al menos aproximadamente 5% en peso de porción amorfa; o

15 ▶ más preferiblemente hasta una temperatura en el intervalo de 180 a 200°C a una tasa en el intervalo de aproximadamente 0,2°C por minuto hasta aproximadamente 4°C por minuto, y luego a una o más temperaturas en el intervalo de 180 hasta 200°C bajo presiones autógenas durante 20 hasta 50 horas con agitación para producir de este modo in situ un tamiz molecular de silicoaluminofosfato que comprende de SAPO-11 y SAPO-41 en combinación con al menos aproximadamente 5% en peso de porción amorfa; y

IV) enfriar el producto hasta por debajo de 100°C, preferiblemente dentro de una hora.

20 La receta y condiciones particulares utilizadas en el procedimiento anterior típicamente afecta la composición del producto de tamiz molecular que comprende SAPO-11 y al menos una porción amorfa que se forma. Con ciertas recetas y bajo algunas condiciones, el producto comprenderá predominantemente una combinación de SAPO-11 y SAPO-41 con una pequeña cantidad de una porción amorfa. Bajo algunas otras condiciones, el producto comprenderá una combinación de tamices moleculares de SAPO-11, SAPO-41, y una mayor cantidad de una porción en fase amorfa. Se contempla que la porción de tamiz molecular amorfa del catalizador puede tener sitios activos análogos a SAPO-11. Sitios con respecto a la fuerza ácida y tamaño de poro más grande que los componentes cristalinos del catalizador haciendo así el catalizador en general más adecuado para las operaciones de desencerado.

Los resultados experimentales hasta la fecha han indicado los siguientes efectos de las condiciones de reacción anteriores y proporciones de componentes utilizados en la práctica de la presente invención sobre la composición de los tamices moleculares que comprenden SAPO-11 y SAPO-41 en combinación con material de porción amorfa:

30 1) Los porcentajes más altos de SAPO-41 pueden, entre otras variaciones en las condiciones, lograr mediante la reducción del contenido de agua en cualquier reacción o mezcla de cristalización, mediante la reducción de la tasa de calentamiento o el tipo de calentamiento, reduciendo la cantidad de silicio o variación en la fuente de sílice, aumentando el período de cristalización, y mediante la reducción de la intensidad de mezclado durante la preparación de la mezcla de reacción, de calentamiento, y/o cristalización. La combinación de tales condiciones también puede conducir a un mayor porcentaje de SAPO-41 en el producto co-SAPO.

35 2) Los porcentajes más altos de SAPO-11 pueden, entre otras variables, lograr mediante el aumento de los niveles de silicio en la mezcla de reacción, cambiando el orden de dosificación de sílice, mediante la optimización del tamaño de las partículas de sílice o fuente de sílice, o combinaciones de los mismos.

40 3) Los porcentajes más altos de la porción amorfa se pueden obtener mediante la reducción de la intensidad de mezclado durante la preparación de la mezcla de reacción, de calentamiento, y el procedimiento de cristalización, o cambiando la trayectoria de calentamiento durante el calentamiento, o combinaciones de los mismos.

45 La recuperación del producto después del calentamiento se lleva a cabo convenientemente mediante la separación física de las partículas de producto sólido de la fase líquida mediante un procedimiento adecuado, tal como filtración, centrifugación, sedimentación y decantación, o similares. Los sólidos aislados son entonces típicamente lavados con agua y después se secan, típicamente a temperatura ambiente o temperaturas ligeramente elevadas, por ejemplo, a aproximadamente 110°C. El uso de un horno de aire circulante es una manera conveniente de llevar a cabo el secado.

Entre los usos para los nuevos productos de la presente invención es su uso como un catalizador, especialmente para hidroisomerización catalítica de hidrocarburos lineales, por ejemplo hidrocarburos lineales de C₈ a C₃₀. Tal procedimiento de hidroisomerización comprende poner en contacto uno o más hidrocarburos lineales o

sustancialmente lineales de C_8 a C_{30} bajo condiciones de hidroisomerización con un tamiz molecular de silicoaluminofosfato de la presente invención y/o tal como se produce por un procedimiento de la presente invención. Típicamente, tal tamiz molecular de silicoaluminofosfato se carga o se impregna con una especie catalíticamente activa, tales como un metal noble del Grupo VIII, tales como Pt y/o Pd. Las cantidades de tales metales utilizados en el catalizador pueden estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5% en peso con base en el peso total del catalizador. Más usualmente, tales cantidades están en el intervalo de aproximadamente 0,15 hasta aproximadamente 1% en peso.

Las condiciones de hidroisomerización típicas usados en un procedimiento de hidroisomerización como se aplica a hidrocarburos lineales de C_8 a C_{30} implica temperatura en el intervalo de 250-350°C, presiones de aproximadamente 20 hasta 40 bares, relaciones de H_2/HC de 2-50, y una Velocidad Espacial Horaria por Peso de 1-10 kg/kg.

Otros usos para los que las composiciones de tamices moleculares de silicoaluminofosfato de la presente invención se consideran adecuados se conocen en el documento de patente U.S. No. 6.294.081 y/o en en documento de patente U.S. N° 6.303.534, cuyas divulgaciones se incorporan en la presente memoria por referencia. Por ejemplo, las composiciones de tamices moleculares de la presente invención se pueden usar en la formación de nuevas composiciones catalíticas que contienen cualquiera de un número de metales catalíticos útiles en la realización de una variedad de reacciones químicas.

Los siguientes Ejemplos se presentan para propósitos de ilustración. No pretenden limitar el alcance de la invención reivindicada a solamente lo que se describe en la misma.

Ejemplo 1

Preparación de un tamiz molecular comprendido de SAPO-11, fase amorfa, y SAPO-41

Los siguientes materiales de partida se utilizaron para la síntesis: pseudoboehmita (que contiene 74,67% en peso de Al_2O_3 y 25,33% en peso de agua); ácido ortofosfórico (85% en peso en agua); 24:0% en peso de SiO_2 sílice coloidal (con un tamaño promedio de partícula de 200 nm y área superficial típica de 80 g/m^2); di-n-propilamina (DPA) como plantilla; hexadecilamina (HDA) como aditivo tensioactivo, y agua destilada como solvente. Para preparar el gel de síntesis la fuente de aluminio se añadió en primer lugar al agua destilada a 50°C durante 1 hora; luego, la solución de ácido fosfórico se añadió en un período de 30 minutos a la suspensión de alúmina y se mantuvo a 70°C durante 1 hora; luego, la sílice coloidal se añadió en un período de 15 minutos y se mantuvo a 70°C durante 15 minutos, y finalmente se añadió una mezcla líquida de los compuestos orgánicos (mezcla de DPA y HDA a 70°C) en 30 minutos a la mezcla de síntesis y se mantuvo a 70°C durante 1 hora. Todos los pasos fueron llevados a cabo bajo mezcla vigorosa con una alimentación de energía de 0,7 kW/m^3 en un recipiente de 50-L. Se transfirieron 10-L del gel de síntesis a un autoclave de acero inoxidable de 10-L. El gel de síntesis se calentó a una tasa de 0,6°C por minuto hasta 190°C durante 38 horas bajo mezcla vigorosa con una alimentación de energía continua de 0,7 kW/m^3 . La composición molar del gel resultante fue $Al_2O_3: P_2O_5: SiO_2: H_2O: DPA: HDA = 1: 1: 0,3: 55: 1: 0,1$. Después de que la cristalización se terminó el producto se enfrió por debajo de 100°C en 2 horas bajo mezclado lento continuo. Directamente después de la apertura de la autoclave los productos sólidos se recuperaron a partir del licor madre por centrifugación (9000 rpm), se lavaron dos veces con agua destilada y se secaron a 120°C durante la noche. Los sólidos se calcinaron en un calcinador rotatorio en una atmósfera de nitrógeno con una rampa de 140 minutos a 300°C (es decir, 2°C/min desde 20°C hasta 300°C) seguido por calentamiento después de la rampa durante dos horas a 300°C. Este primer paso de calcinación fue seguido por una segunda trayectoria calentamiento subsecuente con una rampa de 50 minutos a 350°C (es decir, una rampa de 1°C/min desde 300°C hasta 350°C) seguido por calentamiento después de la rampa durante dos horas a 350°C.

Caracterización del producto

Los difractogramas de rayos X (DRX) del sólido como fue preparado se registraron con un espectrómetro Bruker D4Endeavor usando radiación Cu Ka operado a 40 kV y 40 mA, y la velocidad de barrido de 0,05 °/seg. El patrón de difracción se registró en el intervalo de 4-70° 2 theta para determinar las fases cristalinas, así como el grado de cristalinidad. La Figura 1 muestra los patrones de XRD del producto SAPO en forma calcinada y no calcinada. La muestra de SAPO preparada como tal muestra la presencia de fases cristalinas siguientes: la fase principal es la estructura SAPO-41 (incluyendo plantilla), junto con una cantidad de SAPO-11, y algunas trazas de $AlPO_4$ α -cristobalita y HDA. El material SAPO calcinado muestra el presente de las fases similares a las de la muestra seca, excepto para el componente de HDA. Ambos patrones de XRD muestran que, además de las fases cristalinas, una parte amorfa está presente en las muestras (el área entre la línea base y los picos cristalinos). Para la determinación

del tamaño de los cristalitas de SAPO-11 calcinados por PXRD, se necesitó AEL I solamente, no el AEL P rehidratado (debido a la superposición severa entre estas fases). Por lo tanto, las muestras se calentaron desde temperatura ambiente (TA) hasta 540°C a una tasa de calentamiento de 5°C/min. Se mantuvieron a 540°C durante 3 horas y se enfrió después hasta 120°C durante la noche. Las muestras se prepararon en una cabina de guantes y se miden en un soporte de muestra hermético. El tamaño promedio de los cristalitas se estimó por medio de un ajuste de Pawley entre 5 y 20° 2-theta utilizando una función de perfil analítico. El ajuste de Pawley es un procedimiento en el cual los picos observados en un patrón en polvo son ajustados sin un modelo estructural, pero a valores de 2-theta limitados por el tamaño y la simetría de la celda unitaria. La ampliación de la línea debido al tamaño de los cristales fue modelada utilizando tanto contribuciones de Lorentz como de Gauss. Se vieron obligados a producir un valor individual; una estimación para el tamaño de los cristales. De los espectros de XRD, la topología de este tamiz molecular fue del 23% de AEL (SAPO-11), 44% de AFO (SAPO-41) y 33% de material amorfo dentro de un error calculado de ±5%. Los tamaños de cristalitas SAPO-11 y SAPO-41 de promedio aparente se estimaron en aproximadamente 150 ± 25 nm y 80 nm ± 15, respectivamente. El análisis químico de las formas de óxido de Al, P y Si de las muestras calcinadas se realizó usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X con longitud de onda dispersiva PANalytical® PW2400 (PANalytical B.V. Corporation, Países Bajos), que mostró cantidades de Al₂O₃; P₂O₅, de SiO₂ de 42,3, 50,8 y 7,0, respectivamente. Se obtuvo área de superficie específica de N₂ de aproximadamente 260 m²/g en un equipo Micromeritics® ASAP 2400 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Georgia) en temperatura de nitrógeno líquido. Todas las muestras fueron pretratadas a 300°C bajo vacío durante la noche. Las micrografías de Microscopía electrónica de barrido (SEM) se tomaron en equipo JEOL® 5800 LV (JEOL LTD., Japón), que funciona a 20 keV y 50 mA. La figura 2 muestra imágenes SEM típicas del material de SAPO del Ejemplo 1. Los espectros de ²⁹Si-RMN se registraron en un sistema Chemagnetics ss-600 MHz equipado con una sonda de resonancia triple de 6 mm (Chemagnetics). El espectro de ²⁹Si-RMN se registró usando pulso individual de 90° con ²⁹Si y desacoplamiento de ¹H durante la adquisición. La muestra se fijó a girar en 4,75 kHz en condiciones MAS. El número de acumulaciones (barridos) fue 7401 con un retraso de reciclado de 60 seg. Los espectros de ²⁹Si-NMR se muestran en la Figura 3. La interpretación de los datos de SEM y ²⁹Si-NMR se describen en el texto en el párrafo presentado en la presente memoria anteriormente en referencia al patrón de XRD de la figura 1.

Ejemplo 2

Preparación de un catalizador de tamiz molecular en forma extrudida y peletizada

El material sólido calcinado del Ejemplo 1 se preparó como un catalizador en dos formas diferentes, a saber, (I) como una muestra de material extrudido (que contiene 70% en peso de material de SAPO), y (II) como una muestra peletizada (que contiene 100% de material de SAPO).

(I): El polvo calcinado se mezcló con un hidróxido de alúmina peptizado (con aproximadamente 0,04 - 0,25 mol HNO₃ equivalente CID a Al₂O₃) de hidróxido de alúmina (aglomerante) y agua a una masa con un contenido de agua en el intervalo de 38-48% en peso. La masa se extruyó en extrudidos de forma cilíndrica con un diámetro de 1,5 mm y una longitud promedio de aproximadamente 3 mm. Los materiales extrudidos se secaron durante 16 horas a 120°C, y se calcinaron subsecuentemente durante 1 hora en aire a 550°C. El soporte final contenía 30% en peso del aglomerante y 70% en peso del producto SAPO. El portador se impregnó con una solución de nitrato de tetraamina Pt (II) mediante un procedimiento de impregnación húmeda. Finalmente, los productos extrudidos se secaron durante la noche a 110°C seguido por un tratamiento de calcinación durante 2 horas a 450°C con una velocidad de rampa de 5°C/min. La concentración y el volumen de la solución de Pt se calculó con precisión con el fin de obtener 0,5% en peso de Pt en el catalizador final.

(II): El polvo calcinado del Ejemplo 1 obtuvo un segundo tratamiento de calcinación estática con una rampa de 5°C/min a 550°C durante 2 horas en aire. La muestra se impregnó directamente con una solución de nitrato de Pt(II). La concentración y el volumen de la solución de Pt se calculó con precisión con el fin de obtener 0,5% en peso de Pt en el catalizador peletizado final. El producto impregnado se secó durante la noche a 120°C. A continuación, un comprimido se presionó con 15 toneladas de presión durante 1 minuto. Subsecuentemente, el comprimido se trituró y se tamizó a un tamaño de partícula en el intervalo de 200-1000 micrómetros. Finalmente, las partículas se calcinaron durante 2 horas a 450°C con una velocidad de rampa de 5°C/min.

Ejemplo 3

Hidroisomerización de n-hexadecano usando tamiz molecular del Ejemplo 1

Con el fin de evaluar la efectividad de tamiz molecular producida como en los Ejemplos 1 y 2, se llevaron a cabo varias reacciones de hidroisomerización en una muestra de n-hexadecano y muestras representativas de catalizador de tamiz molecular impregnado de platino de la presente invención producidas en el Ejemplo 2. Con el fin de lograr una evaluación comparativa con muestras de catalizador SAPO-11 de la técnica anterior altamente avanzadas, es decir, muestras de 2-a y 2-b del documento de patente U.S. No. 6.294.081, Ejemplo 2 y la Tabla 4 del mismo, los experimentos preliminares se llevaron a cabo para determinar si el nivel de conversión en equipo de reacción disponibles en los laboratorios es estable a relaciones molares mayores de 5 moles de hidrógeno por mol del N-hexadecano. Esta determinación se necesitó desde que el Ejemplo 2 de la patente anterior utilizó una proporción de 50 moles de hidrógeno por mol de hexadecano y en los laboratorios no fue posible llevar a cabo una prueba en una relación molar de hidrógeno:hexadecano mayor que 15:1. Estos experimentos preliminares establecieron que el nivel de conversión en el equipo de laboratorio era independiente de la relación molar hidrógeno:hexadecano sobre el intervalo de prueba, a saber, a partir de una relación molar de hidrógeno:hexadecano de 5:1 a 15:1. Los resultados obtenidos en estas pruebas preliminares mostraron que con relaciones molares de hidrógeno a hexadecano de 5:1, 10:1, y 15:1, las conversiones respectivas en el equipo fueron 77,0%, 77,7% y 77,5%. Se concluyó que el nivel de conversión del catalizador del ejemplo 1 es comparable a las muestras 2-a y 2-b del Ejemplo 2 de la patente anterior. Las pruebas de rendimiento de las muestras de catalizador preparadas en el Ejemplo 1 del presente documento se llevaron a cabo bajo condiciones de reacción comparables con las de la patente anterior. En particular, la actividad y selectividad de las muestras de catalizador en la hidroisomerización de n-hexadecano se miden usando un reactor de flujo continuo con un diámetro interno de 16 mm. Este reactor está equipado con un termopozo de 3 mm de diámetro. La muestra de catalizador se diluye 1:1 (en volumen) con partículas de SiC de malla 46. Las pruebas se realizan en flujo ascendente con una presión de 4×10^3 kPa, una Velocidad Espacial Horaria por Peso (WHSV) de 3,58 kg/kg, una relación de hidrógeno molar: n-C16 de 5,0: 1, 10,0:1 y 15,0:1, y a una temperatura en el intervalo de 300 a 340°C. El catalizador se activa en una corriente de hidrógeno de 10 NL/hora a 400°C (donde NL significa litro normal) durante dos horas. El n-hexadecano utilizado en estos experimentos es de más de 99,9% de pureza de Merck & Co., Inc. Los productos de reacción se analizaron por GC. A partir de los datos de GC la conversión se calculó como 100 menos el porcentaje de n-hexadecano restantes. La ruptura <C 16 se calculó como el porcentaje de productos con menos de 16 átomos de carbono. La isomerización se calculó como la suma de los porcentajes de productos de isomerización con 16 átomos de carbono. La selectividad de isomerización se calculó como la relación de isomerización y de conversión.

Los resultados de estos experimentos de hidroisomerización se resumen en la Tabla 1 y se presentan gráficamente en las Figuras 4-8. En la Tabla 1, en la que se usan las siguientes abreviaturas: "HC" es hidrocarburo, "Temp." es temperatura, "Conv." Es conversión, "isomer." es isomerización, y "Ej." es Ejemplo. Los resultados de la Tabla 1 que se hace referencia como "Prueba A" son los resultados de las pruebas realizadas con muestras de extrudidos representativos impregnados de Pt (SAPO-11 de la invención y aglomerante alúmina) del producto producido en los Ejemplos 1 y 2 en las tres relaciones de H₂/HC mostradas. Los resultados de la Tabla 1 que hacen referencia como "Prueba B" son los resultados de las pruebas realizadas con muestras de extrudidos representativos impregnados de Pt (SAPO-11 de la invención y aglomerante alúmina) del Ejemplo 2 en una relación de H₂/HC de 10 y en diversas temperaturas. En las figuras de los dibujos, los resultados de las pruebas de la presente invención mostradas como Prueba A son los resultados obtenidos en la relación de H₂/HC de 10:1, mientras que los resultados de la prueba mostrados como Prueba B son los resultados de la prueba obtenidos a diferentes temperaturas y en la misma relación de H₂/HC de 10:1. Los datos de la prueba C muestran los resultados de la prueba realizada con SAPO-11 impregnado de Pt representativo de la invención (pellas machacadas sin aglomerante).

Como se indicó previamente, los resultados comparativos mostrados en las gráficas de las figuras de los dibujos para las muestras 2-a y 2-b son gráficas de los datos presentados en la Tabla 2 del documento de patente U.S. No. 6.294.081 mencionado anteriormente. Se puede observar claramente a partir de la presente TABLA 1 y en las Figuras 4 a 8 que los catalizadores de la presente invención muestran tanto una mayor actividad como una mejor selectividad para los productos de isomerización deseados que el estado de referencia de los catalizadores de la técnica.

TABLA 1

Documento U.S. 6.294.081, Tabla 4	Relación de H ₂ /HC	Temperatura °C	% de Conv.	% de Isomer.	Ruptura a < C ₁₆ , %	% Mono-ramificado	% Di-ramificado	% Tri-ramificado	% de selectividad de Isomerización
Muestra 2-a	50	300	31,6	26,5	5,1	22,8	3,0	0,8	83,8
		310	47,6	43,1	4,5	30,8	10,9	1,5	90,6
		330	70,9	60,7	10,2	35,0	19,0	6,6	85,6
		340	83,9	76,0	7,9	35,5	26,5	14,0	90,6
Muestra 2-b	50	280	24,8	17,8	6,7	16,0	1,9	0,0	72,7
		301	56,3	30,3	26,0	18,9	9,4	2,1	53,7
		316	71,4	33,8	37,7	19,8	11,5	2,5	47,3
		320	81,4	37,1	44,3	20,7	12,7	3,7	45,6
		325	89,3	29,9	59,3	15,4	11,0	3,6	33,5
Presente Invención									
Prueba A	15	321,0	77,5	73,8	3,6	57,0	16,8	<0,1	95,3
	10	320,4	77,7	73,9	3,7	57,1	16,9	<0,1	95,2
	5	320,9	77,0	74,0	2,9	57,6	16,4	<0,1	96,1
Prueba B	10	292,6	18,6	18,1	0,3	16,4	1,7	<0,1	97,5
	10	303,2	34,6	33,9	0,6	29,7	4,2	<0,1	98,0
	10	312,7	60,9	59,3	1,5	48,2	11,1	<0,1	97,3
	10	322,5	86,6	83,3	3,2	56,4	26,9	<0,1	96,2
Prueba C	10	292,4	71,1	67,7	3,4	49,6	18,1	<0,1	95,2

	10	302,5	93,8	86,7	7,0	43,6	43,1	<0,1	92,5
Prueba D	10	298,1	69,0	65,4	3,5	55,4	10,1	<0,1	94,8
	10	302,9	79,8	76,5	3,1	61,9	15,1	<0,1	95,9
	10	308,2	89,4	84,5	4,7	50,8	24,9	<0,1	94,6
	10	313,5	94,6	86,6	7,9	48,2	39,4	<0,1	91,5
Prueba E	10	302,9	35,7	34,66	1,0	31,17	3,49	<0,1	97,0
	10	307,9	48,1	46,33	1,61	40,44	5,89	<0,1	96,4
	10	313	62,0	57,97	3,9	49,1	8,87	<0,1	93,6

[0063] Los resultados mejorados logrados por el uso del tamiz molecular de silicoaluminofosfato de la presente invención en comparación con las muestras comparables de la patente se consideran evidentes a partir de los datos de la Tabla 1 y las gráficas de las Figuras 4-8.

5 Es de entenderse que no se debe atribuir ninguna importancia a la utilización de diversos términos utilizados en esta solicitud para referirse a la misma cosa, tal como "porción amorfa", "material amorfo", "parte amorfa", "porción en fase amorfa", o similares. Estos términos no son más que variaciones en el lenguaje para referirse a la misma porción, material, parte, fase, porción de fase, etc., de las composiciones o materiales bajo discusión.

Ejemplo 4

Preparación a mayor escala de un tamiz molecular comprendido de sa-po-11, fase amorfa, y SAPO-41

10 Los siguientes materiales de partida se utilizaron para la síntesis: pseudoboehmita (que contiene 74,67% en peso de Al_2O_3 y 25,33% en peso de agua); ácido ortofosfórico (85% en peso en agua); 24,0% en peso de sílice coloidal de SiO_2 (con un tamaño de partícula promedio de 200 nm y el área de superficie típica de 80 g/m^2); di-n-propilamina (DPA) como plantilla; hexadecilamina (HDA) como aditivo tensioactivo, y agua destilada como solvente. Para preparar el gel de síntesis la fuente de aluminio (78 kg) se añadió en primer lugar al agua destilada (238 kg) a 30°C
 15 durante 3 horas; luego se añadió la solución de ácido fosfórico (132 kg) en un período de 30 minutos a la suspensión de alúmina y se mantuvo a 70°C durante 4 horas; luego se añadió la sílice coloidal (43 kg) en un período de 15 minutos y se mantuvo a 70°C durante 1 hora, y finalmente se añadió una mezcla líquida de los compuestos orgánicos (mezcla de DPA (58 kg) y HDA (15,1 kg) a 70°C) en 15 minutos a la mezcla de síntesis y se mantuvo a 70°C durante 3 horas. Todos los pasos fueron llevados a cabo bajo mezcla vigorosa con una alimentación de
 20 energía de 0,7 kW/m^3 en un recipiente de 1000-L. La relación de agua molar a alúmina del gel de síntesis fue 34,5. El gel de síntesis se transfirió a un autoclave de acero inoxidable. El gel de síntesis se calentó hasta 155°C mediante inyección directa de vapor (260 kg) seguido de calentamiento de la pared a una tasa de 0,1°C por minuto a 190°C. La relación de agua molar a alúmina del gel de síntesis aumentó a 59,6 después de tratar con vapor. La cristalización a 190°C se llevó a cabo durante 28 horas bajo mezcla vigorosa con una alimentación de energía
 25 continua de 0,7 kW/m^3 . Después de que la cristalización se terminó el producto se enfrió rápidamente a 60°C por dilución de producto cristalizado en agua (relación de dilución de 3,6:1) bajo mezclado lento continuo (100 rpm) en un recipiente separado. Los productos sólidos se recuperaron a partir del licor madre por centrifugación (9000 rpm), se lavaron dos veces con agua destilada y se secaron a 120°C durante la noche. Los sólidos se calcinaron en un calcinador rotatorio en una atmósfera de aire a 300°C con una rampa de 10°C/min, seguido por calentamiento
 30 después de la rampa durante dos horas a 300°C. Este primer paso de calcinación fue seguido por una segunda trayectoria subsecuente de calentamiento a 550°C con una rampa de 5°C/min durante dos horas.

Caracterización del producto

35 Se aplicaron técnicas y métodos de análisis físico y químicos similares como se describe en el Ejemplo 1. La muestra de SAPO preparado como tal muestra la presencia de las siguientes fases cristalinas: la fase principal es la estructura SAPO-11 (incluyendo plantilla), junto con una cantidad de SAPO-41. El material SAPO calcinado muestra la presencia de las fases similares a las de la muestra seca. Ambos patrones de XRD muestran que, además de las fases cristalinas, una parte amorfa está presente en las muestras de los espectros de XRD, la topología de este tamiz molecular fue del 48% de AEL (SAPO-11), 13% de AFO (SAPO-41) y 39% de material amorfo dentro de un error calculado de $\pm 5\%$. Los tamaños de cristalitas de SAPO-11 y SAPO-41 de promedio aparente se estimaron en
 40 aproximadamente 150 ± 25 nm y 80 nm ± 15 , respectivamente. El análisis químico de las formas de óxido de Al, P y Si de las muestras calcinadas mostró cantidades de Al_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 de 41,7, 50,4 y 7,9% en peso, respectivamente. Un área de superficie específica de N_2 de aproximadamente 260 m^2/g se analizó en el producto calcinado.

45 El material sólido calcinado se preparó como un catalizador en una forma de producto extrudido (que contiene 70% en peso de material de SAPO), de acuerdo con el método descrito el Ejemplo 2.

La muestra extrudida del catalizador se probó en la reacción de hidroisomerización de n-hexadecano de acuerdo con el método y las condiciones como se describe en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la Tabla 1, y las Figuras 4-8 como prueba D.

Ejemplo 5

Preparación a mayor escala de un tamiz molecular comprendido de sapo-11, fase amorfa, y sapo-41

Los siguientes materiales de partida se utilizaron para la síntesis: pseudoboehmita (que contiene 74,67% en peso de Al_2O_3 y 25,33% en peso de agua); ácido ortofosfórico (85% en peso en agua); 95,0% en peso de SiO_2 microgranulado (con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 300 μm y un área de superficie específica de aproximadamente 200 m^2/g); di-n-propilamina (DPA) como plantilla; y una mezcla de alquilaminas (que contiene más del 98% de alquil aminas primarias que tienen cadenas alquilo lineales de C12-C14) como aditivo tensioactivo, y agua destilada como solvente. Las condiciones de preparación del gel de síntesis, las condiciones utilizadas durante el calentamiento por vapor y el calentamiento de la pared, las condiciones de cristalización, la recuperación del producto y condiciones de calcinación, y la receta molar del gel de síntesis (antes y después de tratar con vapor) fueron idénticas a las del Ejemplo 4.

Caracterización del producto

Se aplicaron técnicas y métodos de análisis químico y físico similares como se describe en el Ejemplo 1. La muestra de SAPO preparada como tal muestra la presencia de las siguientes fases cristalinas: la fase principal es la estructura de SAPO-41 (incluyendo plantilla), junto con una cantidad de SAPO -11. El material SAPO calcinado muestra la presencia de las fases similares a las de la muestra seca. Ambos patrones de XRD muestran que, además de las fases cristalinas, una parte amorfa está presente en las muestras de los espectros de XRD, la topología de este tamiz molecular fue del 14% de AEL (SAPO-11), 60% de AFO (SAPO-41) y 26% de material amorfo dentro de un error calculado de $\pm 5\%$. Los tamaños de cristalitas de SAPO-11 y SAPO-41 de promedio aparente se estimaron en aproximadamente 150 ± 25 nm y $80 \text{ nm} \pm 15$, respectivamente. El análisis químico de las formas de óxido de Al, P y Si de las muestras calcinadas mostró cantidades de Al_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 de 42,5, 50,1 y 7,4, respectivamente. Un área de superficie específica de N_2 de aproximadamente 300 m^2/g se analizó en el producto calcinado.

El material sólido calcinado se preparó como un catalizador en una forma de producto extrudido (que contiene 70% en peso de material de SAPO), de acuerdo con el método descrito el Ejemplo 2.

La muestra extrudida de catalizador se probó en la reacción de hidroisomerización de n-hexadecano de acuerdo con el método y las condiciones como se describe en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la Tabla 1, y las Figuras 4-8 como Prueba E.

Los componentes mencionados por su nombre o fórmula química en cualquier parte de la especificación o reivindicaciones de la misma, ya se mencionen en singular o en plural, son identificados como existentes antes de entrar en contacto con otra sustancia mencionada por su nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro componente, un solvente, o etc.). No importa qué cambios químicos, transformaciones y/o reacciones, si los hay, tengan lugar en la mezcla o solución resultante ya que tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de poner los componentes especificados juntos bajo las condiciones requeridas de acuerdo con esta divulgación. Además, a pesar de que las reivindicaciones dadas en la presente memoria pueden referirse a sustancias, componentes y/o ingredientes en tiempo presente ("comprende", "es", etc.), la referencia es a la sustancia, componente o ingrediente tal como existía en el momento justo antes de que se pusiera primero en contacto, batiera o mezclara con una o más de otras sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente divulgación. El hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción química o transformación durante el curso de las operaciones de poner en contacto, batir o mezclar, si se realiza de acuerdo con esta divulgación y con la experiencia normal de un químico, no presenta así preocupación práctica.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un tamiz molecular de silicoaluminofosfato que comprende al menos de SAPO-11 y SAPO-41 en combinación con una porción amorfa producida in situ de silicoaluminofosfato, procedimiento que comprende:
- 5 I) formar una mezcla de reacción esencialmente libre de alcohol, reuniendo, bajo agitación, los siguientes componentes que comprenden (i) alúmina, (ii) sílice, (iii) P_2O_5 en la forma de de ácido ortofosfórico al 85% (peso/peso) o cantidad equivalente de H_3PO_4 en forma de otras soluciones de ácido fosfórico acuoso, (iv) agente plantilla para SAPO-11 y SAPO-41, (v) agua, y (vi) agente tensioactivo, en el que los componentes anteriores están en sustancialmente las siguientes proporciones molares relativas : 0,6 a 1,4 moles de (i): 0,05 a 0,7 moles de (ii): 0,6 a 1,4 moles de (iii): 0,5 a 2 moles de (iv): 15 a 100 moles de (v): 0,01 a 0,5 moles de (vi);
- 10 II) envejecer la mezcla de reacción durante un período de 100 horas o menor, con agitación a una alimentación de energía en el intervalo de 0,05 a 20 kW/m^3 , y en una o más temperaturas en el intervalo de 10 a 100°C, para formar una mezcla envejecida; y III) calentar la mezcla envejecida a 160°C hasta 220°C bajo presiones autógenas durante 2 a 100 horas con agitación, para producir de este modo in situ un tamiz molecular de silicoaluminofosfato que comprende al menos de SAPO-11 y SAPO-41 en combinación con al menos 5% en peso de una porción amorfa de silicoaluminofosfato.
- 15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el que:
- dichas proporciones molares relativas en I) son 0,8 a 1,2 moles de (i): 0,1 a 0,5 moles de (ii): 0,8 a 1,2 moles de (iii): 0,8 a 1,2 moles de (iv): 20 a 70 moles de (v): 0,02 a 0,3 moles de (vi);
- 20 dicho periodo de envejecimiento en II) es de 10 horas o menos, y dicha alimentación de energía para la agitación en II) está en el intervalo de 0,1 a 10 kW/m^3 ; y
- dicha mezcla envejecida en III) se calienta a 170°C hasta 210°C bajo presiones autógenas durante 10 hasta 70 horas.
3. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el que:
- 25 dichas proporciones molares relativas en I) son 0,9 a 1,1 moles de (i): 0,2 a 0,4 moles de (ii): 0,9 a 1,1 moles de (iii): 0,9 a 1,1 moles de (IV): 25 a 60 moles de (v): 0,05 a 0,2 moles de (VI);
- dicho periodo de envejecimiento en II) es de 1 hora o menor y dicha alimentación de energía para la agitación en II) está en el intervalo de 0,5 a 3 kW/m^3 ; y
- 30 dicha mezcla envejecida en III) se calienta a 180 hasta 200°C bajo presiones autógenas durante 20 hasta 50 horas con agitación.
4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1-3 en el que en la ejecución del calentamiento de la mezcla envejecida bajo las condiciones especificadas en el mismo, la tasa o tasas en las que se aumenta la temperatura se selecciona por estar en el intervalo de 0,05°C/min hasta 1500°C/min.
5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1-4 que comprende además
- 35 IV) enfriar el tamiz molecular de silicoaluminofosfato a menos de 100°C.
6. Un procedimiento según la Reivindicación 5 en el que dicho enfriamiento se encuentra dentro de una hora después de la finalización de dicho calentamiento.
7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1-6 que comprende además (i) recuperar dicho tamiz molecular de silicoaluminofosfato por un procedimiento de separación de sólidos/líquido, para formar un producto recuperado, y (ii) lavar y secar dicho producto recuperado, siendo completadas las operaciones de (i) y (ii) dentro de 5 horas después de la finalización de dicho calentamiento de la mezcla envejecida.
- 40 8. Un procedimiento según la Reivindicación 7 que comprende además calcinar dicho producto recuperado a una o más temperaturas que están al menos en el intervalo de 300°C hasta 550°C.

9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1-8 en el que dichos componentes son reunidos en una relación molar que es sustancialmente como sigue: 1 mol de (i): 0,3 moles de (ii): 1 mol de (III): 1 mol de (iv): 25 a 55 moles de (v): 0,02 a 0,1 mol de (vi).
- 5 10. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1-9 en el que el calentamiento se realiza a una temperatura en el intervalo de 180°C hasta 200°C durante un período en el intervalo de 12 hasta 40 horas.
11. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1-10 en el que el envejecimiento se realiza a una o más temperaturas en el intervalo de 30 hasta 100°C.
12. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1-11 en el que el agente plantilla utilizado es di-n-propilamina o isopropilamina.
- 10 13. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1-11 en el que el agente plantilla utilizado es di-n-propilamina y el tensioactivo utilizado es hexadecilamina.
14. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1-11 en el que la sílice se selecciona de i) soles de sílice, ii) sílices coloidales, iii) geles de sílice, iv) partículas de sílice secadas por aspersión, v) sílices ahumadas, o vi) cualquier combinación de i)-v).
- 15 15. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1-13 en el que dicho tamiz molecular comprende hasta 80% en peso de tamiz molecular SAPO-41.
16. Un tamiz molecular de silicoaluminofosfato preparado por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 15.
- 20 17. Un tamiz molecular de silicoaluminofosfato de acuerdo con la reivindicación 16 compuesto de SAPO-11 y SAPO-41 en combinación con al menos 5% en peso de material amorfo producido in situ de silicoaluminofosfato, siendo el SAPO-11 y SAPO-41 física o químicamente inseparables el uno del otro sin perturbación.
18. Un tamiz molecular de silicoaluminofosfato como en la reivindicación 16 o 17 que comprende 5% en peso hasta 80% en peso de SAPO-11, 5% en peso hasta 80% en peso de SAPO-41, y 5% en peso hasta 60% en peso de material en fase amorfa producida in situ.
- 25 19. Un tamiz molecular de silicoaluminofosfato como en la reivindicación 17 que comprende 10% en peso hasta 60% en peso de SAPO-11, de 10% en peso hasta 60% en peso de SAPO-41, y 20% en peso hasta 50% en peso de material en fase amorfa producida in situ.
- 30 20. Una composición catalizadora que comprende un producto de tamiz molecular de silicoaluminofosfato de cualquiera de las Reivindicaciones 16-19 que se carga o se impregna con una especie catalíticamente activa de un metal noble del Grupo VIII.
21. Una composición catalizadora según la reivindicación 20 en el que dicho metal noble es platino.
22. Una composición catalizadora según la reivindicación 20 o 21 en el que dicho metal noble es de hasta 10% en peso de dicha composición catalizadora.
- 35 23. Una composición catalizadora según cualquiera de las Reivindicaciones 20-22 en la que hasta 60% en peso de alúmina está presente en dicha composición catalizadora.

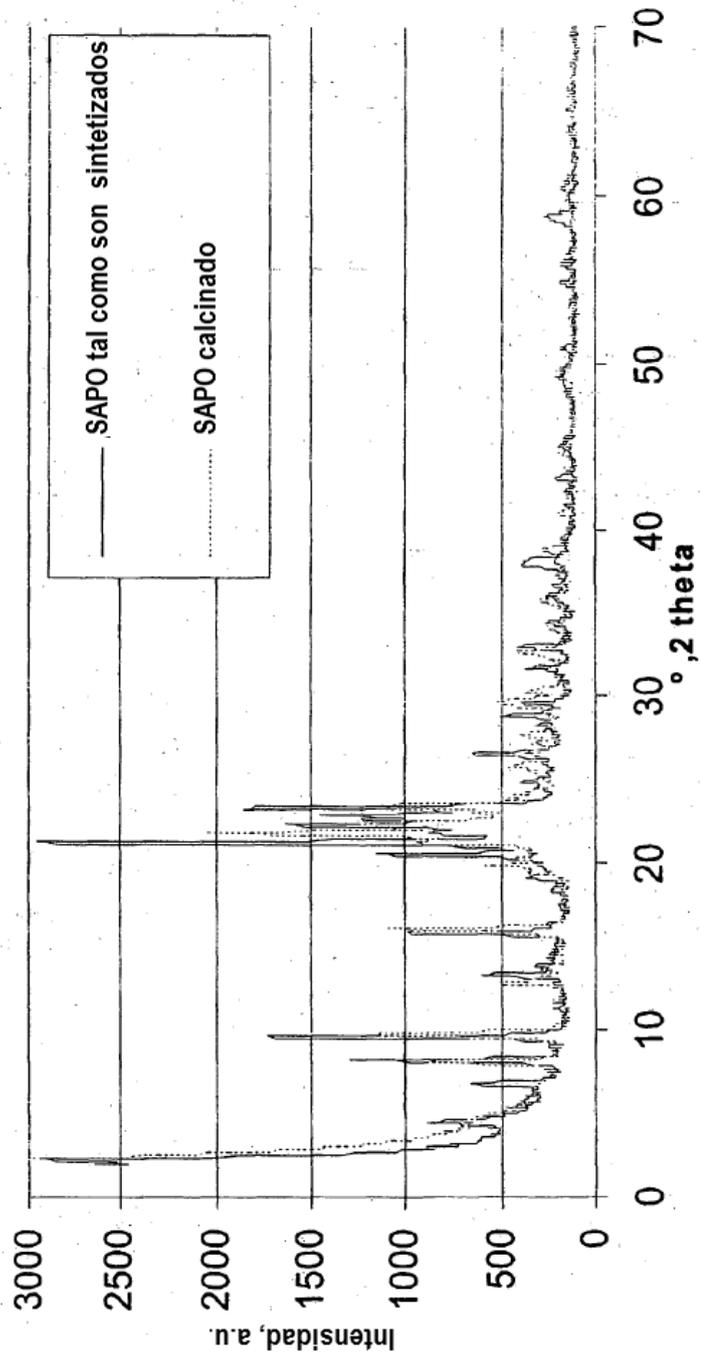


FIG. 1

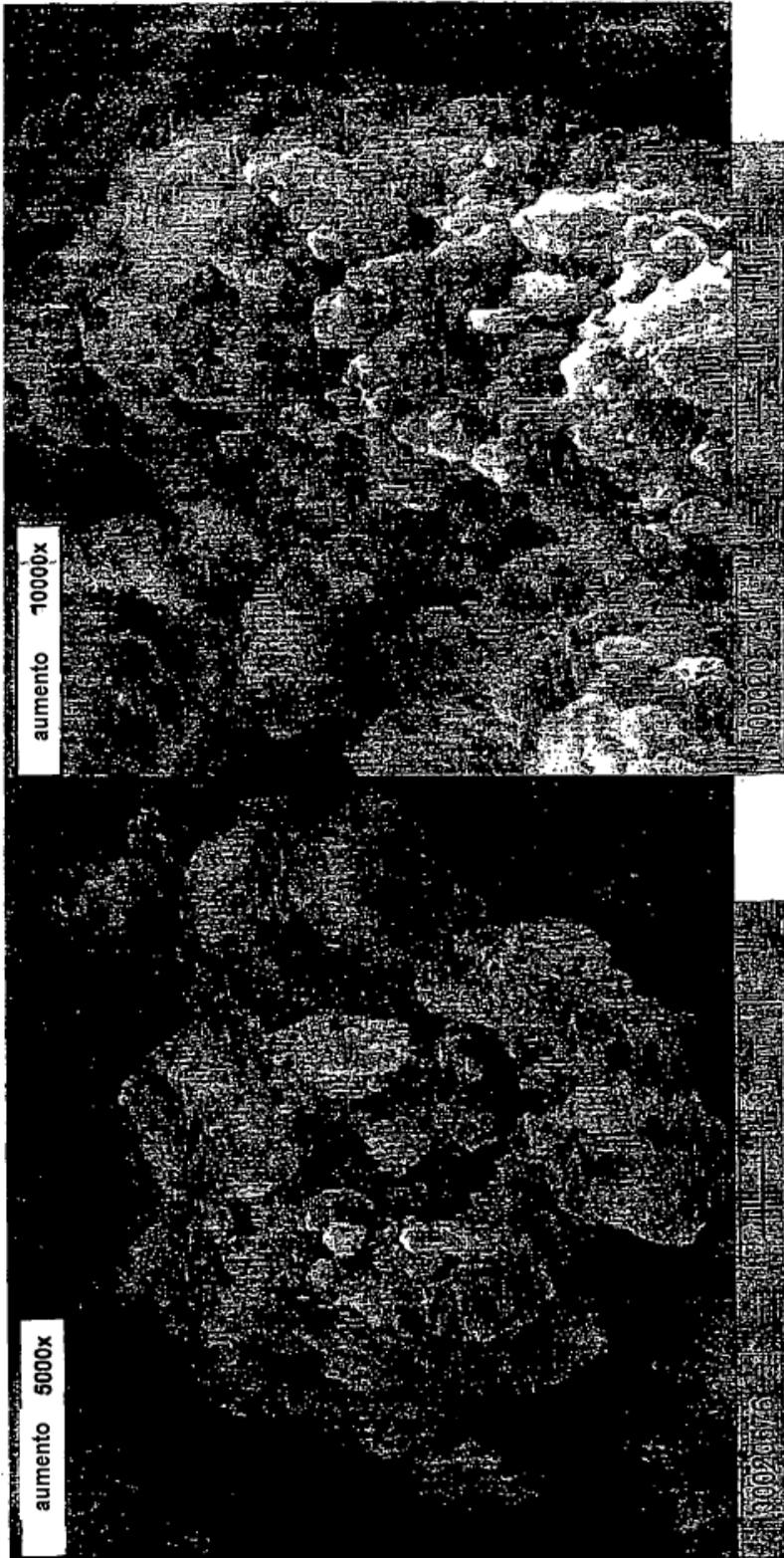


FIG. 2

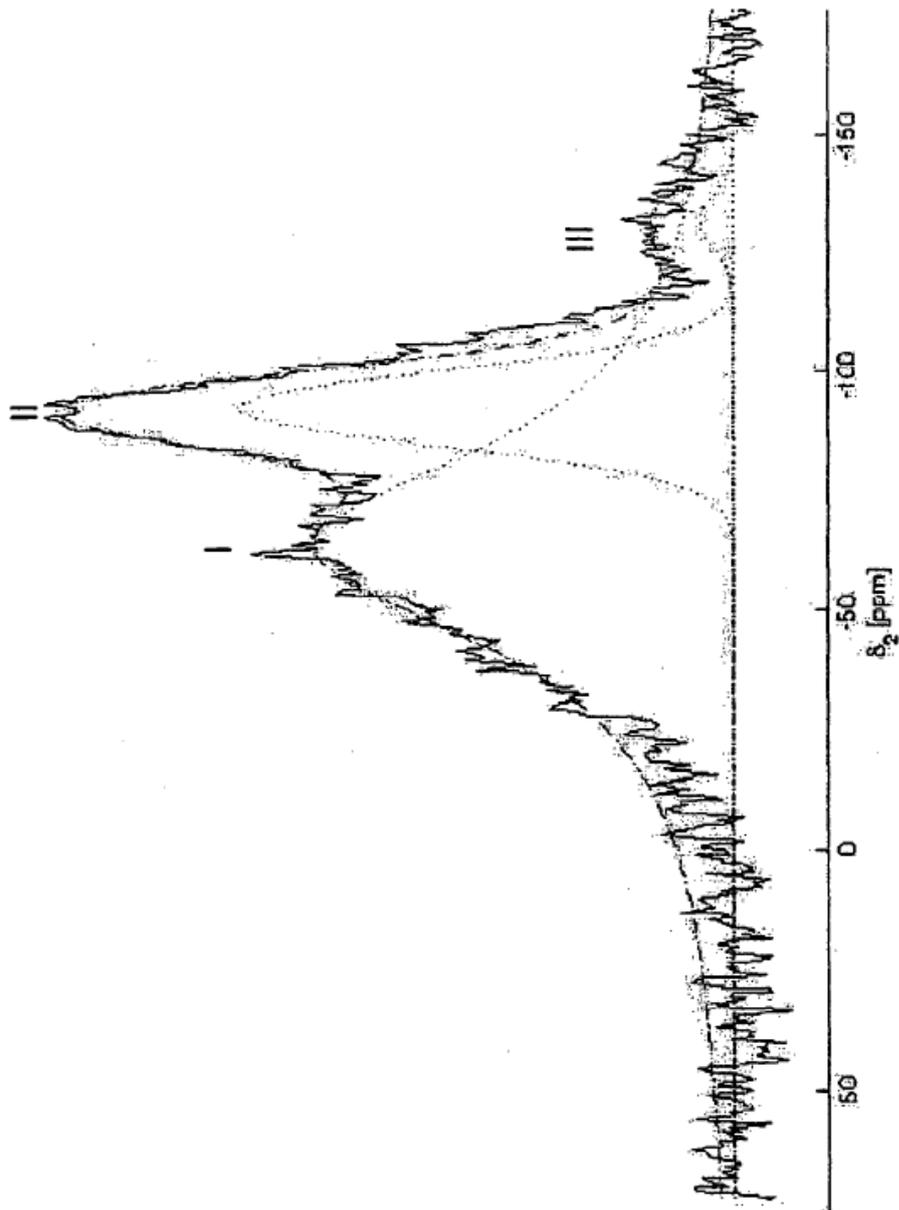


FIG 3

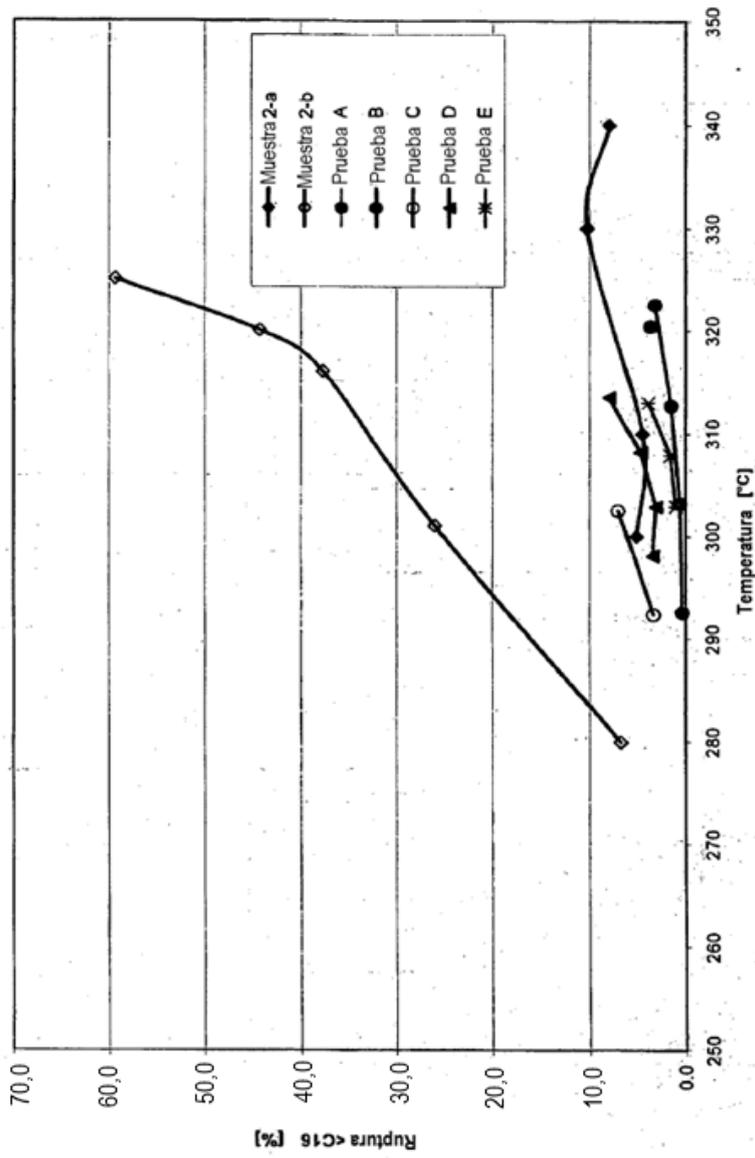


FIG. 4

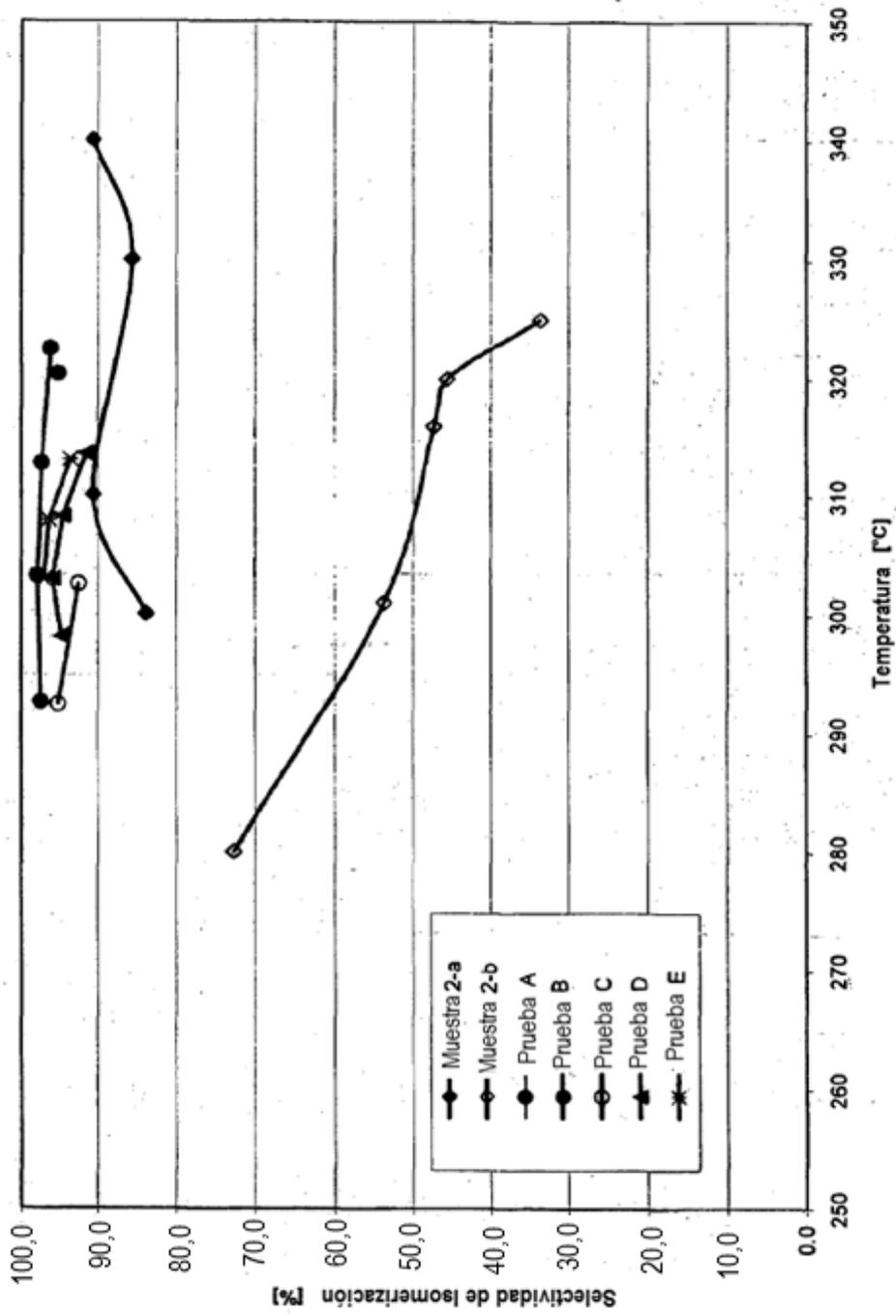


FIG. 5

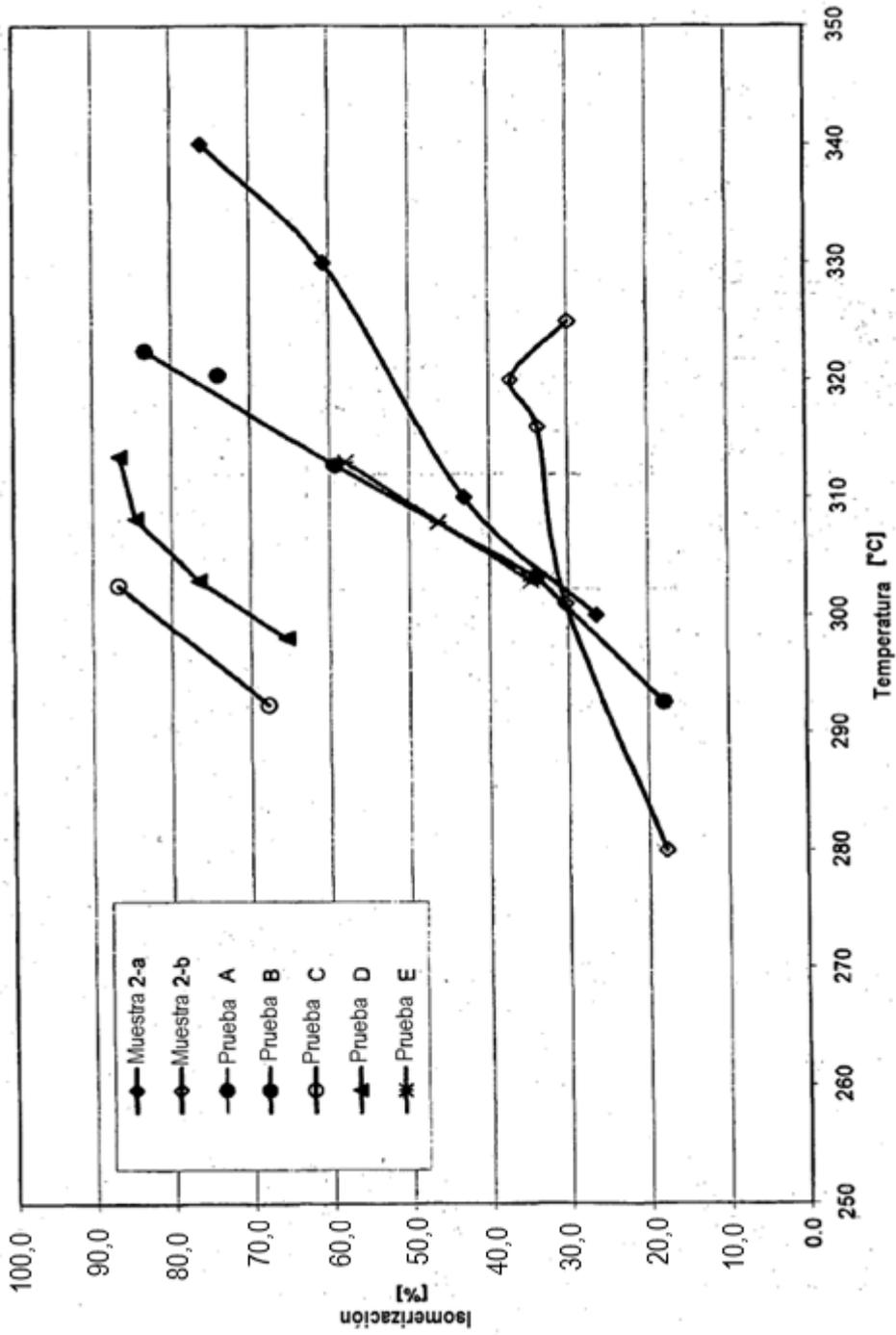


FIG. 6

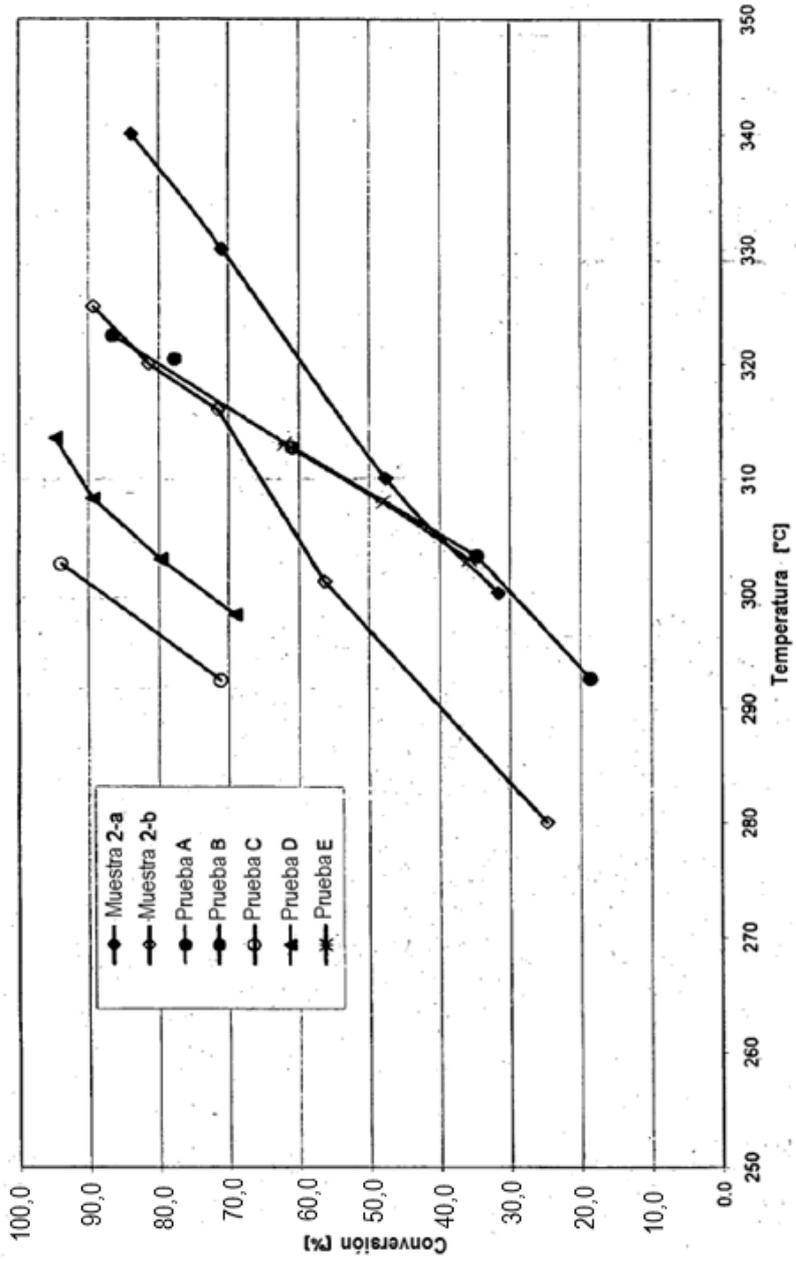


FIG. 7

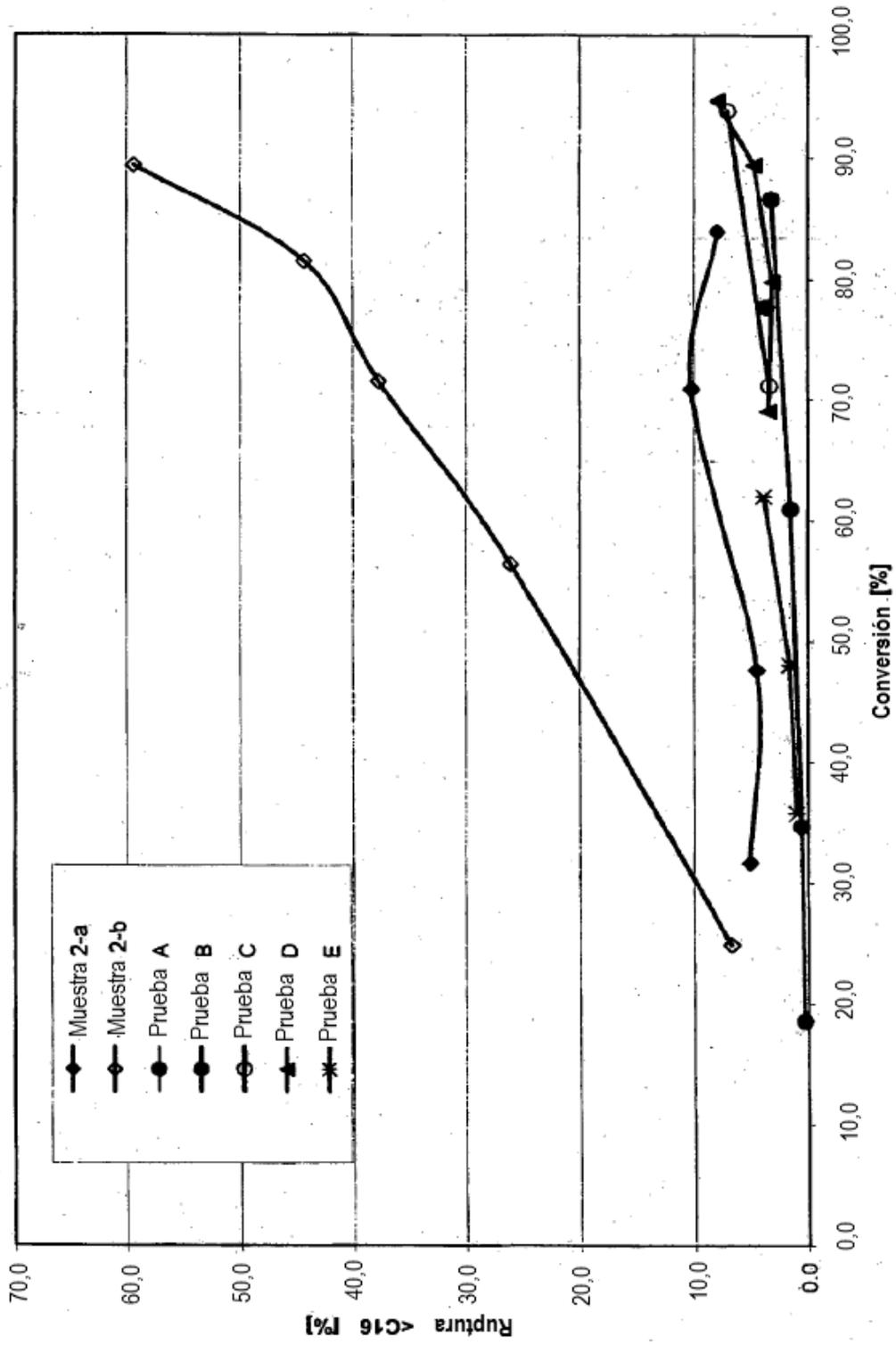
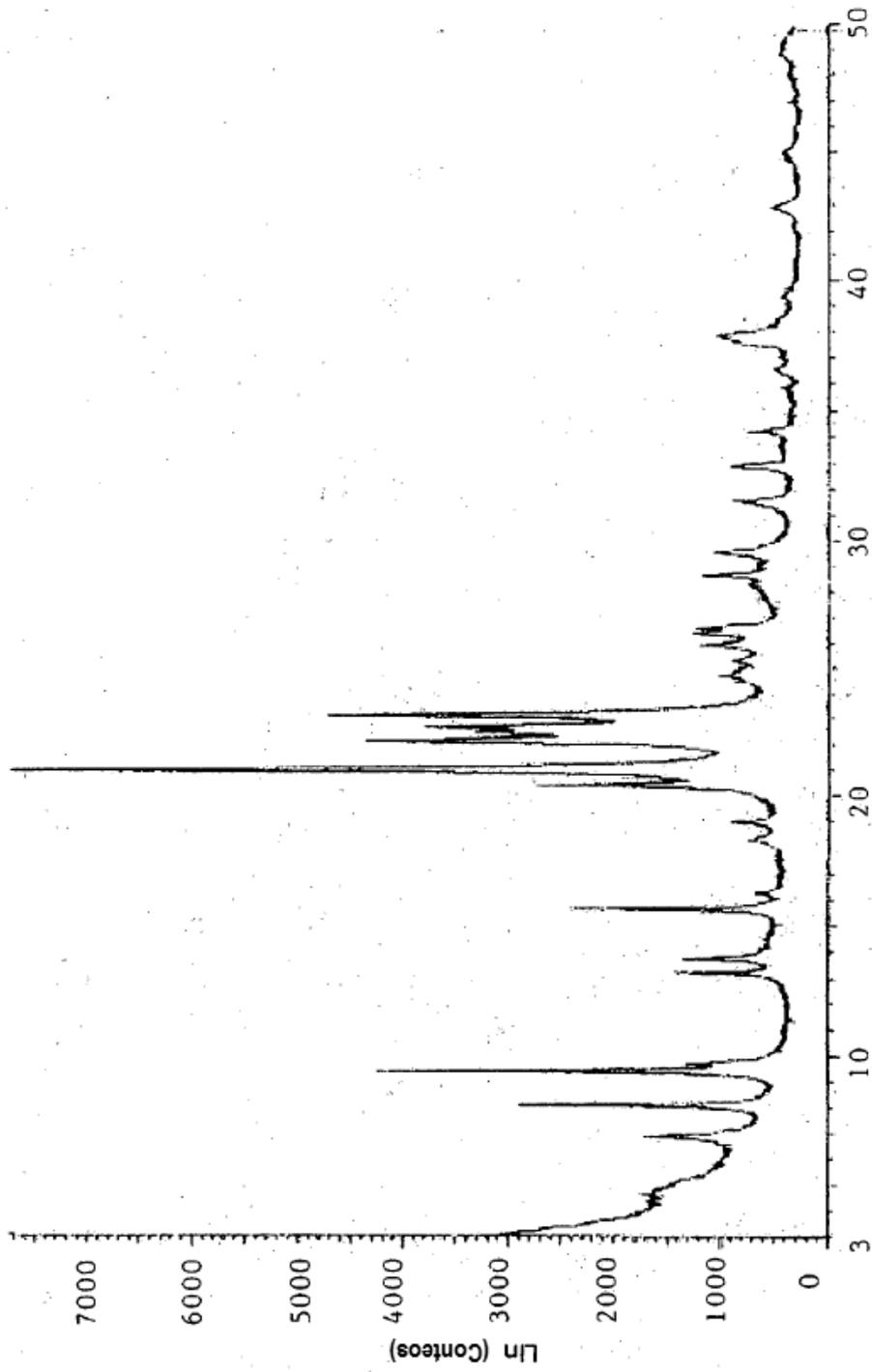


FIG. 8



Escala 2-Theta

FIG. 9

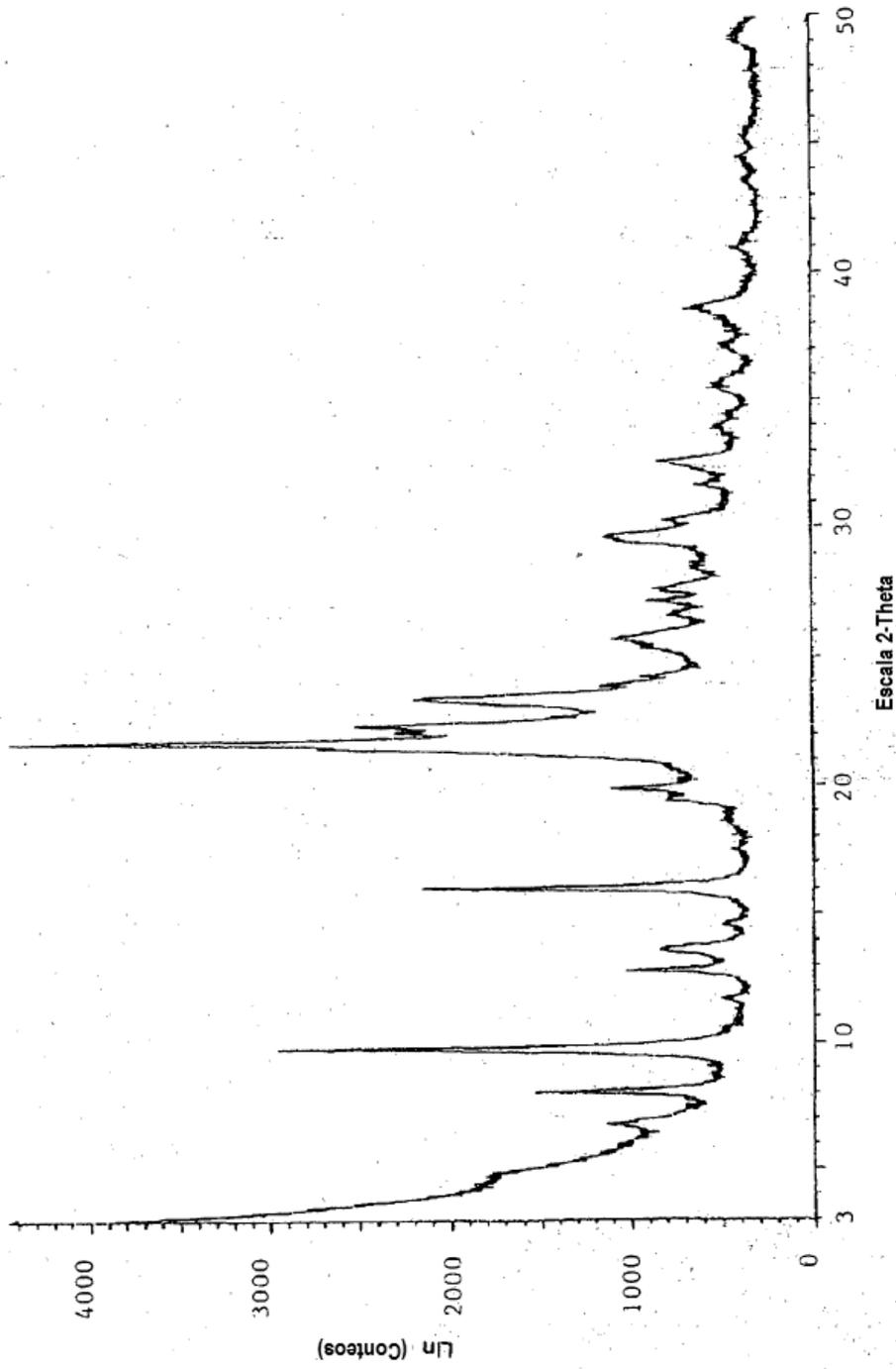


FIG. 10