



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 181**

51 Int. Cl.:  
**C01B 39/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01401027 .6**  
96 Fecha de presentación : **23.04.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1151963**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.11.2001**

54 Título: **Zeolita de tipo estructural EUO de baja razón SI/AL y su utilización como catalizador de isomerización de las fracciones C8 aromáticas.**

30 Prioridad: **05.05.2000 FR 00 05797**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.10.2011**

73 Titular/es: **Institut Français du Petrole  
1 & 4 avenue Bois Préau  
92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR**

72 Inventor/es: **Rouleau, Loic;  
Kolenda, Frédéric;  
Merlen, Elisabeth y  
Alario, Fabio**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 366 181 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

Zeolita de tipo estructural EUO de baja razón Si/Al y su utilización como catalizador de isomerización de las fracciones C8 aromáticas

Campo técnico

La presente invención se relaciona con una nueva zeolita de tipo estructural EUO que presenta una composición química de su estructura cristalina y una proporción de nitrógeno específicas. La invención se relaciona igualmente con la utilización de la zeolita como catalizador en los principales procedimientos de transformación de hidrocarburos que utilizan el refinado del petróleo y la petroquímica. Se utiliza, en particular, en los procedimientos de isomerización de los compuestos aromáticos de 8 átomos de carbono, también llamados «fracciones C8 aromáticas».

Técnica anterior

La isomerización en xilenos del etilbenceno o de una mezcla de xilenos y de etilbenceno necesita la presencia de una función ácida y de un metal del grupo VIII. El objetivo principal de la isomerización de las fracciones C8 aromáticas es producir paraxileno, que es el isómero más buscado por su aplicación especialmente en la industria textil. La reacción de isomerización de las C8 aromáticas da lugar a reacciones parásitas, que resultan de la apertura de anillos nafténicos seguida o no de craqueo o también de reacciones de dismutación y/o de transalquilación de los aromáticos C8, que generan compuestos aromáticos no deseados.

Se describieron ya catalizadores para la isomerización de los compuestos aromáticos de 8 átomos de carbono. Las patentes US-A-4.723.051 y US-A-4.665.258 describen, por ejemplo, formulaciones optimizadas a base de zeolitas mordenitas y de un metal del grupo VIII, pero dan lugar a catalizadores con los cuales las reacciones parásitas no son despreciables. Estos catalizadores carecen de selectividad en paraxileno en beneficio de las reacciones parásitas antes citadas, que constituyen pérdidas netas para la reacción de isomerización buscada.

Otros trabajos mostraron que las zeolitas de tipo estructural EUO presentan rendimientos catalíticos mejorados, especialmente en términos de actividad, cuando se utilizan dichas zeolitas como catalizador en las reacciones de isomerización de las fracciones C8 aromáticas. En particular, la solicitud de patente europea EP-A-0.923.987 de la solicitante se relaciona con catalizadores preparados con una zeolita de tipo estructural EUO que presentan una buena dispersión y una buena resistencia mecánica del metal del grupo VIII y que dan buenas selectividades.

Las zeolitas de tipo estructural EUO están descritas en la técnica anterior (W.M. Meier y D.H. Olson, «Atlas of Zeolites Structure Types», 4ª Edición, 1996) y presentan una red microporosa monodimensional, cuyo diámetro de poros es de  $4,1 \times 5,7 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 1 \text{ Angstrom} = 1.10^{-10} \text{ m}$ ). N.A. Briscoe *et al.* enseñaron que estos canales monodimensionales poseen bolsillos laterales de  $8,1 \text{ \AA}$  de profundidad y de  $6,8 \times 5,8 \text{ \AA}$  de diámetro (Zeolites, 8, 74, 1988)

Las zeolitas de tipo estructural EUO incluyen la zeolita EU-1, la zeolita TPZ-3 y la zeolita ZSM-50 y tienen generalmente la fórmula siguiente en forma anhidra:  $0-100 \text{ XO}_2 \cdot 0-10 \text{ T}_2\text{O}_3 \cdot 0-20 \text{ R}_{2/n}\text{O}$ , donde R representa un catión de valencia n, X representa silicio y/o germanio y T representa al menos un elemento seleccionado entre el aluminio, el hierro, el galio, el boro, el titanio, el vanadio, el zirconio, el molibdeno, el arsénico, el antimonio, el cromo y el manganeso.

En general, los métodos de preparación de zeolitas de tipo estructural EUO comprenden la mezcla en medio acuoso de una fuente de un elemento X, de una fuente de un elemento T, de una fuente de un metal alcalino y de un compuesto orgánico nitrogenado que desempeña el papel de estructurante.

La zeolita EU-1, descrita en la solicitud de patente europea EP-A-0.042.226, es preparada utilizando como estructurante o bien el derivado alquilado de un polimetilen- $\alpha$ - $\omega$ -diamonio, o bien un producto de degradación de dicho derivado, o bien también precursores de dicho derivado, encontrándose el estructurante tras la síntesis en la porosidad intracristalina de dicha zeolita (A. Moini *et al.*, Zeolites, 14, 1994). Esta zeolita EU-1 presenta preferiblemente una razón X/T comprendida entre 5 y 75.

La zeolita TPZ-3, descrita en la solicitud de patente europea EP-A-0.051.318, es preparada utilizando la misma familia de estructurante que la empleada para sintetizar la zeolita EU-1. Se describe especialmente la utilización del compuesto 1,6-N,N,N',N',N'-hexametilhexametildiamonio. Esta zeolita TPZ-3 presenta preferiblemente una razón X/T comprendida entre 10 y 125.

Los procedimientos de síntesis que utilizan un derivado alquilado de un polimetilen- $\alpha$ - $\omega$ -diamonio como compuesto orgánico nitrogenado dan lugar a la obtención de zeolitas, tras la síntesis, que presentan generalmente una razón N/Si superior a 0,07.

La zeolita ZSM-50, descrita en los documentos EP 0.159.845 y US-A-4.640.829, es preparada utilizando como estructurante el derivado dibencildimetilamonio (DBDMA), el cual está contenido en la porosidad intracristalina de dicha zeolita (A. Thangaraj et al., Zeolites, 11, 1991). Esta zeolita presenta una razón X/T superior a 50.

5 Las zeolitas de tipo estructural EUO difieren esencialmente por la naturaleza del estructurante orgánico nitrogenado presente en el sólido, tras la síntesis, y por lo tanto por su razón N/T respectiva.

10 Así, una zeolita EUO obtenida con el derivado DBDMA se distingue esencialmente, tras la síntesis, de las zeolitas EUO sintetizadas con los compuestos de polimetilen- $\alpha$ - $\omega$ -diamonio por la naturaleza del catión presente en la porosidad intracristalina. Se conoce además en la literatura que la estructura de una zeolita EUO obtenida con el DBDMA difiere de la de una zeolita EUO obtenida con los compuestos de polimetilen- $\alpha$ - $\omega$ -diamonio por la disposición de los átomos de aluminio en el seno de la red cristalina (W. Souverijns et al., Microporous Materials, 4, 123-130, 1995).

15 Mientras que la familia de los estructurantes utilizados para sintetizar las zeolitas EU-1 y TPZ-3 parece favorecer la obtención de zeolitas de baja razón Si/Al, estructurantes tales como el DBDMA favorecen la obtención de zeolitas de alta razón Si/Al. Así, la patente US-A-4.640.829 describe un método de preparación de una zeolita que tiene una razón Si/Al superior a 125 y enseña que el DBDMA es particularmente eficaz para favorecer la nucleación y el crecimiento de cristales de zeolitas ZSM-50 con una razón Si/Al elevada. Se dice además que, a una razón Si/Al inferior a 125, el producto obtenido no contiene mayoritariamente la zeolita ZSM-50. Asimismo, Rao et al. (Zeolites, 9, 483-490, 1989) describieron la síntesis de una zeolita de tipo estructural EUO con ayuda de una mezcla de bencildimetilamina y de cloruro de bencilo, precursores del cloruro de dibencildimetilamonio, presentando la zeolita obtenida un índice de cristalinidad tanto mejor cuanto más elevada es la razón Si/Al. Rao enseña, por otra parte, que, para numerosas aplicaciones catalíticas, es preferible utilizar zeolitas con una razón Si/Al elevada.

25 Resumen de la invención

La presente invención se base en el descubrimiento de una nueva zeolita de tipo estructural EUO que tiene al menos un elemento X seleccionado entre el silicio y el germanio y al menos un elemento T seleccionado entre el aluminio, el hierro, el galio, el boro, el titanio, el vanadio, el zirconio, el molibdeno, el arsénico, el antimonio, el cromo y el manganeso. La zeolita de la invención se caracteriza por presentar una razón X/T comprendida entre 5 y 50, preferentemente comprendida entre 6 y 35, más preferiblemente comprendida entre 7 y 30 y aún más preferiblemente comprendida entre 7 y 26, y por presentar una razón N/X comprendida entre 0,010 y 0,065. La zeolita según la invención es una nueva zeolita de tipo estructural EUO. Se diferencia de las zeolitas EU-1 y TPZ-3 por presentar tras la síntesis una razón N/X más baja y se diferencia de la zeolita ZSM-50 por su baja razón X/T. La invención se relaciona igualmente con la utilización de dicha zeolita como elemento de un catalizador utilizado en los procedimientos de transformación de hidrocarburos y especialmente en los procedimientos de isomerización de los C8 aromáticos.

Interés de la invención

40 La zeolita de tipo estructural EUO según la invención, que presenta bajas razones X/T y N/X y que se utiliza ulteriormente como catalizador en asociación con al menos un ligante y al menos un metal seleccionado entre los elementos del grupo VIII, estando dicho metal depositado preferentemente sobre el ligante, presenta rendimientos catalíticos mejorados en transformación de hidrocarburos en términos de actividad, como por ejemplo en isomerización de las fracciones C8 aromáticas, es decir, de mezclas constituidas por xilenos y eventualmente por etilbenceno. En particular, se descubrió sorprendentemente que una zeolita de tipo estructural EUO que presenta una razón N/X inferior a 0,065 y una razón X/T inferior a 50 da lugar a un catalizador más activo y más selectivo que los que son a base de zeolitas EUO que presentan una razón N/X inferior a 0,065 y una razón Si/Al superior a 50, permitiendo una mejor actividad y una mejor selectividad aumentar muy sensiblemente los rendimientos en aromáticos buscados. Un catalizador a base de la zeolita EUO según la invención permite, además, limitar las pérdidas netas constituidas por los productos secundarios formados en las reacciones parásitas.

Descripción de la invención

55 La presente invención se relaciona con una zeolita de tipo estructural EUO que tiene al menos un elemento X seleccionado entre el silicio y el germanio y al menos un elemento T seleccionado entre el aluminio, el hierro, el galio, el boro, el titanio, el vanadio, el zirconio, el molibdeno, el arsénico, el antimonio, el cromo y el manganeso, caracterizándose dicha zeolita por presentar una razón X/T comprendida entre 5 y 50 y una razón N/X comprendida entre 0,010 y 0,065.

60 La estructura de la zeolita EUO según la invención es identificada por difracción de rayos X. Su cristalinidad es calculada a partir del diagrama de difracción por comparación con una zeolita EUO de referencia. La cristalinidad corresponde a la razón de la superficie de los picos de los sólidos analizados con respecto a la superficie de los picos de la zeolita EUO de referencia, en el dominio de ángulo de difracción  $2\theta = 8$  a  $40^\circ$ . La zeolita según la presente invención presenta un diagrama de difracción que guarda conformidad con el de las zeolitas de tipo estructural

EUO y presenta una cristalinidad superior al 80%, preferentemente superior al 85% y aún más preferiblemente superior al 90%.

5 La composición química de la zeolita EUO según la invención es determinada por las técnicas típicas de análisis elementales. En particular, se determinan los contenidos en elementos X y T, especialmente en silicio y en aluminio, por fluorescencia de rayos X. La razón X/T, en particular la razón Si/Al, de la zeolita de tipo estructural EUO de la invención está comprendida entre 5 y 50, preferentemente entre 6 y 35, más preferiblemente entre 7 y 30 y aún más preferiblemente entre 7 y 26.

10 Se determina el contenido en nitrógeno por detección catarométrica tras una combustión y una reducción. La razón N/X, en particular la razón N/Si, de la zeolita de tipo estructural EUO de la invención está comprendida entre 0,010 y 0,065, preferentemente entre 0,015 y 0,055 y aún más preferiblemente entre 0,020 y 0,045.

15 Se identifica el catión orgánico que desempeña el papel de estructurante y que está presente en la porosidad intracristalina de la zeolita por espectroscopia de resonancia magnética nuclear del carbono 13 en el ángulo mágico bajo polarización cruzada.

20 La zeolita EUO según la invención es obtenida, por ejemplo, según un modo de síntesis consistente en la mezcla en medio acuoso de al menos una fuente de al menos un elemento X seleccionado entre el silicio y el germanio, de al menos una fuente de al menos un elemento T seleccionado entre el aluminio, el hierro, el galio, el boro, el titanio, el vanadio, el zirconio, el molibdeno, el arsénico, el antimonio, el cromo y el manganeso, de al menos un compuesto orgánico nitrogenado Q o precursores correspondientes a dicho compuesto orgánico Q y de gérmenes de al menos un material zeolítico S del mismo tipo estructural que la zeolita EUO de la invención. Se mantiene la reacción de la mezcla hasta la cristalización de la zeolita. Conviene todo compuesto orgánico nitrogenado Q que dé lugar a una zeolita bruta de síntesis que presente una razón N/X comprendida entre 0,010 y 0,065, preferentemente entre 0,015 y 0,055 y aún más preferiblemente entre 0,020 y 0,045. Ventajosamente, el compuesto orgánico es el derivado dibencildimetilamonio o sus precursores. El espectro RMN <sup>13</sup>C del compuesto orgánico presente en la porosidad intracristalina de la zeolita de tipo estructural EUO de la invención corresponde, en este caso, al del derivado dibencildimetilamonio.

30 El estructurante orgánico Q puede ser una sal de dibencildimetilamonio, tal como, por ejemplo, el haluro, el hidróxido, el sulfato, el silicato o el aluminato.

35 También se pueden obtener las sales de dibencildimetilamonio a partir de precursores. Son precursores particularmente apropiados la bencildimetilamina y el haluro de bencilo o el alcohol bencílico. Se pueden utilizar tal cual *in situ* o se pueden precalentar conjuntamente en el recipiente de reacción preferentemente en solución antes de la adición de los otros reactivos necesarios para la síntesis de la zeolita de tipo estructural EUO.

40 Los materiales zeolíticos que desempeñan el papel de gérmenes son, al menos en parte y preferiblemente en su totalidad, del mismo tipo estructural que el de la zeolita EUO de la invención. Ventajosamente, los gérmenes zeolíticos de tipo estructural EUO presentan una razón X/T comprendida entre 5 y 100, donde X y T se definen como antes. Muy preferiblemente, la zeolita de la invención es preparada con ayuda de gérmenes zeolíticos que incluyen los mismos elementos X y T.

45 Preferiblemente, la razón X/T de dichos gérmenes está comprendida entre 5 y 50. Más preferiblemente, está comprendida entre 6 y 35 y aún más preferiblemente, está comprendida entre 7 y 30. Muy preferiblemente, los gérmenes tienen la misma composición cristalina que la de la zeolita EUO que se ha de preparar, es decir, que presentan la misma razón Si/Al que la de la zeolita que se prepara.

50 Los materiales zeolíticos que desempeñan el papel de gérmenes pueden ser introducidos durante la síntesis de la zeolita que se quiere sintetizar en varias formas. Así, los gérmenes pueden ser introducidos tras haber sufrido al menos una etapa seleccionada entre las etapas siguientes: lavado, secado, calcinación e intercambio iónico. Los gérmenes pueden ser igualmente introducidos en la forma bruta de síntesis.

55 Los materiales zeolíticos que desempeñan el papel de gérmenes pueden ser introducidos en no importa qué momento de la preparación de la zeolita que se quiere sintetizar. Los gérmenes pueden ser introducidos al mismo tiempo que las fuentes de los elementos X y T o que el estructurante orgánico Q, o los gérmenes pueden ser introducidos primeramente en la mezcla acuosa, o también los gérmenes pueden ser introducidos tras la introducción de las fuentes de los elementos X y T y del estructurante. Preferentemente, los gérmenes son introducidos tras homogeneización al menos en parte de la mezcla acuosa que contiene las fuentes de los elementos X y T y el estructurante.

60 Al poder tener el tamaño de las partículas de gérmenes zeolíticos una influencia sobre el proceso de síntesis, conviene seleccionar gérmenes que presenten un tamaño de partículas tal que las condiciones de síntesis sean óptimas. Se entiende por partícula de gérmenes zeolíticos, o bien un cristal de zeolita, o bien un agregado de cristales

de zeolita, donde un agregado es un conjunto formado por al menos dos cristales de zeolita que tienen al menos un punto de contacto entre sí. Así, al menos la mayor parte (o sea, al menos el 90% en volumen) de las partículas de gérmenes introducidas durante la preparación de la zeolita EUO tienen un tamaño comprendido entre 0,001 y 500  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 0,005 y 250  $\mu\text{m}$  y aún más preferiblemente entre 0,005 y 200  $\mu\text{m}$ .

En una realización particular, independiente o no de la realización anterior, es ventajoso añadir al medio de reacción al menos una sal de metal alcalino P. Se pueden citar, por ejemplo, radicales ácidos fuertes, tales como bromuro, cloruro, yoduro, sulfato, fosfato o nitrato, o radicales ácidos débiles, tales como los radicales ácidos orgánicos, por ejemplo citrato o acetato. Esta sal puede acelerar la cristalización de la zeolita de tipo estructural EUO a partir de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción utilizada en la síntesis de la zeolita de tipo estructural EUO de la invención tiene generalmente la composición siguiente, expresada en forma de óxido:

$\text{XO}_2/\text{T}_2\text{O}_3$ (mol/mol)	10-100
$\text{OH}^-/\text{XO}_2$ (mol/mol)	0,002 a 2,0
$\text{Q}/\text{XO}_2$ (mol/mol)	0,002 a 2,0
$\text{Q}/(\text{M}^+ + \text{Q})$ (mol/mol)	0,1 a 1,0
$\text{H}_2\text{O}/\text{XO}_2$ (mol/mol)	1 a 500
$\text{P}/\text{XO}_2$ (mol/mol)	0 a 5
$\text{S}/\text{XO}_2$ (g/g)	0,0001 a 0,1

preferiblemente, la mezcla de reacción tiene la composición siguiente, expresada en forma de óxidos:

$\text{XO}_2/\text{T}_2\text{O}_3$ (mol/mol)	12-70
$\text{OH}^-/\text{XO}_2$ (mol/mol)	0,005 a 1,5
$\text{Q}/\text{XO}_2$ (mol/mol)	0,005 a 1,5
$\text{Q}/(\text{M}^+ + \text{Q})$ (mol/mol)	0,1 a 1,0
$\text{H}_2\text{O}/\text{XO}_2$ (mol/mol)	3 a 250
$\text{P}/\text{XO}_2$ (mol/mol)	0 a 1
$\text{S}/\text{XO}_2$ (g/g)	0,0005 a 0,07

y, aún más preferiblemente, la mezcla de reacción tiene la composición siguiente, expresada en forma de óxidos:

$\text{XO}_2/\text{T}_2\text{O}_3$ (mol/mol)	15-60
$\text{OH}^-/\text{XO}_2$ (mol/mol)	0,01 a 1
$\text{Q}/\text{XO}_2$ (mol/mol)	0,01 a 1
$\text{Q}/(\text{M}^+ + \text{Q})$ (mol/mol)	0,1 a 1,0
$\text{H}_2\text{O}/\text{XO}_2$ (mol/mol)	5 a 100
$\text{P}/\text{XO}_2$ (mol/mol)	0 a 0,25
$\text{S}/\text{XO}_2$ (g/g)	0,001 a 0,04

donde

X es silicio y/o germanio;

T es al menos un elemento seleccionado entre el aluminio, el hierro, el galio, el boro, el titanio, el vanadio, el zirconio, el molibdeno, el arsénico, el antimonio, el cromo y el manganeso;

$\text{M}^+$  representa un metal alcalino;

Q representa el estructurante orgánico o los precursores de dicho estructurante;

S representa los gérmenes de zeolita presentes en forma bruta, seca, calcinada o intercambiada, y

P representa la sal de metal alcalino.

M y/o Q pueden estar presentes en forma de hidróxidos o de sales de ácidos inorgánicos u orgánicos, a condición de que se satisfaga el criterio  $\text{OH}^-/\text{XO}_2$ .

El metal alcalino ( $\text{M}^+$ ) preferido es el sodio. El elemento preferido X es el silicio. El elemento T preferido es el aluminio.

La fuente de silicio puede ser una cualquiera de aquéllas cuya utilización es habitualmente contemplada para la síntesis de las zeolitas, por ejemplo la sílice sólida en polvo, el ácido silícico, la sílice coloidal o la sílice en solución.

Entre las sílices en polvo utilizables, conviene citar las sílices precipitadas, especialmente las obtenidas por precipitación a partir de una solución de un silicato de metal alcalino, como las «Zeosil» o las «Tixosil», producidas por Rhodia, las sílices pirogenizadas, tales como las «Aerosil», producidas por Degussa, y las «Cabosil», producidas por Cabot, y los geles de sílice. Se pueden utilizar sílices coloidales de diversas granulometrías, como las vendidas bajo las marcas registradas «LUDOX» de Dupont y «SYTON» de Monsanto. Las sílices disueltas utilizables son espe-

cialmente los vidrios solubles o silicatos comercializados que contienen: de 0,5 a 6,0 y especialmente de 2,0 a 4,0 moles de  $\text{SiO}_2$  por mol de óxido de metal alcalino, y los silicatos obtenidos por disolución de sílice en un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de amonio cuaternario o una mezcla de éstos.

5 La fuente de aluminio es más ventajosamente el aluminato de sodio, pero puede ser también el aluminio, una sal de aluminio, por ejemplo el cloruro, el nitrato o el sulfato, un alcoholato de aluminio o la propia alúmina, que se encuentra preferentemente en una forma hidratada o hidratable, como la alúmina coloidal, la pseudoboehmita, la boehmita o la alúmina gamma, o los trihidratos.

10 Se pueden utilizar mezclas de las fuentes antes citadas. También se pueden utilizar fuentes combinadas de silicio y de aluminio, tales como las sílice-alúminas amorfas o ciertas arcillas.

15 La mezcla de reacción reacciona habitualmente bajo la presión autógena, eventualmente con aporte de un gas, por ejemplo de nitrógeno, a una temperatura comprendida entre 85 y 250°C, hasta que se forman cristales de la zeolita, lo que puede durar de 1 minuto a varios meses según la composición de los reactivos, el modo de calentamiento y de mezcla, la temperatura de trabajo y la agitación. La agitación es facultativa, pero preferible, ya que reduce el tiempo de reacción.

20 Al término de la reacción, se recoge la fase sólida sobre un filtro y se lava. En esa etapa, se denomina a la zeolita EUO según la invención bruta de síntesis y contiene en su porosidad intracristalina el estructurante orgánico nitrogenado, preferentemente el catión DBDMA. Está entonces lista para las operaciones siguientes, como el secado, la calcinación y el intercambio de iones. La zeolita de la invención, tras haber sido sometida a una calcinación, se libera del estructurante orgánico nitrogenado, pero su razón X/T permanece inalterada. Ni que decir tiene que, en forma calcinada, la zeolita de la invención no contiene ya nitrógeno.

25 Así, con el fin de obtener la forma de hidrógeno de la zeolita de tipo estructural EUO, se puede efectuar un intercambio de iones con un ácido, especialmente un ácido mineral fuerte, como el ácido clorhídrico, sulfúrico o nítrico, o con un compuesto tal como el cloruro, el sulfato o el nitrato de amonio. El intercambio de iones puede ser efectuado por dilución en una o más veces con la solución de intercambio de iones. La zeolita puede ser calcinada antes o después del intercambio de iones, o entre dos etapas de intercambio de iones, preferentemente antes del intercambio de iones, con el fin de eliminar toda sustancia orgánica incluida, en la medida en que el intercambio de iones se vea facilitado.

35 Como regla general, el o los cationes de la zeolita de tipo estructural EUO pueden ser reemplazados por uno o más cationes cualesquiera de metales, y en particular los de los grupos IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB (incluidas las tierras raras) y VIII (incluidos los metales nobles), así como por el plomo, el estaño y el bismuto (tabla periódica en "Handbook of Physics and Chemistry", 76ª edición). Se realiza el intercambio por medio de sales hidrosolubles cualesquiera que contengan el catión apropiado.

40 La presente invención se relaciona igualmente con la utilización de la zeolita de la presente invención como sólido ácido para la catálisis en los ámbitos del refinado y de la petroquímica. Por sólido ácido, se entiende que la zeolita está en forma de hidrógeno, es decir, que la zeolita bruta de síntesis ha sido calcinada e intercambiada.

45 La zeolita de la invención puede también ser utilizada como adsorbente para el control de la polución y como criba molecular para la separación. Ventajosamente, se utiliza como gérmenes para la síntesis de zeolitas de todo tipo estructural. Cuando se utiliza como gérmenes, puede encontrarse tanto en su forma bruta de síntesis como en su forma calcinada o como en su forma intercambiada.

50 Por ejemplo, cuando se utiliza la zeolita EUO de la invención como catalizador, está en forma calcinada, es decir, libre del estructurante nitrogenado, y puede asociarse a una matriz inorgánica, que puede ser inerte o catalíticamente activa, y a una fase metálica. La matriz inorgánica puede estar presente simplemente como ligante para mantener juntas las pequeñas partículas de la zeolita bajo las diferentes formas conocidas de los catalizadores (extrusionados, pastillas, perlas, polvos), o bien puede ser añadida como diluyente para imponer el grado de conversión en un procedimiento que de otro modo progresaría a una velocidad demasiado rápida que daría lugar a un bloqueo del catalizador como consecuencia de una formación exagerada de coque. Son matrices inorgánicas típicas especialmente materias de soporte para los catalizadores, como la sílice, las diferentes formas de alúmina, la magnesia, la zircona, los óxidos de titanio o de boro, los fosfatos de aluminio, de titanio o de zirconio, las arcillas caolínicas, las bentonitas, las montmorillonitas, la sepiolita, la attapulgita, la tierra de batán y las materias porosas sintéticas, como  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-BeO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  o cualquier combinación de estos compuestos.

60 La zeolita de tipo estructural EUO de la invención puede también asociarse a al menos otra zeolita y desempeñar el papel de fase activa principal o de aditivo.

La matriz inorgánica puede ser una mezcla de diferentes compuestos, en particular de una fase inerte y de una fase

activa.

La fase metálica es introducida sobre la zeolita sola, la matriz inorgánica sola o el conjunto matriz inorgánica-zeolita por intercambio de iones o impregnación con cationes u óxidos seleccionados entre los cationes u óxidos de los elementos siguientes: Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir y cualquier otro elemento de la clasificación periódica de los elementos.

Las composiciones catalíticas que llevan la zeolita de tipo estructural EUO de la invención, en su forma calcinada, encuentran ventajosamente su aplicación en las reacciones de isomerización, de transalquilación y de dismutación, de alquilación y de desalquilación, de hidratación y de deshidratación, de oligomerización y de polimerización, de ciclación, de aromatización, de craqueo y de hidrocraqueo, de refinadura, de hidrogenación y de deshidrogenación, de oxidación, de halogenación, de síntesis de aminas, de hidrodesulfuración y de hidrodesnitrificación o de eliminación catalítica de los óxidos de nitrógeno, cuyas reacciones comprenden hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados, hidrocarburos aromáticos, compuestos orgánicos oxigenados y compuestos orgánicos que contienen nitrógeno y/o azufre, así como compuestos orgánicos que contienen otros grupos funcionales.

Cuando dicha zeolita EUO es utilizada como sólido ácido en reacciones catalíticas, el catalizador contiene:

- al menos una zeolita de tipo estructural EUO de la invención, en su forma calcinada, que presenta una razón X/T comprendida entre 5 y 50, preferentemente comprendida entre 6 y 35, más preferiblemente comprendida entre 7 y 30 y aún más preferiblemente comprendida entre 7 y 26;
- al menos un metal del grupo VIII, seleccionado preferentemente dentro del grupo constituido por el paladio y el platino y aún más preferiblemente el platino;
- al menos un ligante, preferentemente la alúmina;
- eventualmente al menos un elemento perteneciente al grupo formado por los elementos de los grupos IB, IIB, IIIA, IVA, VIB y VIIB, preferentemente seleccionado dentro del grupo formado por el estaño y el indio;
- eventualmente azufre.

De un modo más preciso, el catalizador comprende generalmente con respecto al peso de catalizador:

- de un 1 a un 90%, límites incluidos, preferentemente de un 3 a un 75%, límites incluidos, y aún más preferentemente de un 4 a un 60%, límites incluidos, en peso de al menos una zeolita de tipo estructural EUO de la presente invención, en su forma calcinada, que incluye al menos un elemento X seleccionado entre el germanio y el silicio y al menos un elemento T seleccionado dentro del grupo formado por el aluminio, el hierro, el galio, el boro, el titanio, el vanadio, el zirconio, el molibdeno, el arsénico, el antimonio, el cromo y el manganeso, preferentemente el aluminio y el boro, cuya razón atómica X/T está comprendida entre 5 y 50, preferentemente entre 6 y 35, más preferentemente entre 7 y 30 y aún más preferentemente entre 7 y 26, presentándose dicha zeolita al menos en parte en forma ácida, es decir, en forma de hidrógeno H;
- de un 0,01 a un 10%, límites incluidos, preferentemente de un 0,01 a un 2%, límites incluidos, y aún más preferentemente de un 0,05 a un 1,0%, límites incluidos, en peso de al menos un metal del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos, preferentemente seleccionado dentro del grupo formado por el platino y el paladio, y aún más preferentemente el platino;
- eventualmente de un 0,01 a un 10%, límites incluidos, preferentemente de un 0,01 a un 2%, límites incluidos, y aún más preferentemente entre un 0,05 y un 1,0%, límites incluidos, en peso de al menos un elemento del grupo formado por los grupos IB, IIB, IIIA, IVA, VIB y VIIB de la clasificación periódica de los elementos, preferentemente seleccionado dentro del grupo formado por el estaño y el indio;
- eventualmente azufre, cuyo contenido es tal que la razón del número de átomos de azufre con respecto al número de átomos de metal del grupo VIII depositados está comprendida entre 0,5 y 2, límites incluidos;
- el complemento hasta el 100% en peso de al menos un ligante, preferentemente de alúmina.

Cualquier método de conformación es conveniente para el presente catalizador. Se podrán utilizar, por ejemplo, la formación de pastillas, la extrusión o la conformación en perlas. La conformación del catalizador según la invención es generalmente tal que el catalizador está preferentemente en forma de extrusionados o de perlas de cara a su utilización.

La zeolita de tipo estructural EUO de la presente invención es tratada mediante al menos una etapa de calcinación y luego sometida a al menos un intercambio iónico en al menos una solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  para obtener una zeolita cuyo contenido en elemento alcalino residual A, por ejemplo el sodio, es más o menos importante.

La zeolita de tipo estructural EUO de la presente invención, en su forma calcinada, comprendida en el catalizador

según la invención está al menos en parte, preferentemente en su práctica totalidad, en forma ácida, es decir, en forma de hidrógeno ( $H^+$ ), siendo el contenido en elemento alcalino, por ejemplo el sodio, preferentemente tal que la razón atómica A/T es inferior a 0,5, preferentemente inferior a 0,1, aún más preferiblemente inferior a 0,02.

5 El ligante (o matriz) comprendido en el catalizador utilizado en la presente invención consiste generalmente en al menos un elemento seleccionado dentro del grupo formado por las arcillas, la magnesia, las alúminas, las sílices, el óxido de titanio, el óxido de boro, la zircona, los fosfatos de aluminio, los fosfatos de titanio, los fosfatos de zirconio y las sílices-alúminas. Preferentemente, el ligante es una alúmina.

10 Los metales pueden ser introducidos, o bien todos del mismo modo, o bien por técnicas diferentes, en cualquier momento de la preparación, antes o después de la conformación y en no importa qué orden. Además, se pueden aplicar tratamientos intermedios, tales como, por ejemplo, una calcinación y/o una reducción, entre los depósitos de los diferentes metales.

15 Se podrá efectuar la preparación del catalizador por cualquier método conocido por el experto en la técnica. Se introduce al menos un elemento del grupo VIII en la zeolita o sobre el ligante, preferentemente sobre el ligante, antes o después de la conformación.

20 Un método preferido consiste en realizar una mezcla de la matriz y de la zeolita, seguida de una conformación. La conformación va generalmente seguida de una calcinación, generalmente a una temperatura comprendida entre 250°C y 600°C, límites incluidos. Se introduce al menos un elemento del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos tras esta calcinación, preferentemente por depósito selectivo sobre el ligante. Dichos elementos se depositan prácticamente en más de un 90%, límites incluidos, totalmente sobre el ligante, como es conocido por el experto en la técnica, por control de los parámetros utilizados en dicho depósito, como por ejemplo la naturaleza del precursor utilizado para efectuar dicho depósito.

25 Se deposita al menos un elemento del grupo VIII preferiblemente sobre la mezcla zeolita EUO-ligante previamente conformada por cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica. Se efectúa tal depósito, por ejemplo, por la técnica de impregnación en seco, de impregnación por exceso o de intercambio iónico. Son convenientes todos los precursores para el depósito de estos elementos. Preferentemente, se realizará un intercambio aniónico con ácido hexacloroplatínico y/o ácido hexacloropaládico en presencia de un agente competidor, por ejemplo el ácido clorhídrico. En este caso, el metal se deposita prácticamente en más de un 90% totalmente sobre el ligante y presenta una buena dispersión y un buen reparto macroscópico a través del grano de catalizador, lo que constituye un método preferido de preparación.

30 Otro método preferido de preparación del catalizador, utilizado en la presente invención, consiste en amasar la zeolita EUO, en su forma calcinada, en un gel húmedo de matriz (obtenido generalmente por mezcla de al menos un ácido y de un polvo de matriz), por ejemplo la alúmina, durante un tiempo necesario para la obtención de una buena homogeneidad de la pasta así obtenida, o sea, por ejemplo, durante una decena de minutos, y en pasar luego la pasta a través de una hilera para formar extrusionados. Después, tras secado, por ejemplo durante varias horas a aproximadamente 120°C en estufa, y tras calcinación, por ejemplo durante dos horas a aproximadamente 500°C, se deposita al menos un elemento, por ejemplo el platino, por ejemplo por intercambio aniónico con ácido hexacloroplatínico en presencia de un agente competidor (por ejemplo el ácido clorhídrico), yendo seguido dicho depósito de una calcinación por ejemplo durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 500°C.

35 Eventualmente, se añade al menos otro elemento seleccionado dentro del grupo formado por los elementos de los grupos IB, IIB, IIIA, IVA, VIB y VIIB. Se pueden añadir los elementos del grupo VIII y de los grupos IB, IIB, IIIA, IVA, VIB y VIIB, ya sea por separado en no importa qué etapa de la preparación de dicho catalizador, ya sea simultáneamente en al menos una etapa unitaria. Cuando se añade al menos un elemento de los grupos IB, IIB, IIIA, IVA, VIB y VIIB por separado, es preferible añadirlo previamente al elemento del grupo VIII. Son convenientes todas las técnicas de depósito conocidas por el experto en la materia y todos los precursores.

40 Se introduce generalmente el platino en la matriz en forma de ácido hexacloroplatínico, pero para cualquier metal noble pueden utilizarse igualmente compuestos amoniacales con, en este caso, depósito del metal noble en la zeolita, o pueden utilizarse compuestos tales como, por ejemplo, el cloroplatinato de amonio, el dicloruro de platino dicarbonilo, el ácido hexahidroxiplatínico, el cloruro de paladio o el nitrato de paladio.

45 En el caso del platino, se pueden citar igualmente, por ejemplo, las sales de platino II tetraminas de fórmula  $Pt(NH_3)_4X_2$ , las sales de platino IV hexaminas de fórmula  $Pt(NH_3)_6X_4$ , las sales de platino IV halogenopentaminas de fórmula  $(PtX(NH_3)_5)X_3$ , las sales de platino IV tetrahalogenodiaminas de fórmula  $PtX_4(NH_3)_2$ , los complejos de platino con las halogenopolicetonas y los compuestos halogenados de fórmula  $H(Pt(acac)_2X)$ , siendo X un halógeno seleccionado dentro del grupo formado por el cloro, el flúor, el bromo y el yodo, y siendo X preferentemente el cloro, y representando acac el grupo  $C_5H_7O_2$  derivado de la acetilacetona.



Se efectúa preferentemente la introducción del metal noble de la familia del platino por impregnación con ayuda de una solución acuosa u orgánica de uno de los compuestos organometálicos antes citados. Entre los solventes orgánicos utilizables, se pueden citar los hidrocarburos parafínicos, nafténicos o aromáticos de 4 a 12 átomos de carbono y los compuestos orgánicos halogenados por ejemplo de 1 a 12 átomos de carbono por molécula. Se pueden citar, por ejemplo el n-heptano, el metilciclohexano, el tolueno y el cloroformo. También se pueden utilizar las mezclas de solventes.

El elemento adicional eventualmente introducido seleccionado dentro del grupo formado por los elementos de los grupos IB, IIB, IIIA, IVA, VIB y VIIB puede ser introducido por medio de compuestos tales como, por ejemplo, los cloruros, los bromuros y los nitratos y los alquiles de elementos de los grupos IB, IIB, IIIA, IVA, VIB y VIIB, o sea, por ejemplo en el caso del estaño y del indio, los alquilestaños y el nitrato y el cloruro de indio.

Este elemento puede igualmente ser introducido en forma de al menos un compuesto orgánico seleccionado dentro del grupo constituido por los complejos de dicho elemento, en particular los complejos policetónicos del metal y los hidrocarbilmetales, tales como los alquil-, los cicloalquil-, los aril- y los alquilaril- metales. En este último caso, la introducción del metal es ventajosamente efectuada mediante una solución del compuesto organometálico de dicho metal en un solvente orgánico. También se pueden emplear compuestos organohalogenados del metal. Como compuestos del metal, se pueden citar, en particular, el tetrabutilestaño en el caso del estaño y el trifenilindio en el caso del indio.

El solvente de impregnación es seleccionado dentro del grupo constituido por los hidrocarburos parafínicos, nafténicos o aromáticos de 4 a 12 átomos de carbono por molécula y los compuestos orgánicos halogenados de 1 a 12 átomos de carbono por molécula. Se pueden citar, por ejemplo, el n-heptano, el metilciclohexano y el cloroformo. Se pueden utilizar también mezclas de los solventes definidos anteriormente.

El metal adicional puede ser eventualmente introducido en cualquier momento de la preparación, preferentemente con anterioridad al depósito de uno o más metales del grupo VIII. Si se introduce este metal antes del metal noble, el compuesto del metal utilizado es generalmente seleccionado dentro del grupo constituido por el haluro, el nitrato, el acetato, el tartrato, el carbonato y el oxalato del metal. Se efectúa entonces ventajosamente la introducción en solución acuosa. Pero puede ser igualmente introducido mediante una solución de un compuesto organometálico del metal, por ejemplo el tetrabutilestaño. En este caso, antes de proceder a la introducción de al menos un metal noble, se procede a una calcinación bajo aire.

La preparación del catalizador comprende generalmente una calcinación, habitualmente a una temperatura comprendida entre aproximadamente 250°C y 600°C, límites incluidos, durante un tiempo de aproximadamente 0,5 a 10 horas, preferentemente precedida de un secado, por ejemplo en la estufa, a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 250°C, preferentemente entre 40 y 200°C. Dicha etapa de secado es preferentemente conducida durante la subida de temperatura necesaria para efectuar dicha calcinación.

En caso de que el catalizador de la presente invención contenga azufre, se introduce el azufre sobre el catalizador conformado, calcinado, que contiene el o los metales citados anteriormente, ya sea *in-situ* antes de la reacción catalítica, ya sea *ex-situ*. La sulfuración eventual interviene tras la reducción. En caso de una sulfuración *in-situ*, la reducción, si el catalizador no ha sido previamente reducido, interviene antes de la sulfuración. En caso de una sulfuración *ex-situ*, se efectúa la reducción y luego la sulfuración. Se efectúa la sulfuración en presencia de hidrógeno utilizando cualquier agente sulfurante bien conocido por el experto en la técnica, tal como, por ejemplo, el sulfuro de dimetilo o el sulfuro de hidrógeno. Por ejemplo, se trata el catalizador con una carga que contiene sulfuro de dimetilo en presencia de hidrógeno, con una concentración tal que la razón atómica azufre/metal sea de 1,5. Se mantiene entonces el catalizador durante aproximadamente 3 horas a aproximadamente 400°C bajo un caudal de hidrógeno antes de la inyección de la carga.

Se utiliza muy ventajosamente el catalizador a base de la zeolita EUO de la invención en las reacciones de isomerización de una fracción C8 aromática que contiene, por ejemplo, o bien una mezcla de xileno(s), o bien etilbenceno, o bien una mezcla de xileno(s) y de etilbenceno. Dicho procedimiento es llevado a cabo generalmente según las condiciones operativas siguientes:

- una temperatura comprendida entre 300°C y 500°C, límites incluidos, preferentemente entre 320°C y 450°C, límites incluidos, y aún más preferiblemente entre 340°C y 430°C, límites incluidos;
- una presión parcial de hidrógeno comprendida entre 0,3 y 1,5 MPa, límites incluidos, preferentemente entre 0,4 y 1,2 MPa, límites incluidos, y aún preferiblemente entre 0,6 y 1,2 MPa, límites incluidos;
- una presión total comprendida entre 0,45 y 1,9 MPa, límites incluidos, preferentemente entre 0,6 y 1,5 MPa, límites incluidos;
- una velocidad espacial de alimentación, expresada en kilogramos de carga introducida por kilogramo de catalizador y por hora, comprendida entre 0,25 y 30 h<sup>-1</sup>, límites incluidos, preferentemente entre 1 y 25 h<sup>-1</sup>, límites incluidos, y aún más preferiblemente entre 2 y 15 h<sup>-1</sup>, límites incluidos.

Se ilustra la invención mediante los ejemplos siguientes.

**EJEMPLO 1 (comparativo):** Síntesis de una zeolita EUO de razón Si/Al igual a 56 y de razón N/Si igual a 0,028 según la técnica anterior.

Se definen las condiciones de síntesis en la tabla 1.

Se prepara la solución A compuesta por silicio y precursores de estructurante diluyendo 3,530 g de bencildimetilamina (Lancaster, 98%) y 3,260 g de cloruro de bencilo (Fluka, 99%) en 42,92 g de agua y añadiendo luego 38,45 g de sol de sílice coloidal (Ludox HS40, Dupont, 40% SiO<sub>2</sub>). Se disuelven entonces 0,610 g de hidróxido de sodio sólido (Prolabo, 99%) y 0,496 g de aluminato de sodio sólido (Prolabo, 46% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 33% Na<sub>2</sub>O) en 5,36 g de agua para formar la solución B. Se añade la solución B a la solución A bajo agitación y se añaden luego 5,36 g de agua. Se mezcla hasta la homogeneización. Se hace reaccionar la mezcla resultante en un autoclave de 125 ml bajo agitación durante 3 días a 180°C bajo presión autógena. Después de enfriar, se filtra el producto y se lava con 100 ml de agua desmineralizada y se seca luego en estufa ventilada a 120°C.

Tabla 1: condiciones de síntesis

Formulación del gel	
SiO <sub>2</sub> (mol)	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	0,52
Na <sub>2</sub> O (mol)	3
BDMA (mol)	6
BCI (mol)	6
H <sub>2</sub> O (mol)	1000
Condiciones de cristalización	
Temperatura (°C)	180
Duración (días)	3
BDMA = bencildimetilamina	
BCI = cloruro de bencilo	

Se dan los resultados de difracción de los rayos X, de análisis químico y de espectroscopia por resonancia magnética nuclear del carbono 13 en el ángulo mágico bajo polarización cruzada en la tabla 2. El sólido obtenido es una zeolita EUO pura, de cristalinidad de referencia, con una razón Si/Al de 56, con una razón N/Si de 0,028 y que contiene el catión DBDMA en su porosidad intracristalina.

Tabla 2: características del sólido obtenido

Difracción de los rayos X	
Identificación de fase	EUO
Cristalinidad (%)	100 (referencia)
Análisis químicos	
SiO <sub>2</sub> (% en peso)	84,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en peso)	1,29
Na <sub>2</sub> O (% en peso)	0,17
N (% en peso)	0,56

PAF (% en peso)	13,5
Si/Al (mol/mol)	56
N/Si (mol/mol)	0,028
Espectroscopia de resonancia magnética nuclear del carbono 13 en el ángulo mágico bajo polarización cruzada	
Identificación del compuesto orgánico incluido en la zeolita	DBDMA
$\delta$ -CH <sub>3</sub> (ppm)	47,5
$\delta$ -CH <sub>2</sub> (ppm)	72,9
$\delta$ -C aromáticos (ppm)	130 (masivo)
PAF = pérdida al fuego	
$\delta$ = desplazamiento químico de las diferentes especies del compuesto orgánico	

Esta zeolita EUO bruta de síntesis, que contiene el DBDMA, con una razón N/Si de 0,028 y una razón Si/Al superior a 50, corresponde a la zeolita ZSM-50 de la técnica anterior. Representa la referencia para los análisis y las evaluaciones catalíticas.

5

**EJEMPLO 2 (comparativo):** Zeolita EUO con una razón Si/Al igual a 25 y con una razón N/Si igual a 0,08, sintetizada con el catión hexametilamonio como estructurante orgánico, según la técnica anterior.

10

Se sintetiza la zeolita EUO que presenta las razones Si/Al y N/Si tales como las definidas anteriormente con el bromuro de hexametonio (HM, 1,6-trimetilamonio-hexano) según las condiciones descritas por J.L. Casci *et al.* en el ejemplo 3 de la patente EP-A-0.042.226.

15

En la tabla 3, se dan los resultados de difracción de los rayos X y de análisis químico. El sólido obtenido es una zeolita EUO pura, con una cristalinidad del 95%, con una razón Si/Al de 25 y con una razón N/Si de 0,074.

Tabla 3: características del sólido obtenido

Difracción de los rayos X	
Identificación de fase	EUO
Cristalinidad (%)	95
Análisis químicos	
SiO <sub>2</sub> (% en peso)	81,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en peso)	2,75
Na <sub>2</sub> O (% en peso)	0,47
N (% en peso)	1,40
PAF (% en peso)	15,0
Si/Al (mol/mol)	25
N/Si (mol/mol)	0,074
PAF = desplazamiento químico	

20

Esta zeolita, con una razón Si/Al de 25, preparada con HM según la técnica anterior y que presenta una razón N/Si superior a 0,065, corresponde a la zeolita EU-1. Sirve de gérmenes para la síntesis de la zeolita EUO según la invención.

**EJEMPLO 3 (invención):** Síntesis de una zeolita EUO con una razón Si/Al igual a 26 y con una razón N/Si igual a 0,031.

En la tabla 4, se definen las condiciones de síntesis.

Se prepara la solución A compuesta por silicio y precursores de estructurante diluyendo 3,530 g de bencildimetilamina (Lancaster, 98%) y 3,260 g de cloruro de bencilo (Lancaster, 99%) en 42,79 g de agua y añadiendo luego 38,37 g de sol de sílice coloidal (Ludox HS40, Dupont, 40% SiO<sub>2</sub>). Se disuelven entonces 0,418 g de hidróxido de sodio sólido (Prolabo, 99%) y 0,945 g de aluminato de sodio sólido (Prolabo, 46% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 33% Na<sub>2</sub>O) en 5,35 g de agua para formar la solución B. Se añade la solución B a la solución A bajo agitación y luego 5,35 g de agua. Se mezcla hasta la homogeneización. Se añaden finalmente 0,616 g de gérmenes de zeolita EUO, postsintetizada, que contiene sodio y catión hexametonio, preparada según las condiciones del ejemplo 2. Se hace reaccionar la mezcla resultante en un autoclave de 125 ml bajo agitación durante 9 días a 180°C bajo presión autógena. Tras enfriar, se filtra el producto y se lava con 100 ml de agua desmineralizada y se seca después en estufa ventilada a 120°C.

Tabla 4: condiciones de síntesis

Formulación del gel	
SiO <sub>2</sub> (mol)	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	1
Na <sub>2</sub> O (mol)	3
BDMA (mol)	6
BCI (mol)	6
H <sub>2</sub> O (mol)	1000
EUO/SiO <sub>2</sub> (g/g)	0,04
Condiciones de cristalización	
Temperatura (°C)	180
Duración (días)	9
BDMA = bencildimetilamina	
BCI = cloruro de bencilo	

En la tabla 5, se dan los resultados de difracción de los rayos X, de análisis químico y de espectroscopia por resonancia magnética nuclear del carbono 13 en el ángulo mágico bajo polarización cruzada. El sólido obtenido es una zeolita EUO pura, con una cristalinidad del 95% con respecto a la referencia, con una razón Si/Al de 26 y con una razón N/Si de 0,031 y contiene el catión DBDMA en su porosidad intracristalina.

Tabla 5: características del sólido obtenido

Difracción de los rayos X	
Identificación de fase	EUO
Cristalinidad (%)	95
Análisis químicos (contenidos en peso)	
SiO <sub>2</sub> (% en peso)	82,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en peso)	2,69
Na <sub>2</sub> O (% en peso)	0,54
N (% en peso)	0,59

PAF (% en peso)	14,3
Si/Al (mol/mol)	26
N/Si (mol/mol)	0,031
Espectroscopia de resonancia magnética nuclear del carbono 13 en el ángulo mágico bajo polarización cruzada (desplazamientos químicos)	
Identificación del compuesto orgánico incluido en la zeolita	DBDMA
$\delta$ -CH <sub>3</sub> (ppm)	48,0
$\delta$ -CH <sub>2</sub> (ppm)	74,1
$\delta$ -C aromáticos (ppm)	130 (masivo)
PAF = pérdida al fuego	
$\delta$ = desplazamiento químico de las diferentes especies del compuesto orgánico	

**Ejemplo 4 (comparativo):** Preparación del catalizador A no conforme a la invención.

5 La materia prima utilizada es la zeolita EUO bruta de síntesis del ejemplo 1, que contiene DBDMA, con una razón atómica Si/Al global igual a 56 y con una razón N/Si igual a 0,028 y con un contenido ponderal en Na<sub>2</sub>O con respecto al peso en zeolita EU-1 seca del 0,17%.

10 Esta zeolita EUO sufre primeramente una calcinación llamada seca a 550°C bajo flujo de aire durante 6 horas. Se somete luego el sólido obtenido a tres intercambios iónicos en una solución de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 10N, a aproximadamente 100°C durante 4 horas por cada intercambio.

15 Como resultado de estos tratamientos, la zeolita EUO en forma NH<sub>4</sub> tiene una razón Si/Al atómica global igual a 56 y un contenido ponderal en sodio con respecto al peso de zeolita EUO seca de 55 ppm. Se seca de nuevo la zeolita y se calcina después para obtener la forma H.

Se obtiene el catalizador A por mezcla de la zeolita EUO y de una alúmina sobre la cual se ha depositado previamente un 0,33% en peso de platino, estando los dos componentes en forma de un polvo de granulometría comprendida entre 125 y 315  $\mu$ m.

20 Se deposita el platino sobre esta alúmina extruida por intercambio aniónico con ácido hexacloroplatinico en presencia de un agente competidor (ácido clorhídrico). Se seca entonces la alúmina húmeda a 120°C durante 12 horas y se calcina bajo un caudal de aire seco a una temperatura de 500°C durante una hora. La fase metálica presenta una dispersión del 99% medida por quimisorción de oxígeno. Se tritura entonces la alúmina.

25 El catalizador A está compuesto en contenidos ponderales por un 60% de zeolita EUO en forma de hidrógeno, que tiene una razón Si/Al de 56, por un 39,87% de alúmina y por un 0,13% de platino.

**Ejemplo 5 (conforme a la invención):** Preparación del catalizador B conforme a la invención.

30 La materia prima utilizada es la zeolita EUO bruta de síntesis del ejemplo 3, que contiene DBDMA, con una razón atómica Si/Al global igual a 26, con una razón N/Si igual a 0,031 y con un contenido ponderal en Na<sub>2</sub>O con respecto al peso en zeolita EU-1 seca del 0,54%.

35 Esta zeolita EUO sufre primeramente una calcinación llamada seca a 550°C bajo un flujo de aire durante 6 horas. Se somete luego el sólido obtenido a tres intercambios iónicos en una solución de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 10N, a aproximadamente 100°C durante 4 horas por cada intercambio.

40 Como resultado de estos tratamientos, la zeolita EUO en forma NH<sub>4</sub> tiene una razón Si/Al atómica global igual a 26 y un contenido ponderal en sodio con respecto al peso de zeolita EUO seca de 60 ppm. Se seca de nuevo la zeolita y se calcina después para obtener la forma H. Se obtiene el catalizador B por mezcla de la zeolita EUO y de una alúmina sobre la que se ha depositado previamente un 0,33% en peso de platino (la misma que la utilizada en el ejemplo anterior), estando los dos componentes en forma de un polvo de granulometría comprendida entre 125 y 315  $\mu$ m.

El catalizador B está compuesto en contenidos ponderales por un 10% de zeolita EUO en forma de hidrógeno que tiene una razón Si/Al de 26, por un 89,7% de alúmina y por un 0,3% de platino.

**Ejemplo 6:** Evaluación de las propiedades catalíticas de los catalizadores A y B en isomerización de una fracción C8 aromática.

Se evaluaron los rendimientos de los catalizadores A y B en la isomerización de una fracción C8 aromática que contenía principalmente meta-xileno, orto-xileno y etilbenceno sobre 5 g de catalizador en polvo. Las condiciones operativas son las siguientes:

- temperatura: 390°C,
- presión total: 15 bares, (1 bar = 0,1 MPa) y
- presión parcial de hidrógeno: 12 bares.

Se tratan previamente los catalizadores con una carga que contiene disulfuro de dimetilo (DMDS) en presencia de hidrógeno, con una concentración tal que la razón atómica azufre/metal sea de 1,5. Se mantiene entonces el catalizador durante 3 horas a 400°C bajo un caudal de hidrógeno y se inyecta después la carga.

Se compararon los catalizadores en términos de actividad (por las aproximaciones al equilibrio del para-xileno y por las conversiones del etilbenceno) y en términos de selectividad por las pérdidas netas a isoaproximación al equilibrio del para-xileno.

Para el cálculo de las aproximaciones al equilibrio (AEQ), se expresan las concentraciones de para-xileno (% pX) con respecto a los tres isómeros del xileno.

Se definen las aproximaciones al equilibrio (AEQ) de la manera siguiente:

$$pX \text{ AEQ (\%)} = 100 \times (\% pX_{\text{efluente}} - \% pX_{\text{carga}}) / (\% pX_{\text{equilibrio}} - \% pX_{\text{carga}})$$

Las pérdidas por craqueo (P1) son pérdidas en AC8 en forma de parafinas (PAR) de C1 a C8:

$$P1 \text{ (\% en peso)} = 100 \times [(\% PAR_{\text{efluente}} \times \text{peso de efluente}) - (\% PAR_{\text{carga}} \times \text{peso de carga})] / (\% AC8_{\text{carga}} \times \text{peso de carga})$$

Las pérdidas por dismutación/transalquilación (P2) son pérdidas en AC8 en forma de naftenos distintos de N8, de tolueno, de benceno y de C9+ aromáticos (OAN):

$$P2 \text{ (\% en peso)} = 100 \times [(\% OAN_{\text{efluente}} \times \text{peso de efluente}) - (\% OAN_{\text{carga}} \times \text{peso de carga})] / (\% AC8_{\text{carga}} \times \text{peso de carga})$$

La suma de las pérdidas P1 y P2 representa las pérdidas netas.

La evaluación de los dos catalizadores descritos conduce a los resultados presentados en la tabla 6.

Tabla 6

Catalizador	A (no conforme)	B (conforme)
pX AEQ (%)	90,7	90,5
Conversión EB (%)	39,3	40,1
Pérdidas netas (% en peso)	4,55	3,36

Se constata por los resultados de la tabla 6 que el catalizador B conforme a la invención es mucho más activo que el catalizador A no conforme, ya que conduce, en isocondiciones operativas, a una pX AEQ igual a la obtenida para el catalizador A, pero para un contenido en zeolita netamente inferior y con un ligero aumento de pph. El catalizador B es igualmente más activo en conversión del etilbenceno.

Además, estos resultados muestran que la zeolita EUO sintetizada según el procedimiento de la invención es más selectiva, con una ganancia del 26% sobre las pérdidas netas en la reacción de isomerización de los aromáticos de 8 átomos de carbono.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Zeolita de tipo estructural EUO que contiene al menos un elemento X seleccionado entre el silicio y el germanio y al menos un elemento T seleccionado entre el aluminio, el hierro, el galio, el boro, el titanio, el vanadio, el zirconio, el molibdeno, el arsénico, el antimonio, el cromo y el manganeso, **caracterizada por** presentar una razón X/T comprendida entre 6 y 35 y una razón N/X comprendida entre 0,010 y 0,065, siendo N el nitrógeno.
- 10 2. Zeolita según la reivindicación 1, **caracterizada por** presentar una razón X/T comprendida entre 7 y 30.
3. Zeolita según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada por** presentar una razón X/T comprendida entre 7 y 26.
4. Zeolita según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por** presentar una razón N/X comprendida entre 0,015 y 0,055.
- 15 5. Zeolita según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por** presentar una razón N/X comprendida entre 0,020 y 0,045.
- 20 6. Zeolita según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por** contener el catión dibencildimetilamonio en su porosidad intracristalina.
7. Zeolita según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por** ser el elemento X el silicio y ser el elemento T el aluminio.
- 25 8. Zeolita **caracterizada por** ser obtenida por calcinación de una zeolita según una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Utilización de la zeolita de tipo estructural EUO según una de las reivindicaciones 1 a 8 como gérmenes para la síntesis de zeolitas de todo tipo estructural.
- 30 10. Catalizador que comprende una zeolita de tipo estructural EUO según la reivindicación 8.
11. Catalizador según la reivindicación 10, **caracterizado por** incluir al menos un ligante y al menos un metal del grupo VIII.
- 35 12. Catalizador según una de las reivindicaciones 10 ó 11, **caracterizado por** estar la zeolita al menos en parte en forma ácida.
13. Catalizador según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado por** incluir al menos un metal seleccionado dentro del grupo constituido por los elementos de los grupos IB, IIB, IIIA, IVA, VIB y VIIB.
- 40 14. Catalizador según una de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado por** incluir azufre.
15. Procedimiento para la transformación de hidrocarburos, consistente en poner en contacto una carga hidrocarbonada con el catalizador según una de las reivindicaciones 10 a 14.
- 45 16. Procedimiento según la reivindicación 15, tal que el tipo de transformación de hidrocarburos es la isomerización de una fracción aromática de 8 átomos de carbono.