

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 237**

51 Int. Cl.:
B01J 29/40 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)
C07C 231/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02079730 .4**
96 Fecha de presentación: **13.11.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1314475**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2003**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ZEOLÍTICOS DE TIPO MFI.**

30 Prioridad:
23.11.2001 IT MI20012470

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.12.2011

73 Titular/es:
POLIMERI EUROPA S.P.A.
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI) , IT

72 Inventor/es:
Balducci, Luigi;
Dalloro, Leonardo;
Cesana, Alberto y
Buzzoni, Roberto

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 370 237 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

Procedimiento para la preparación de catalizadores zeolíticos de tipo MFI.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de catalizadores a base de zeolita de tipo MFI en forma esferoidal.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de catalizadores a base de zeolita de tipo MFI activa en reacciones de reconfiguración de oximas a amidas y adecuado para su utilización en fase gaseosa en lecho fluido y en reactores de lecho móvil.

10 Las zeolitas de tipo MFI, en particular las de una relación alta sílice/alúmina (patente US nº 4.359.421) y, más en general, las de bajo contenido de heteroelementos trivalentes (patente EP 242 960), son conocidas en la bibliografía como materiales básicos para la preparación de catalizadores que pueden utilizarse en numerosas reacciones y, en particular en las reacciones de reconfiguración de las oximas a amidas; entre éstas, se da particular importancia a las reacciones llevadas a cabo en fase gaseosa. Por ejemplo, la patente EP 234 088 describe un método para la preparación de ϵ -caprolactama consistente en poner en contacto ciclohexanona-oxima, en estado gaseoso, con aluminosilicatos cristalinos que tienen características fisicoquímicas bien definidas y preformadas en forma de gránulos (24-48 mesh) (300 a 700 μm).

20 Estos materiales, sin embargo, constituidos únicamente por la fase activa, han limitado las posibilidades de ser utilizados en reactores industriales; si, de hecho, reactores de lecho fluido o de lecho móvil van a utilizarse para el proceso catalítico, los catalizadores deberían presentar preferentemente la forma de microesferas, con un diámetro promedio de 30 a 100 μm y caracterizarse por una gran resistencia al desgaste entre partículas y al desgaste contra las paredes de los reactores; si, por otra parte, se utilizan reactores de lecho fijo, los catalizadores deberían tener las formas típicas de esta tecnología (esferas, comprimidos, etc.), con dimensiones del orden de varios milímetros y caracterizarse por una buena resistencia a la carga.

30 La cohesión entre las partículas individuales del material zeolítico microcristalino es generalmente pequeña, y, en consecuencia, la resistencia al desgaste y a la carga normalmente se obtiene combinando el material zeolítico con compuestos de naturaleza inorgánica (ligandos) en la fase de formación.

35 Los catalizadores a base de zeolitas, adecuados para su utilización en reactores de lecho fluido o lecho móvil y con las características específicas mencionadas anteriormente, están ampliamente descritos en la técnica conocida y se utilizan principalmente en procesos de craqueo catalítico (FCC, catalizadores de craqueo catalítico fluido).

40 En la formación de los catalizadores anteriores, normalmente realizados con la conocida técnica de secado por atomización, cuando se requieren microesferas con un diámetro < 100 μm , sílices y óxido de aluminio en estado coloidal o se utilizan silico-aluminatos para proporcionar una mayor resistencia al desgaste de las microesferas. La utilización de estos ligandos en los procesos de formación de esferas de materiales zeolíticos de tipo MFI puede sin embargo, en algunas aplicaciones, comprometer sus rendimientos catalíticas, ya que estos ligandos no son totalmente inactivos en las reacciones anteriores.

45 Es conocido, por ejemplo, que en la reacción catalítica de reconfiguración de las oximas a amidas, la presencia de ligantes perjudica significativamente la selectividad del catalizador zeolítico y el deterioro de las actividades catalíticas causado por la formación de alquitranes orgánicos [*Catalysis Letters* 17 (1993), 139-140; *Catalysis Today* 38 (1997), 249-253].

50 Para superar este problema, la patente EP 576 295 sugiere, por ejemplo, que el material zeolítico en forma esférica se preformó mediante secado por atomización sin adición de ligandos y que las microesferas se sometieron, en una fase posterior del proceso, a tratamiento térmico en agua para aumentar su dureza.

55 En una patente más reciente (documento EP 1 002 577), por otra parte, se sugiere la utilización de ligandos de sílice, que, cuando se sintetizan por hidrólisis ácida de alcóxidos de silicio, son prácticamente inertes en las reacciones de reconfiguración de oximas a amidas. Con estos ligandos y mediante un proceso de formación por emulsión, se obtienen catalizadores en forma de microesferas caracterizados por un contenido de ligando de sílice, expresado en SiO_2 , igual o superior al 30% en peso y por una resistencia al desgaste adecuada para la realización de la reacción de reconfiguración en reactores de lecho fluido o lecho móvil.

60 Aunque el ligando de sílice es prácticamente inerte, el alto porcentaje de SiO_2 en estos catalizadores tiende sin embargo a hacer peligrar los rendimientos catalíticos de la fase activa. Además, el proceso de conformación descrito demuestra que es complejo, costoso y difícil de desarrollar a escala tecnológicamente significativa.

65 La patente EP-A-0 906 784 se refiere a un procedimiento considerablemente simplificado para la preparación de catalizadores zeolíticos en forma de microesferas, que comprende zeolita y sílice oligomérica, caracterizados por una gran resistencia mecánica. La patente EP A 0 906 784 afronta el problema al proporcionar un procedimiento

sencillo y el problema que consiste en proporcionar las propiedades específicas de la fase aglutinante tal como la distribución de poros esencialmente en la zona mesoporosa y una gran superficie. Sin embargo, la resistencia mecánica de los catalizadores obtenida según el documento EP-A-0 906 784 es difícil de evaluar ya que está expresada de manera vaga e indefinida ("buena resistencia mecánica después del tratamiento con ultrasonidos" ejemplos 1 y 2).

El documento EP-A-1 106 576 da a conocer un procedimiento sencillo que permite la preparación de catalizadores zeolíticos caracterizados por una morfología original y adecuados para su utilización industrial. No existe ninguna indicación en D2 de ningún parámetro útil para evaluar la resistencia mecánica de los catalizadores obtenidos.

En el área de formación de procedimientos por emulsión, se ha descubierto un procedimiento que permite obtener catalizadores en forma de microesferas a base de compuestos zeolíticos de tipo MFI, caracterizados por un contenido de ligando de sílice (expresado como SiO_2) comprendido entre el 15 y el 20% en peso, considerablemente inferior al de las composiciones conocidas de la técnica anterior ($\geq 30\% \text{SiO}_2$).

Con respecto a éstos, la reducida concentración del ligando de sílice mejora en los rendimientos catalíticos de los materiales, al aumentar su selectividad en las reacciones de reconfiguración de oximas a amidas hasta valores próximos a los valores característicos de la fase zeolítica activa no formada en esférulas; esto se produce sin arriesgar la resistencia de las microesferas al desgaste que, expresado según el método del Índice de Desgaste de Davison (D.I.) ["Advances in Fluid Catalytic Cracking" *Catalytica*, Mountain View, Calif., parte 1, 1987, página 355], se mantiene en los niveles (D.I. ≤ 6) normalmente requeridos para llevar a cabo las reacciones en fase gaseosa en reactores de lecho fluido o lecho móvil.

Otra ventaja, asociada a la baja concentración del ligando de sílice en la composición catalítica, relativa a la capacidad productiva [$\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \text{h})^{-1}$] del catalizador que, expresada como cantidad (kg) de oxima convertida por hora (h) y por unidad de volumen (m^3) de catalizador (o lecho catalítico) se aumenta por lo menos un 10% con respecto a la de las composiciones en la situación actual de la técnica (documento EP 1 002 577).

El procedimiento de la invención tiene también la ventaja de ser menos complejo, de tener una mayor productividad y de utilizar un hidrocarburo, como medio de orgánico, que, además de ser más económico que los alcoholes superiores utilizados anteriormente, puede recuperarse fácilmente de la mezcla de reacción.

Al final de la reacción, de hecho, una fase sólida (correspondiente al catalizador producido), una fase líquida acuosa (correspondiente a lo que queda del solvente acuoso del sol híbrido) y una fase líquida orgánica (correspondiente al hidrocarburo utilizado para la emulsión), están presentes en el reactor de preparación del catalizador. Las fases tienden a estratificarse de manera natural en el reactor y pueden separarse fácilmente; los hidrocarburos, por tanto, pueden utilizarse una vez más sin depuración.

Viceversa, el medio ecológico (decanol) aprobado con el método descrito en el documento EP 1 002 577, formó una mezcla con la base orgánica de la que la mezcla inicial (ciclohexilamina y etanol), consistía, requiriendo así la purificación previa para su reutilización.

El procedimiento, objeto de la invención, consiste en emulsionar y consolidar (gelatinizar), en un medio orgánico y en presencia de una combinación adecuada de los agentes tensioactivos, una dispersión de las partículas del material zeolítico en un sol de sílice que tiene un pH adecuadamente controlado.

En particular, el proceso de formación del catalizador por emulsión/gelificación comprende las etapas siguientes:

- a) preparación de un sol de sílice mediante la hidrólisis de alcóxidos de silicio en un medio acuoso y en condiciones ácidas;
- b) mezcla del sol de sílice con una dispersión acuosa de partículas de zeolita tipo MFI;
- c) basificación del sol híbrido (b) hasta valores no superiores a pH 6.0;
- d) emulsificación/gelificación del sol híbrido en hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos o aromáticos, en presencia de un agente tensioactivo no iónico o una combinación adecuada de un agente tensioactivo no iónico y catiónico;
- e) filtración, lavado con disolvente orgánico, posteriormente secado y por último calcinación de la composición catalítica obtenida de este modo en una atmósfera oxidante a temperaturas superiores a 450°C , teniendo la composición catalítica final un contenido en ligando de sílice que oscila entre el 15% en peso y el 20% en peso.

En tanto que las etapas a) y b) del procedimiento relativas a la preparación del sol híbrido no difieren de lo que se conoce en la situación actual de la técnica (por ejemplo la patente EP 1 002 577), las etapas c) y d) representan el aspecto innovador del procedimiento, objeto de la invención, ya que resultan determinantes en minimizar la cantidad

de ligando de sílice en la composición catalítica, sin que comprenda sus características morfológico-granulométricas y la resistencia al desgaste.

En particular, en el procedimiento, objeto de la invención, la consolidación (gelificación) de microgotas de sol híbrido (b) emulsionado en el medio ecológico, se controla por la acción combinada del pH (etapa c) y del agente tensioactivo catiónico: en tanto que el pH del sol híbrido regula su cinética de gelificación, la presencia del agente tensioactivo catiónico en medio emulsionante permite que se controle la transición de sol-gel, evitando, en esta fase del proceso, la producción de fenómenos de agregación fuertes entre las partículas con efectos negativos sobre la morfología de los materiales.

Es conocido que en los procedimientos por emulsión/gelificación del sol de sílice en hidrocarburos parafínicos, es necesario operar en presencia de agentes emulsionantes (agentes tensioactivos) de tipo no iónico caracterizados por valores de EHL (equilibrio lipófilo-hidrófilo) inferiores a 9, entre los que el monooleato de sorbitán (EHL 4,3) es uno de los más conocidos en la situación actual de la técnica (Nat. Academy Press, "Using Oil Spill Dispersants on the Sea" Cap. 2 - Chemistry and Physics of Dispersants and Dispersed Oil, páginas 28-80 (1989)).

En el procedimiento, objeto de la invención, la utilización de agentes tensioactivos con estas características fisicoquímicas puede no ser suficiente para controlar la morfología de los materiales; esto es debido a fenómenos de floculación-coagulación que surgen durante la consolidación de las microgotas de sol híbrido dispersadas en el medio emulsionante. En estos casos, este inconveniente se puede superar utilizando, en una combinación con el agente emulsionante no iónico, un agente tensioactivo catiónico (sal de amonio cuaternario) del tipo $[N R_1 R_2 R_3 R_4]^+ X^-$, en el que X es Cl, Br y $R_1 R_2 R_3 R_4$ son grupos alquilo $C_n H_{2n+1}$, iguales o distintos, siendo $1 \leq n \leq 18$.

La utilización de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (o bromuro de cetiltrimetilamonio; $R_1, R_2, R_3 = CH_3$; $R_4 = C_{16}H_{33}$; $X = Br$) combinado con el agente tensioactivo no iónico monooleato de sorbitán (Span 80, denominación comercial) caracterizado por EHL = 4,3, ha demostrado ser particularmente adecuado para este fin.

Mediante este procedimiento de control morfológico, ha sido posible preparar microesferas de composiciones catalíticas a base de zeolitas tipo MFI que contienen el ligando de sílice en una cantidad que oscila entre 15 y 20% en peso (expresado en SiO_2), manteniendo al mismo tiempo una resistencia al desgaste equivalente o superior a la que se puede obtener con otras técnicas conocidas en la situación actual de la técnica, en presencia de una mayor cantidad de ligando, por ejemplo superior al 30% en peso. En particular, estas composiciones catalíticas consisten en microesferas con un diámetro promedio que oscila entre 30 y 200 μm y se caracteriza por una resistencia al desgaste, expresada como D.I. (índice de Davison) $< 6,0$. Estas características son sumamente apropiadas para reacciones de reconfiguración de oximas a amidas en fase gaseosa en reactores de lecho fluido o lecho móvil.

El proceso se basa en la utilización de un sol híbrido (partículas de zeolita tipo MFI dispersadas en un sol de sílice) preparado con la técnica conocida en la situación actual de la técnica, como se describe por ejemplo en la patente EP 1 002 577.

En la preparación de oligómeros de sílice (sol de sílice, etapa a) alcóxidos de silicio, como tetra-etil-ortosilicato (TEOS), se utilizan como precursores de sílice. La hidrólisis de estos compuestos en un medio acuoso catalizada por ácidos, junto con el efecto de las condiciones de la hidrólisis sobre las características fisicoquímicas de oligómeros de sílice se describen ampliamente en la situación actual de la técnica [C. J. Brinker, G. W. Sherer "Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of sol-gel processing", Academic Press Inc., 1990].

Los oligómeros de sílice adecuados en el contexto de la invención se obtienen preferentemente por la hidrólisis de TEOS en un medio acuoso y en presencia de ácidos minerales, tales como, por ejemplo, HCl y HNO_3 , estando regulada la relación molar $H_2O/TEOS$ entre 10 y 25 y el pH entre 1,5 y 3,0. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo manteniendo los reactivos (TEOS y solución ácida acuosa) en agitación mecánica para tiempos comprendidos normalmente entre 1 y 3 horas a temperaturas normalmente comprendidas entre 20 y 40°C. La concentración de alcohol en la mezcla de reacción final (en particular etanol procedente de la hidrólisis de TEOS) puede ajustarse adecuadamente en una operación posterior.

El solución de oligómeros de sílice, por ejemplo, puede desalcoholizarse y concentrarse por destilación a presión reducida y a temperaturas inferiores a 30°C.

Los compuestos zeolíticos de tipo MFI que pueden utilizarse en el contexto de la presente invención pueden seleccionarse de entre silicalita-1 o zeolitas que contengan aluminio u otros heteroátomos trivalentes o tetravalentes, tales como, por ejemplo, los del grupo III (B, Ga, In) o Ti.

En particular, los compuestos zeolíticos de tipo MFI adecuados para la reacción de reconfiguración de oximas a amidas pueden seleccionarse de entre silicalita-1 o zeolitas con un bajo contenido de aluminio (relación molar Si/Al > 1.000) o de otros heteroátomos (relación molar Si/heteroátomo > 1.000). Como se describe en la situación actual de la técnica, estos materiales se obtienen por síntesis hidrotérmica a partir de una mezcla de reactivos que comprende un precursor de sílice de alta pureza (por ejemplo TEOS), agua, alcoholes, amins orgánicas o cationes de

tetraalquil-amonio (R_nN^+) como control de cristalización (agentes de moldeo) del material zeolítico.

El producto de la reacción, que consiste en partículas microcristalinas individuales, que normalmente tienen dimensiones inferiores a $1\ \mu\text{m}$, está generalmente separado de la solución madre por centrifugación, se lava con agua repetidamente para eliminar al agente de moldeo en exceso y por último se seca y se calcina. Alternativamente, el producto de reacción puede secarse por atomización.

En el procedimiento de preparación de los catalizadores, objeto de la presente invención, se utiliza preferentemente el producto intermedio zeolítico centrifugado y, opcionalmente, lavado con agua.

En el procedimiento según la invención, el material zeolítico está disperso en un medio acuoso, utilizando agentes de dispersión mecánicos o también con dispositivos de ultrasonidos, las condiciones de dispersión se controlan para que las dimensiones de los materiales alcancen valores cercanos a los de las partículas aisladas (normalmente inferiores a $1\ \mu\text{m}$). En el procedimiento, objeto de la invención, el producto intermedio zeolítico centrifugado y, opcionalmente, lavado con agua, en forma de producto espesado, se utiliza ventajosa y preferentemente. El control del grado de dispersión del material zeolítico en el medio acuoso es particularmente importante si se utilizan en el procedimiento intermedios zeolíticos secados y, sobre todo, los materiales zeolíticos sometidos a tratamiento térmico a una temperatura $\geq 500^\circ\text{C}$.

En las condiciones preferidas en las que se utiliza el producto intermedio zeolítico, opcionalmente lavado y centrifugado, el pH de la solución acuosa resultante es normalmente alcalino debido a la eliminación incompleta del agente de moldeo. Para evitar la aparición de fenómenos de polimerización o gelificación no deseados de los oligómeros ácidos de sílice en la posterior operación de mezclado, las dispersiones anteriores se acidifican a valores de pH inferiores o iguales a 5,0.

La acidificación puede realizarse con soluciones de ácidos minerales u orgánicos y, en condiciones preferidas, con el tipo de ácido utilizado en la preparación del ligando de sílice, tales como HCl y HNO_3 . Preferentemente la cantidad de ácido se controla para que el pH de la mezcla ligando/zeolita resultante (sol híbrido, etapa b) sea inferior a 4,0, oscilando más preferentemente entre 2,0 y 3,0.

Con respecto a la composición de la mezcla anterior, la relación en peso entre el compuesto zeolítico del tipo MFI y ligando de sílice (ambos expresa en SiO_2) puede extenderse a los valores de 5,5 inclusive, obteniendo de este modo composiciones catalíticas en las que el contenido mínimo de ligando de sílice es del 15% en peso; en las composiciones, el contenido de ligando de sílice está comprendido entre 20% en peso y 15% en peso.

La concentración de zeolita tipo MFI en la solución acuosa del ligando de sílice está normalmente comprendida entre el 15 y el 25% en peso.

El sol de híbrido procedente de la etapa b) se posteriormente (etapa c)) basifica a un valor de pH definido.

El objetivo de esta operación consiste en controlar el ritmo de consolidación (gelificación) de las microgotas dispersadas en el medio orgánico emulsionante. Con el fin de obtener materiales con características morfológico-granulométricas adecuadas, el pH del sol híbrido se aumenta hasta un valor no superior a 6,0 y, preferentemente, dentro de un intervalo de valores comprendidos entre 5,2 y 5,8. Actuando en las condiciones de pH preferido, el tiempo de gelificación normalmente oscila entre 15 y 60 minutos.

La basificación del sol híbrido se realiza generalmente a temperatura ambiente mediante la adición de una solución acuosa básica inorgánica u orgánica, preferentemente una solución de hidróxido de amonio, por ejemplo 1 M.

La operación de emulsificación/gelificación del sol híbrido (etapa d)) se efectúa en hidrocarburos parafínicos o aromáticos en presencia de un par de agentes tensioactivos no iónicos y catiónicos.

Entre los hidrocarburos parafínicos de fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, con valores de n comprendidos entre 6 y 16, se utilizan generalmente compuestos, tales como, por ejemplo, n-hexano, n-decano, n-hexadecano o sus isómeros o mezclas de hidrocarburos más fácilmente disponibles y económicos (por ejemplo, ligroínas con punto de ebullición entre 60 y 100, querosenos) o compuestos cicloparafínicos (por ejemplo, ciclohexano). Entre los hidrocarburos aromáticos, que son menos preferidos que los hidrocarburos parafínicos, pueden utilizarse, por ejemplo, tolueno y xilenos.

Se utilizan normalmente agentes tensioactivos con valores de EHL (equilibrio hidrófilo-lipófilo) inferior a 9 como agentes emulsionante del tipo no iónico; monoésteres de sorbitán con un EHL que oscila entre 4 y 7 se utilizan preferentemente, en particular monooleato de sorbitán (nombre comercial Span 80, EHL 4.3).

Las sales de amonio cuaternario del tipo $[\text{N R}_1 \text{ R}_2 \text{ R}_3 \text{ R}_4]^+ \text{X}^-$ en la que $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ y $\text{R}_1 \text{ R}_2 \text{ R}_3 \text{ R}_4 =$ grupos alquilo $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, iguales o diferentes con $1 \leq n \leq 18$, se utilizan como agentes tensioactivos catiónicos.

El bromuro de hexadeciltrimetilamonio (o bromuro de cetiltrimetilamonio; $R_1 R_2 R_3 = CH_3$; $R_4 = C_{16}H_{33}$, $X = Br$) combinado con el agente tensioactivo no iónico monooleato de sorbitán, es especialmente adecuado para este fin. La concentración de este último en medio emulsionante orgánico normalmente oscila entre 5 g/l y 15 g/litro, mientras que la concentración de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr) suele ser $\geq 0,3$ g/l y está regulada para que la relación en peso Span 80/CTMABr oscile entre 10 y 40, preferentemente entre 15 y 25.

En la operación de emulsificación en presencia del par anterior de agentes tensioactivos, la relación volumétrica entre la fase continua (hidrocarburos) y la fase dispersa (sol híbrido) es normalmente $\geq 2,5$ y, preferentemente, oscila entre 3,0 y 5,0.

La temperatura de emulsificación/gelificación del sol híbrido, oscila generalmente entre 20 y 25°C, puede variar dentro de un amplio intervalo de valores en relación con la naturaleza química del medio emulsionante. Por ejemplo, en el decano, la operación puede efectuarse a una temperatura que oscila entre 15 y 50°C; para evitar que la consolidación (o gelificación) del sol híbrido se produzca demasiado rápidamente (a una T de ~50°C.) o demasiado lentamente (a una T de ~15°C) en estas condiciones de límite de temperatura, deben realizarse correcciones adecuadas al pH del sol híbrido, por lo que el tiempo de gelificación es ≥ 15 minutos o menos de una hora. Como es conocido en la situación actual de la técnica, el control de las dimensiones de las microesferas, por ejemplo entre 30 y 200 μm , puede efectuarse actuando sobre la velocidad de rotación del agitador del reactor de emulsificación y/o sobre la viscosidad del medio emulsionante.

Después de la gelificación del sol híbrido y para completar su consolidación, la dispersión de las microesferas en medio emulsionante se mantiene en agitación durante por lo menos 0,5 horas y, en general durante periodos ≤ 3 horas. A continuación se efectúa la separación del material, después de las operaciones y procedimientos conocidos en el estado de la técnica. Tras la filtración, el catalizador se lava con disolventes orgánicos (por ejemplo con alcoholes, como etanol, propanol e isopropanol, o cetonas, tal como acetona), posteriormente se seca (por ejemplo, a temperatura ambiente o a $T \leq 110^\circ C$.) y finalmente se calcina en una atmósfera oxidante (aire) a temperaturas superiores a los 450°C., normalmente dentro del intervalo de temperatura típico de materiales zeolíticos (500-550°C.), con una velocidad de calentamiento normalmente del orden de 50°C/h y durante periodos del orden de 1 a 10 horas, preferentemente de 4 a 8 horas.

Los materiales preparados con el procedimiento anterior consisten en microesferas cuyas dimensiones pueden variar de 30 a 200 μm en relación con las condiciones de emulsificación de la mezcla ligando/zeolita. Estos materiales, debido a sus características morfológico-granulométricas y a las características fisicoquímicas especificados anteriormente, pueden utilizarse convenientemente en procesos para la preparación en fase gaseosa de amidas por medio de la reconfiguración catalítica de oximas.

Entre las amidas que, como es conocido, constituyen un grupo importante de productos intermedios, la ϵ -caprolactama es de particular importancia, especialmente para la preparación de resinas de poliamida y fibras sintéticas.

En particular, los catalizadores, pueden utilizarse de manera ventajosa en la reacción de reconfiguración de ciclohexanona-oxima a ϵ -caprolactama con un proceso en fase gaseosa, que consiste en poner en contacto vapores de ciclohexanona-oxima con el catalizador.

Siguiendo la técnica conocida en la situación actual de la técnica (documento EP 1 002 577), esta reacción, por ejemplo, puede llevarse a cabo a una presión entre 0,05 y 10 bares y a una temperatura que oscila entre 250 y 500°C., preferiblemente entre 300 y 450°C.

Más específicamente, la ciclohexanona-oxima se alimenta a un reactor que contiene el catalizador, en fase de vapor y en presencia de uno o más solventes y, opcionalmente, también un gas incondensable.

En las condiciones preferidas, la ciclohexanona-oxima se disuelve en una mezcla de disolventes, posteriormente descrita, a una concentración que oscila entre 5 y 25% en peso y, preferentemente, entre 6 y 15%; la solución obtenida de este modo se vaporiza a continuación y se alimenta al reactor.

Los disolventes preferidos son del tipo R_1-O-R_2 en la que R_1 es una cadena de alquilo C_1-C_4 y R_2 puede ser un átomo de hidrógeno o una cadena que contiene un número de átomos de carbono inferiores o iguales a R_1 .

Son particularmente preferidos los alcoholes con una cadena de alquilo C_1-C_2 . Estos disolventes pueden utilizar solos o mezclados entre sí o combinados con un hidrocarburo aromático tal como benceno o tolueno.

La velocidad de alimentación de ciclohexanona-oxima se controla de modo que el valor WHSV (velocidad espacial por hora ponderada), expresada en kg de ciclohexanona-oxima/(kg de catalizador x h), oscila entre 0,1 y 50 h^{-1} , preferentemente entre 0,5 y 20 h^{-1} .

En dicha reacción, los catalizadores, objeto de la invención y caracterizados por un alto contenido en fase activa (\geq

80%), tienen rendimientos catalíticas mayores que los de los materiales (70% max. de fase activa) conocidos en la situación actual de la técnica y se sintetizan con ligandos de sílice de la misma naturaleza fisicoquímica (documento EP 1.002.577). En particular, llevando a cabo la reacción en idénticas condiciones WHSV (que hacen referencia al peso del componente activo en el catalizador), la composición más rica en fase activa influye positivamente en la selectividad de la reacción a caprolactama ϵ .

Para una mejor comprensión de la presente invención y para su forma de realización, a continuación se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitativos.

10 Ejemplo 1

Preparación de silicalita-1

Se describe la preparación de silicalita-1, fase activa del catalizador.

Se cargan 632 g de una solución acuosa al 20% de hidróxido de tetrapropil-amonio (TPAOH) en un reactor de Pyrex de 3 litros, se arrastra con nitrógeno. Se agregan gota 555 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS), durante un período de aproximadamente 5 horas, agitando y arrastrando con nitrógeno. Al día siguiente, la solución está contenida en un autoclave de 5 litros dentro de un recipiente de teflón. Se efectúan tres lavados con nitrógeno a aproximadamente 1,013 MPa (10 atm.). La síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a continuación a 140 °C durante 24 horas con agitación a 80 revoluciones por minuto.

El sólido secado con un secador por atomización se separa de la parte de la suspensión obtenida. La suspensión, procedente de la síntesis, que contiene la zeolita, se alimenta al secador por atomización en un ritmo de 1,5 litros/hora y a una temperatura de entrada de 230 °C.

El sólido recuperado se mantiene seco, sin experimentar más tratamiento.

Otra alícuota de suspensión se centrifuga, separando el producto sólido, que se lava con agua destilada hasta que el agua de lavado alcanza un pH \approx 7. El producto obtenido se mantiene húmedo y se preparan microesferas como se describe en los siguientes ejemplos.

Parte del sólido centrifugado se seca a 120 °C, se calcina a 550 °C. Durante 4 h y posteriormente se tamiza a un tamaño de 180 a 355 μ m (42 a 80 mesh) para la prueba de actividad catalítica (ejemplo 6).

La difracción de rayos X del producto calcinado identifica el producto como zeolita MFI.

El análisis químico llevado a cabo mediante ICP-AS muestra bajos contenidos de Na, K, Al, Fe (< 30 ppm).

El análisis morfológico del material, llevado a cabo por medio de ASAP 2000 (isoterma de absorción de nitrógeno a 77 K), proporciona el resultado siguiente: A.S.E. = 55,1 m²/g, volumen de microporo = 0,183 cm³/g, volumen de mesoporo = 0,264 cm³/g.

La densidad aparente del catalizador tamizado a un tamaño entre 180 a 355 μ m (42 a 80 mesh), es 0,63 g/cm³.

Los catalizadores así preparados deben someterse a un proceso de formación para adquirir las características necesarias (forma esférica, resistencia mecánica) para su utilización en reactores de lecho fluido o de lecho móvil.

50 Ejemplo 2

Preparación del sol híbrido de silicalita-1 y sol de sílice

Se describe la preparación de un sol híbrido de silicalita-1 y sol de sílice, producto intermedio para la preparación de material que contiene un 80% en peso de silicalita-1.

A. Preparación del ligando de sílice (sol de sílice).

Se cargan 213 g de TEOS (Aldrich; valor 98%), 285 g de agua desmineralizada y 3,0 g de HCl 1N en un reactor cilíndrico de 1.000 cm³ provisto de un agitador mecánico, termómetro y baño de refrigeración externo. Los reactivos se mantienen en agitación a una temperatura de 25 a 30 °C durante el tiempo necesario para obtener una solución límpida (aproximadamente 35 minutos); se continúa la agitación a continuación durante 120 minutos más. El sol de sílice ácido obtenido de este modo (pH = 2,5; valor de SiO₂ = 11,97%) se conserva en un frigorífico a 5 °C. hasta el momento de su utilización.

B. Preparación del sol híbrido.

El producto intermedio (valor de silicalita-1 = 75,6%), centrifugado y lavado, como se describe en el ejemplo 1, se utiliza como precursor de silicalita. 19,9 g del precursor (igual a 15,04 g de silicalita-1) se dispersan durante 120 minutos en 50 cm³ de agua desmineralizada por medio de un agitador magnético de anclaje de teflón y, posteriormente, durante 15 minutos adicionales con una sonda ultrasónica (Sonifier, Cell Disruptor B15; Branson).

La suspensión acuosa de silicalita-1 se acidifica desde pH ≈ 10,5 a pH = 2,5 con una solución de HCl 1 N y luego se mezcla con 31,2 g del sol de sílice A) durante aproximadamente 3 minutos con un agitador magnético.

C. Basificación del sol híbrido

El pH del sol híbrido preparado en B) se lleva posteriormente a un valor de 5,7 mediante el goteo de una solución 1 M de NH₄OH en ~ 2 a 3 minutos; una pequeña alícuota (3 a 4 cm³) del sol híbrido se conserva en un tubo de ensayo para medir el tiempo de gelificación.

Ejemplo 3

Preparación de un catalizador en microesferas compuesto por silicalita-1 y sílice

Se describe la preparación de un material compuesto de silicalita-1/sílice que contiene 80% en peso de silicalita-1, utilizando el sol híbrido del ejemplo 2.

D1. Emulsificación/gelificación

El sol híbrido (~100 cm³) se transfiere a un reactor cilíndrico (100 mm de diámetro interno, 1.000 cm³ de volumen) previamente cargado, a una temperatura de 23 °C, con 400 cm³ de una solución de 10 g/l de monooleato de sorbitán (Span 80; Fluka) y 1 g/l de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (Aldrich) en n-decano (Fluka, valor 98%); se activa a continuación el agitador mecánico con 6 módulos radiales, regulando su velocidad a 500 rev. por minuto. Después de ~20 minutos, se consolida el sol híbrido; se continúa la agitación durante 60 minutos más, regulando la velocidad a 350 rev. por minuto, y el sólido se deja depositar a continuación, durante aproximadamente 60 minutos. El producto espesado se filtra y se lava con acetona; después de secar a temperatura ambiente, el material se calcina en una atmósfera oxidante (aire) a 550 °C. durante 4 horas con un ritmo de calentamiento de 50 °C/h.

El material compuesto así obtenido contiene 80% en peso de silicalita-1.

El diámetro medio (D50) de las microesferas, medido con un aparato de LS130 de Coulter, es igual a 100 μm.

La resistencia al desgaste del catalizador del ejemplo se verificó con el método del Índice de Desgaste de Davison (D.I.) ["Advances in Fluid Catalytic Cracking" *Catalytica*, Mountain View, Calif., parte 1, 1987, página 355] y se demostró que está en consonancia con los valores de un catalizador reciente de acuerdo con la especificación de utilización en un reactor de FCC (D.I. < 6).

Ejemplo 4

Preparación de un catalizador en microesferas compuesto por silicalita-1 y sílice

Se describe la preparación de un material compuesto de silicalita-1/sílice que contiene 80% en peso de silicalita-1, como alternativa al descrito en el ejemplo 3, utilizando el sol híbrido del ejemplo 2.

D2. Emulsificación/gelificación

Se adopta el mismo procedimiento que en el ejemplo 3, variando las cantidades de monooleato de sorbitán, igual a 10 g/l y hexadeciltrimetilamonio igual a 0,75 g/l de la solución de n-decano.

El material compuesto obtenido de este modo contiene 80% en peso de silicalita-1.

El diámetro medio (D50) de las microesferas es igual a 90 μm.

La resistencia al desgaste del catalizador del ejemplo 4 se comprobó y se demostró que es D.I. < 6.

Ejemplo 5

Preparación de un catalizador en microesferas compuesto por silicalita-1 y sílice

Se describe la preparación de un material compuesto de silicalita-1/sílice con un 80% en peso de silicalita-1, como

alternativa a las descritas en los ejemplos de 3 y 4, utilizando el sol híbrido de ejemplo 2.

D3. Emulsificación/gelificación

5 El mismo procedimiento se adopta como en el ejemplo 3, con una solución de diferentes hidrocarburos. En este caso se utilizan 400 g de n-hexano (Fluka, valor 98%) que contiene 8,5 g/l de monooleato de sorbitán.

El material compuesto obtenido de este modo contiene 80% en peso de silicalita-1.

10 Se comprobó y demostró que la resistencia al desgaste del catalizador del ejemplo 5 es D.I. < 6.

Ejemplo 6

Pruebas de actividad catalítica de silicalita-1, fase activa del catalizador

15 Se describe el procedimiento de operación para la prueba de actividad catalítica con silicalita-1, fase activa del catalizador.

20 El catalizador descrito en el ejemplo 1 (tamizado a un tamaño de 180 a 355 μm (42 a 80 mesh) se probó en un reactor de lecho fijo tubular que tiene una longitud igual a 200 mm y un diámetro de 11,5 mm. Una vaina de termopar que tiene $\varnothing_{\text{ext.}} = 4$ mm se colocó dentro del reactor. Se cargan en el reactor 0,5 gramos de catalizador diluido con cuarzo hasta un volumen de 2 cm^3 y se colocan en la parte central del reactor entre dos capas de cuarzo.

25 La ciclohexanona-oxima (CEOX) se alimenta en solución con tolueno, metanol y agua. La solución de CEOX se precalienta antes de ser cargada en el reactor y se vaporiza y se mezcla con nitrógeno directamente en el reactor antes de entrar en contacto con el catalizador.

30 Antes de realizar la prueba, el catalizador es calentado a la temperatura de reacción en una corriente de nitrógeno y se seca. A continuación se trata con la mezcla de disolventes solos antes de utilizarse en la reacción. La prueba comienza con el envío de la solución CEOX en el catalizador.

35 La mezcla de vapores efluentes del reactor se condensa y se recogen muestras para evaluar los rendimientos catalíticos. Se analizan las muestras por cromatografía de gases y se evalúan los rendimientos catalíticos calculando la conversión de CEOX y la selectividad a ϵ -caprolactama (CPL).

La Tabla 1 indica las condiciones de operación y los rendimientos catalíticos a la 1ª y 20ª hora de la prueba en la reacción de reconfiguración de CEOX a CPL.

Ejemplos 7-8-9

40 Pruebas de actividad catalítica de catalizadores en microesferas compuestas por silicalita-1 y sílice

Se describen pruebas de actividad catalítica con materiales compuestos por silicalita-1 y sílice.

45 Los catalizadores descritos en ejemplos 3-4-5 se probaron tal como se describe en el ejemplo 6. A fin de respetar la misma WHSV, se efectuaron diferentes pruebas variando la carga catalítica y, a continuación, el tiempo de contacto.

Las Tablas 2-3-4 indican los rendimientos catalíticos a la 1ª y 20ª hora de la prueba.

50 Ejemplo comparativo 1

Preparación de un catalizador en microesferas de silicalita-1 y sílice según el procedimiento descrito en la patente EP 1 002 577)

55 Se describe la preparación de un material compuesto por silicalita-1/sílice que contiene 70% en peso de silicalita-1.

Preparación del ligando de sílice (sol de sílice).

60 Se cargan 213 g de TEOS (Aldrich; valor 98%), 285 g de agua desmineralizada y 3,0 g de HCl 1 N en un reactor cilíndrico de 1.000 cm^3 provisto de un agitador mecánico, termómetro y baño de refrigeración externo. Los reactivos se mantienen en agitación a una temperatura de 25 a 30 °C durante el tiempo necesario para obtener una solución límpida (35 minutos); la agitación se continuó durante otros 60 minutos. El sol de sílice ácido obtenido de este modo (pH = 2,5; valor $\text{SiO}_2=11,98\%$) se conserva en un frigorífico a 5 °C. hasta el momento de su utilización.

B. Preparación del sol híbrido.

El producto, lavado y espesado, como se describe en el ejemplo 1 (valor de silicalita-1 = 75,6%), se utiliza como precursor de silicalita-1. Se dispersan durante 60 minutos 15,9 g del precursor (igual a 12,0 g de silicalita-1) en 60 cm³ de agua desmineralizada mediante un agitador magnético de anclaje de teflón y, posteriormente, durante 15 minutos más con una sonda ultrasónica (Sonifier, Cell Disruptor B15; Branson); después de la dilución con 60 cm³ de etanol, el tratamiento ultrasónico continúa durante 10 minutos más.

La suspensión en hidroalcohol de silicalita-1, que consiste en partículas con un diámetro promedio de 0,22 µm (analizador Coulter, modelo N4, 5D), se acidifica posteriormente desde pH ≈ 10,5 a pH = 2,5 con una solución de HCl 1N y, a continuación, se mezcla con 43 g de sol de sílice A) durante aproximadamente 3 minutos mediante un agitador magnético.

C.. Emulsificación/gelificación.

La mezcla así obtenida (aproximadamente 185 cm³) se transfiere a un reactor cilíndrico (100 mm de diámetro interno, 1.000 cm³ de volumen) previamente cargado con 500 cm³ de 1-decanol (Fluka, valor 98%); se activa a continuación el agitador mecánico con 6 módulos radiales, regulando su velocidad a 800 rev. por minuto. Después de 10 minutos, se descarga la emulsión rápidamente desde la parte inferior del reactor en un recipiente subyacente que contiene 300 cm³ de una solución al 10% (v/v) de ciclohexilamina (Aldrich, valor 99%) en 1-decanol, manteniéndose la agitación a temperatura ambiente. Continúa la agitación durante otros 60 minutos; el sólido entonces se deja depositar, durante 60 minutos, y posteriormente se filtra y se lava repetidamente con etanol. Después del secado a temperatura ambiente, el material compuesto se calcina en una atmósfera oxidante (aire) a 550°C durante 4 horas con un ritmo de calentamiento de 50°C./h.

El material compuesto así obtenido contiene 70% en peso de silicalita-1.

El diámetro medio (D50) de las microesferas, medido con un aparato de LS130 de Coulter, es igual a 50 µm.

La resistencia al desgaste del catalizador del ejemplo comparativo 1 se verificó con el método del Índice de Desgaste de Davison (D.I.) y demostró estar en consonancia con los valores de un catalizador reciente según la especificación de utilización en un reactor de FCC (D.I. < 6).

Ejemplo comparativo 2

Pruebas de actividad catalítica del catalizador en microesferas constituido por silicalita-1 y sílice, que contiene 70% en peso de silicalita-1

El catalizador descrito en el ejemplo comparativo 1 se probó como en el ejemplo 6. A fin de respetar la misma WHSV, la prueba se efectuó variando la carga de catalizador y, a continuación, el tiempo de contacto.

La Tabla 5 presenta los rendimientos catalíticos a la 1ª y 20ª hora de la prueba.

TABLA 1

CONDICIONES DE OPERACIÓN		
Temperatura (°C)	350	
WHSV (h ⁻¹) (*)	4,5	
Tiempo de contacto (s) (#)	0,11	
Presión parcial CEOX (bar)	0,034	
MeOH/CEOX (relación molar)	10	
Tolueno/CEOX (relación molar)	10	
N ₂ /CEOX (relación molar)	8	
H ₂ O/CEOX (relación molar)	0,15	
Carga de catalizador (g)	0,5	
(*) WHSV se refiere a la alimentación a CEOX solo y para el catalizador para la fase activa sola.		
(#) El tiempo de contacto se refiere a toda la mezcla de alimentación y el catalizador compuesto.		
RENDIMIENTOS CATALÍTICOS		
Catalizador del ejemplo 1		
Tiempo (h)	1	20
Conversión de CEOX (%)	99,8	75,3
Selectividad a CLP (%)	93,6	95,4
Productividad del reactor de reconfiguración (kg de CEOX alim./h * litro de catalizador)	2,8	

TABLA 2

RENDIMIENTOS CATALÍTICOS (\$)		
Catalizador del ejemplo 3		
Tiempo (h)	1	20
Conversión de CEOX (%)	99,4	76,8
Selectividad a CLP (%)	93,0	94,1
Productividad del reactor de reconfiguración (kg de CEOX alim./h * litro de catalizador)	2,3	
(\$) Las condiciones de operación utilizadas son las mismas que las indicadas en la Tabla 1		

5

TABLA 3

RENDIMIENTOS CATALÍTICOS (\$)		
Catalizador del ejemplo 4		
Tiempo (h)	1	20
Conversión de CEOX (%)	99,2	77,0
Selectividad a CLP (%)	93,2	94,4
Productividad del reactor de reconfiguración (kg de CEOX alim./h * litro de catalizador)	2,3	
(\$) Las condiciones de operación utilizadas son las mismas que las indicadas en la Tabla 1		

TABLA 4

RENDIMIENTOS CATALÍTICOS (\$)		
Catalizador del ejemplo 5		
Tiempo (h)	1	20
Conversión de CEOX (%)	99,9	88,6
Selectividad a CLP (%)	92,9	94,8
Productividad del reactor de reconfiguración (kg de CEOX alim./h * litro de catalizador)	2,3	
(\$) Las condiciones de operación utilizadas son las mismas que las indicadas en la Tabla 1		

10

TABLA 5

RENDIMIENTOS CATALÍTICOS (\$)		
Catalizador del ejemplo comparativo 1		
Tiempo (h)	1	20
Conversión de CEOX (%)	99,7	84,7
Selectividad a CLP (%)	91,5	98,2
Productividad del reactor de reconfiguración (kg de CEOX alim./h * litro de catalizador)	2,0	
(\$) Las condiciones de operación utilizadas son las mismas que las indicadas en la Tabla 1		

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de catalizadores zeolíticos de tipo MFI por emulsión/gelificación que comprende las etapas siguientes:
- a) preparación de un sol de sílice mediante la hidrólisis de alcóxidos de silicio en un medio acuoso y en condiciones ácidas;
 - b) mezcla del sol de sílice con una dispersión acuosa de partículas de zeolita de tipo MFI;
 - c) basificación del sol híbrido (b) hasta unos valores no superiores a pH 6,0;
 - d) emulsificación/gelificación del sol híbrido en hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos o aromáticos, en presencia de un agente tensioactivo no iónico o una combinación adecuada de un agente tensioactivo no iónico y catiónico;
 - e) filtración, lavado con disolvente orgánico, posteriormente secado y finalmente calcinación de la composición catalítica así obtenida en una atmósfera oxidante a unas temperaturas superiores a 450°C, presentando la composición catalítica final un contenido en ligando de sílice comprendido entre 15% en peso y 20% en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente tensioactivo catiónico es una sal de amonio cuaternario que presenta la fórmula:
- $$[N R_1 R_2 R_3 R_4]^+ X^-$$
- en la que X es Cl, Br y R₁ R₂ R₃ R₄ son grupos alquilo C_nH_{2n+1}, iguales o distintos, con 1 ≤ n ≤ 18.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el agente tensioactivo catiónico es el bromuro de hexadeciltrimetilamonio o el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr).
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la emulsificación/gelificación del sol mezclado se lleva a cabo con un agente tensioactivo del tipo no iónico caracterizado porque presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (EHL) inferior a 9.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el agente tensioactivo no iónico se selecciona de entre monoésteres de sorbitán con un EHL que oscila entre 4 y 7.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el agente tensioactivo no iónico es el monooleato de sorbitán.
7. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, en el que el agente tensioactivo catiónico es el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr) y el agente tensioactivo no iónico es el monooleato de sorbitán.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la concentración de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr) es ≥ 0,3 g/l y está regulada de manera que la relación en peso de monooleato de sorbitán/CTMABr está comprendida entre 10 y 40, mientras que la concentración de monooleato de sorbitán está comprendida entre 5 g/l y 15 g/l.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la relación en peso monooleato de sorbitán/CTMABr está comprendida entre 15 y 25.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sol de sílice se obtiene por hidrólisis ácida del ortosilicato de tetraetilo.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los compuestos zeolíticos de tipo MFI se seleccionan de entre silicalita-1 o zeolitas que contienen aluminio u otros heteroátomos trivalentes o tetravalentes, tales como los del grupo III o Ti.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que los compuestos zeolíticos de tipo MFI se seleccionan de entre silicalita-1 o zeolitas en el que la relación molar Si/Al o Si/heteroátomos trivalentes o tetravalentes es > 1.000.
13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación en peso entre el compuesto zeolítico del tipo MFI y el ligando de sílice en la mezcla (b), ambos expresados como SiO₂, se lleva a un valor de 5,5.
14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración de la zeolita del tipo MFI en la mezcla (b) está comprendida entre 15 y 25% en peso.

15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la basificación del sol híbrido (b) se lleva a cabo a un valor de pH comprendido entre 5,2 y 5,8.
- 5 16. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la basificación del sol híbrido (b) se lleva a cabo mediante la adición de una solución acuosa de una base inorgánica u orgánica.
17. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la emulsificación/gelificación del sol híbrido se lleva a cabo en hidrocarburos parafínicos que presentan la fórmula C_nH_{2n+2} , en la que n está comprendido entre 6 y 16.
- 10 18. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que durante la operación de emulsificación, la relación volumétrica entre los hidrocarburos y el sol híbrido es $\geq 2,5$.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la relación volumétrica entre el hidrocarburo y el sol híbrido está comprendida entre 3,0 y 5,0.
- 15 20. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que la operación de emulsificación/gelificación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 25 °C.