

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 207**

51 Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01)

C07C 5/27 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2008 E 08290788 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2033938**

54 Título: **Preparación de un material compuesto poroso a base de zeolita EU-1 y su aplicación en la isomerización de compuestos aromáticos C₈**

30 Prioridad:

04.09.2007 FR 0706233

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

08.01.2015

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR**

72 Inventor/es:

**PATARIN, JOËL;
GUILLON, EMMANUELLE;
ROULEAU, LOIC y
GOERGEN, SIMONE**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 526 207 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

Preparación de un material compuesto poroso a base de zeolita EU-1 y su aplicación en la isomerización de compuestos aromáticos C₈

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la preparación de un material compuesto poroso que comprende cristales de zeolita EU-1 sobre su superficie externa y a la aplicación de dicho material para la isomerización de compuestos aromáticos C₈. Más en concreto, la preparación de dicho material de acuerdo con la invención usa la conversión en zeolita EU-1 de una estructura amorfa y porosa compuesta de uno o más óxidos inorgánicos. Esta conversión se realiza durante un tratamiento hidrotérmico llevado a cabo en presencia de una cantidad determinada de una fase acuosa externa.

10

Técnica anterior

La zeolita EU-1, de tipo estructural EUO, está descrita en la técnica anterior (W. M. Meier y D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure types", 5th Edition, 2001) y presenta una red microporosa monodimensional, cuyo diámetro de poros es de 4,1 × 5,4 Å (1 Å = 1 Angström=1×10⁻¹⁰ m). N. A. Briscoe y col. han enseñado que estos canales monodimensionales tienen bolsas laterales con una profundidad de 8,1 Å y un diámetro de 6,8 × 5,8 Å (Zeolites, 8, 74, 1988).

20

La solicitud de patente europea EP-A-0.042.226 describe la zeolita EU-1 con la siguiente fórmula:

25

al menos 10 XO₂:Y₂O₃:0,5-1,5R_{2m}O:0-100 H₂O

donde R representa un catión de valencia n, X representa silicio y/o germanio, Y representa al menos un elemento seleccionado entre aluminio, hierro, galio, y boro. También describe el procedimiento para la preparación de dicha zeolita EU-1, que comprende la mezcla en medio acuoso de al menos una fuente de un elemento X, de al menos una fuente de un elemento Y, y de un compuesto orgánico que contiene nitrógeno que actúa como agente estructurante Q, que es el derivado alquilado de un α-ω polimetileno diamonio, o un producto de degradación de dicho derivado, o también precursores de dicho derivado. A continuación la mezcla de reacción se pone bajo presión autógena, a una temperatura comprendida entre 85 y 250 °C, hasta que se forman los cristales de zeolita. El producto obtenido se recupera por filtración, se lava, se seca, se calcina para retirar el agente estructurante orgánico y opcionalmente se somete a intercambio de iones para obtener la forma ácida de la zeolita EU-1. Se conoce el uso de la forma ácida de la zeolita EU-1 preparada de esta forma en un procedimiento para la isomerización de compuestos aromáticos C₈. La zeolita EU-1, preparada mediante el procedimiento convencional descrito en la solicitud de patente europea EP-A-0.042.226, se obtiene en forma de polvo y requiere su formación con un aglutinante antes de su uso como catalizador. A continuación se deposita un metal hidrogenante sobre la zeolita y/o sobre el aglutinante. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 6.057.486 describe un catalizador para la isomerización de compuestos aromáticos C₈ y que tiene del 1 al 90 % en peso de zeolita EU-1 mezclada de forma homogénea con un aglutinante inorgánico, por ejemplo alúmina, y que tiene del 0,01 al 20 % en peso de al menos un elemento del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos.

30

35

40

45

La homogenización de una zeolita en polvo con una matriz mediante técnicas de conformación es una operación delicada. Una alternativa más atractiva para la formación de catalizadores es la deposición directa de los cristales de zeolita sobre un soporte durante la fase de síntesis de la zeolita. Otra ventaja de dicho procedimiento es que ya no es necesario el uso de aglutinante para fijar la zeolita sobre el soporte.

50

Van der Puil y col. (Microporous and Mesoporous Materials 27 (1999) 95-106), por ejemplo, sumergieron soportes de alfa-alúmina en una solución acuosa que contiene todos los reactivos necesarios para la formación de una zeolita. Esta mezcla que contiene los soportes inorgánicos se somete a un tratamiento hidrotérmico para permitir la cristalización de la zeolita. Los cristales formados se depositan sobre la superficie del soporte hasta que la superficie externa de este soporte esté completamente cubierta.

55

Otros procedimientos para la preparación de catalizadores por vía directa durante la síntesis de la zeolita ponen en práctica la conversión en zeolita de reactivos que se han conformado. La solicitud de patente internacional WO 99/16709 describe un procedimiento de preparación que posibilita la preservación de cierta porosidad intercrystalina en la estructura zeolítica. Como reactivo para formar la zeolita se usa una estructura inorgánica reactiva y porosa, por ejemplo una estructura silícica meso- y/o macroporosa. A continuación, esta estructura se impregna en seco con soluciones acuosas de otros reactivos necesarios para la formación de una zeolita (agente estructurante, agente mineralizante, elemento estructural, etc.). A continuación se realiza el tratamiento hidrotérmico en ausencia de cantidad suficiente de agua, que podría provocar una gelificación sustancial de la superficie. La cristalización comienza en la superficie interna y a continuación se extiende por toda la estructura. Al menos el 15 % de la estructura inorgánica de partida se convierte en zeolita. Se conserva la morfología macroscópica de la estructura inicial y se conserva al menos el 25 % del volumen poroso.

60

65

Sumario y beneficio de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material compuesto poroso formado a partir de un núcleo amorfo a base de una mezcla de óxido de silicio y óxido de aluminio sobre el que se dispersan cristales de zeolita EU-1, dicho procedimiento que comprende al menos las siguientes etapas:

- 1) impregnación de un sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio con al menos una solución acuosa que comprende al menos un catión de diamonio cuaternario Q de fórmula $[R_1R_2R_3-N-(CH_2)_n-N-R_4R_5R_6]^{2+}$, n que está comprendido entre 3 y 12, R_1 a R_6 , iguales o diferentes, son grupos alquilo o hidroxialquilo con 1 a 8 átomos de carbono, y hasta 5 de los grupos R_1 a R_6 pueden ser átomos de hidrógeno, cada etapa de impregnación de acuerdo con dicha etapa 1) que va seguida de secado a una temperatura inferior a 200 °C,
- 2) el tratamiento hidrotérmico, realizado en el autoclave de volumen V (ml) con vapor de agua y a una temperatura T comprendida entre 120 y 220 °C, de dicho sólido de la etapa 1), la cantidad de agua introducida previamente en dicho autoclave que es estrictamente superior a una cantidad volumétrica igual a $V \cdot [23,48 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 - 48 \cdot 10^{-8} \cdot T^{2+} + 5 \cdot 10^{-5} \cdot T - 0,002]$ e inferior o igual a $0,25 \cdot V$, y es tal que dicho sólido no está en contacto directo con ella,
- 3) el secado y la calcinación del sólido de la etapa 2) para así obtener dicho material compuesto poroso.

La preparación de dicho material de acuerdo con la invención pone en práctica la conversión en zeolita EU-1 de una estructura amorfa y porosa compuesta de uno o más óxidos inorgánicos. Esta conversión se realiza durante dicho tratamiento hidrotérmico llevado a cabo en presencia de una cantidad determinada de agua. En primer lugar se produce un fenómeno de cristalización sobre la superficie externa del sólido antes de proseguir, dependiendo del tiempo de síntesis, hacia el interior del sólido. La síntesis se interrumpe antes de que la tasa de conversión de la zeolita EU-1 supere el 15 % en peso. El núcleo del material sigue siendo amorfo.

La presente invención también se refiere a la preparación de un catalizador que comprende dicho material compuesto poroso, dicho catalizador que también comprende al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos. De acuerdo con la invención, los cristales de zeolita EU-1 están dispersos sobre la superficie externa de dicho núcleo de dicho material compuesto poroso y no es necesario el uso de aglutinante para conformar la zeolita, lo que constituye una ventaja valiosa para la preparación del catalizador de acuerdo con la invención. Dicho catalizador se usa de forma ventajosa en un procedimiento para la isomerización de una fracción aromática que comprende al menos un compuesto aromático con ocho átomos de carbono por molécula. Sorprendentemente se ha descubierto que dicho catalizador, por ejemplo en forma de cuentas o extruidos, que comprende un material compuesto poroso formado de un núcleo amorfo sobre el que se dispersan los cristales de zeolita EU-1, da lugar a mayores rendimientos catalíticos en términos de rendimiento de xilenos cuando dicho catalizador se usa en un procedimiento para la isomerización de una fracción aromática que comprende al menos un compuesto aromático con ocho átomos de carbono por molécula.

Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un material compuesto poroso formado de un núcleo amorfo a base de una mezcla de óxido de silicio y óxido de aluminio sobre el que se dispersan cristales de zeolita EU-1, dicho procedimiento que comprende al menos de las siguientes etapas:

- 1) la impregnación de un sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio con al menos una solución acuosa que comprende al menos un catión de diamonio cuaternario Q de fórmula $[R_1R_2R_3-N-(CH_2)_n-N-R_4R_5R_6]^{2+}$, n que está comprendido entre 3 y 12, R_1 a R_6 , iguales o diferentes, son grupos alquilo o hidroxialquilo con 1 a 8 átomos de carbono, y hasta 5 de los grupos R_1 a R_6 pueden ser átomos de hidrógeno, cada etapa de impregnación de acuerdo con dicha etapa 1) que va seguida de secado a una temperatura inferior a 200 °C,
- 2) el tratamiento hidrotérmico, realizado en el autoclave de volumen V (ml) con vapor de agua y a una temperatura T comprendida entre 120 y 220 °C, de dicho sólido de la etapa 1), la cantidad de agua introducida previamente en dicho autoclave que es estrictamente superior a una cantidad volumétrica igual a $V \cdot [23,48 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 - 48 \cdot 10^{-8} \cdot T^{2+} + 5 \cdot 10^{-5} \cdot T - 0,002]$ e inferior o igual a $0,25 \cdot V$, y es tal que dicho sólido no está en contacto directo con ella,
- 3) el secado y la calcinación del sólido de la etapa 2) para así obtener dicho material compuesto poroso.

De acuerdo con la invención, el material preparado mediante el procedimiento de la invención es un material compuesto poroso formado de un núcleo amorfo a base de una mezcla de óxido de silicio y óxido de aluminio sobre el que se dispersan cristales de zeolita EU-1. Dicho material obtenido de esta forma es principalmente macroporoso. Tiene poros más grandes y un volumen de poro al menos un 30 % inferior que el volumen de poro del sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio usado para la puesta en práctica de dicha etapa 1) del procedimiento de la invención. El núcleo amorfo de dicho material está formado de una mezcla de óxido de silicio y óxido de aluminio. Los cristales y aglomerados de cristales de zeolita EU-1 están dispersos sobre la superficie externa de dicho núcleo sin que una capa continua y cristalizada de zeolita EU-1 cubra completamente

dicha superficie. Dicho material se caracteriza por microscopía electrónica de transmisión (MET) y por microscopía electrónica de barrido (MEB). Dicho material compuesto poroso preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención se puede presentar en diferentes formas macroscópicas, por ejemplo, en forma de extruidos o cuentas, preferentemente en forma de extruidos. De acuerdo con la invención, dicho material compuesto poroso se encuentra en la misma forma macroscópica que la del sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio usado para la puesta en práctica de dicha etapa 1) del procedimiento de la invención.

El sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio usado para la puesta en práctica de la etapa 1) del procedimiento para la preparación del material de acuerdo con la invención es, por ejemplo, una sílice-alúmina amorfa que tiene una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global de al menos 10 y preferentemente comprendida entre 10 y 150. Dicha sílice-alúmina puede estar en diferentes formas macroscópicas, por ejemplo en forma de extruidos, cuentas o cualquier otra forma conocida por el experto en la materia. El tamaño medio de dicha sílice-alúmina puede variar entre 0,1 y 5 mm y preferentemente entre 0,5 y 3 mm. Presenta un sistema poroso ordenado o aleatorio, compuesto de meso- y/o macroporos, es decir, con un diámetro promedio de poro superior a 2 nm y un volumen de poro comprendido entre 0,01 y 2 $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$ y preferentemente entre 0,1 y 1,5 $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$. De acuerdo con la invención, dicho material compuesto poroso se encuentra en la misma forma macroscópica que la sílice-alúmina.

El sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio usado para la puesta en práctica de la etapa 1) del procedimiento de preparación del material de acuerdo con la invención también se puede obtener mediante la impregnación de una solución acuosa que contiene aluminio sobre una estructura constituida por al menos un óxido de silicio. El óxido de silicio usado es una estructura que se puede presentar en diferentes formas macroscópicas, por ejemplo en forma de extruidos, cuentas o cualquier otra forma conocida por el experto en la materia. El diámetro promedio de dicha estructura constituida por óxido de silicio usado puede oscilar entre 0,1 y 5 mm y preferentemente entre 0,5 y 3 mm. Dicha estructura constituida por óxido de silicio tiene un sistema poroso ordenado o aleatorio, que comprende meso- y/o macroporos, es decir, con un diámetro promedio de poro superior a 2 nm y un volumen de poro comprendido entre 0,01 y 2 $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$ y preferentemente entre 0,1 y 1,5 $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$.

De acuerdo con la realización de impregnación de dicha solución acuosa que contiene aluminio sobre dicha estructura de óxido de silicio, dicho sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio presenta aluminio distribuido de forma homogénea dentro de la estructura constituida por óxido de silicio o aluminio depositado sobre la superficie externa de dicha estructura constituida por óxido de silicio.

Para obtener un sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio que presenta aluminio distribuido de forma homogénea dentro de la estructura constituida por óxido de silicio, la estructura constituida por óxido de silicio se impregna a temperatura ambiente, en seco, en exceso o según cualquier otro método conocido por el experto en la materia, con una solución acuosa que comprende una fuente de aluminio. El método de impregnación preferido es la impregnación en seco y el volumen de la solución acuosa que contiene aluminio a impregnar preferentemente es igual al volumen de poro de la estructura constituida por óxido de silicio.

Después de la impregnación, dicho sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio que presenta aluminio distribuido de forma homogénea dentro de la estructura constituida por óxido de silicio tiene una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global de al menos 10 y preferentemente comprendida entre 10 y 150.

Para obtener un sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio que presenta aluminio depositado sobre la superficie externa de dicha estructura constituida por óxido de silicio, la estructura constituida por óxido de silicio en primer lugar se impregna con un líquido exento de aluminio. Preferentemente, la impregnación se realiza en seco, a temperatura ambiente, con un volumen de líquido igual o ligeramente inferior al volumen de poro de la estructura de óxido de silicio. El volumen de poro de dicha estructura constituida por óxido de silicio está rellena con este líquido al menos un 90 %, preferentemente entre el 95 y el 99 %. El líquido exento de aluminio y usado para bloquear la porosidad de la estructura constituida por óxido de silicio se selecciona de forma ventajosa entre agua, un disolvente orgánico o una mezcla de agua y disolvente orgánico. Es posible usar un alcohol, un compuesto que comprende una función de amonio cuaternario, un ácido orgánico, un poliol como disolvente orgánico u otros disolventes conocidos por el experto en la materia, dicho disolvente orgánico que tiene la propiedad de descomponerse entre 100 y 1000 °C para su eliminación mediante calcinación. A continuación dicha estructura se impregna, mediante impregnación en seco o en exceso, preferentemente mediante impregnación en seco, con una solución acuosa de una fuente de aluminio. De esta forma, se reduce o incluso se impide la difusión de aluminio en los poros de la estructura constituida por óxido de silicio y el aluminio se deposita principalmente sobre la superficie externa de dicha estructura. El sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio usado para la puesta en práctica de dicha etapa 1) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención tiene una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global de al menos 200. El material compuesto poroso preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención y preparado a partir de un sólido que presenta aluminio depositado sobre la superficie externa de dicha estructura constituida por óxido de silicio se caracteriza por un coeficiente de distribución de aluminio inferior a 0,5, preferentemente inferior a 0,4 y muy preferentemente inferior a 0,3. Dicho coeficiente de distribución de aluminio, obtenido mediante una microsonda de Castaing, corresponde a la relación de las concentraciones de aluminio en el núcleo de un extruido o de una cuenta de dicho material compuesto poroso en comparación con la del extremo de este mismo extruido o esta cuenta según la forma macroscópica de dicho material.

De acuerdo con la invención, dicho material compuesto poroso se encuentra en la misma forma macroscópica que la de la estructura constituida por óxido de silicio cuando dicho sólido usado para la puesta en práctica de la etapa 1) se obtiene mediante impregnación de una solución acuosa que contiene aluminio sobre dicha estructura de óxido de silicio.

5 La fuente de aluminio usada para la impregnación sobre la estructura constituida por óxido de silicio de forma ventajosa puede ser cualquier compuesto que comprenda aluminio y que sea capaz de liberar el aluminio en solución acuosa en forma reactiva. La fuente de aluminio preferentemente es aluminato sódico o una sal de aluminio, por ejemplo, cloruro, nitrato, hidróxido o sulfato, o incluso un alcóxido de aluminio.

10 Después de la impregnación del aluminio, que se distribuye de forma homogénea dentro de la estructura constituida por óxido de silicio o se deposita sobre la superficie externa de dicha estructura constituida por óxido de silicio, dicho sólido que comprende óxido de silicio y óxido de aluminio se seca de forma ventajosa a una temperatura por debajo de 200 °C, preferentemente por debajo de 120 °C, y muy preferentemente por debajo de 100 °C y/o de forma ventajosa se calcina al aire a una temperatura comprendida entre 150 °C y 1000 °C, preferentemente entre 300 °C y 700 °C, e incluso más preferentemente entre 400 °C y 650 °C durante un periodo de 1 hora a 20 horas.

15 De acuerdo con la etapa 1) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, dicho sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio se impregna con al menos una solución acuosa que comprende al menos un catión de diamonio cuaternario Q de fórmula $[R_1R_2R_3-N-(CH_2)_n-N-R_4R_5R_6]^{2+}$, n que está comprendido entre 3 y 12, R₁ a R₆, iguales o diferentes, son grupos alquilo o hidroxialquilo con 1 a 8 átomos de carbono, y hasta 5 de los grupos R₁ a R₆ pueden ser átomos de hidrógeno. Preferentemente, n es igual a 6, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son grupos metilo: este es el catión de hexametonio. La impregnación de dicho sólido que contiene óxidos de silicio y aluminio se realiza a temperatura ambiente, en seco, en exceso o según cualquier otro método conocido por el experto en la materia, con una solución acuosa que comprende al menos dicho catión de diamonio cuaternario Q. El método de impregnación preferido es impregnación en seco y el volumen de la solución acuosa que comprende al menos dicho catión Q a impregnar es inferior o igual al volumen de poro del sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio. Dicho catión Q está presente en forma de hidróxido o en forma de sal halogenada, preferentemente en forma de hidróxido. Preferentemente, dicha solución acuosa que comprende dicho catión Q comprende hidróxido de hexametonio.

20 La impregnación de la solución acuosa que comprende dicho catión de diamonio cuaternario Q de forma ventajosa se repite varias veces, por ejemplo se realizan tres impregnaciones. Después de cada etapa de impregnación se realiza un secado a una temperatura inferior a 200 °C, preferentemente inferior a 120 °C y muy preferentemente inferior a 100 °C para evaporar el agua y liberar el volumen de poro para su impregnación sucesiva.

35 Al final de la(s) etapa(s) de impregnación y secado de acuerdo con dicha etapa 1) del procedimiento de la invención, el sólido tiene la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al menos 10,
OH ⁻ /SiO ₂	0,1 a 6,0, preferentemente de 0,1 a 1,0,
(M + Q)/Al ₂ O ₃	0,5 a 100,
Q/(M + Q)	0,1 a 1,
H ₂ O/SiO ₂	0 a 20,

40 M representa un catión monovalente, que procede de fuentes de silicio y aluminio, seleccionado entre metales alcalinos y amonio. Preferentemente, M es sodio.

45 Según la etapa 2) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, dicho sólido de dicha etapa 1) y que contiene al menos los óxidos de silicio y aluminio se somete a un tratamiento hidrotérmico, realizado en un autoclave de volumen V (ml) con vapor de agua y a una temperatura T comprendida entre 120 y 220 °C, para dar lugar a la formación de cristales de zeolita EU-1, dispersos en la superficie de dicho sólido. Según dicha etapa 2), la cantidad de agua introducida previamente en dicho autoclave es estrictamente superior a un volumen igual a $V * [23,48 * 10^{-10} * T^3 - 48 * 10^{-8} * T^{2+} + 5 * 10^{-5} * T - 0,002]$ y es inferior o igual a 0,25*V, y es tal que dicho sólido no está en contacto directo con el agua.

50 Para la puesta en práctica de dicha etapa 2) del procedimiento de la invención, dicho sólido de la etapa 1) del procedimiento de la invención se coloca de forma ventajosa sobre un soporte de acero inoxidable, localizado en la parte superior o central de un autoclave. En el fondo de este autoclave hay presente agua que no está en contacto directo con dicho sólido. La cantidad de agua introducida en el fondo del autoclave se selecciona de forma que sea suficiente para que la atmósfera en torno a dicho sólido esté saturada con vapor de agua y para que el agua se recondense sobre dicho sólido. El volumen de agua introducido en el fondo del autoclave es estrictamente superior a un volumen igual a $V * [23,48 * 10^{-10} * T^3 - 48 * 10^{-8} * T^{2+} + 5 * 10^{-5} * T - 0,002]$ y es inferior o igual a un volumen igual a 0,25*V, V que es el volumen del autoclave expresado en ml y T es la temperatura del tratamiento hidrotérmico expresada en °C. Preferentemente, el tratamiento hidrotérmico se realiza a una temperatura de 180 °C en un autoclave de 100 ml, la cantidad de agua introducida en el fondo del autoclave y que no está en contacto directo con el sólido es superior a 0,5 ml, preferentemente al menos igual a 1 ml e incluso más preferentemente al menos igual a 4 ml. El agua que se recondensa sobre el sólido provoca la gelificación de la superficie externa de dicho sólido, de manera que se

produce un fenómeno de cristalización, que comienza en la superficie externa de dicho sólido antes proseguir, en función del tiempo de síntesis, hacia el interior del sólido. La "gelificación superficial" corresponde, dentro del significado de la presente invención, a una disolución importante en la superficie del sólido inorgánico acompañada de una pérdida de porosidad superficial y a la formación, también en la superficie, de una fase amorfa más densa. El núcleo se encuentra menos afectado por el fenómeno de gelificación superficial de forma que su porosidad se ve menos modificada que en la superficie durante la cristalización. De acuerdo con la invención, el fenómeno de gelificación de la superficie externa se produce de tal manera que el núcleo del material compuesto poroso preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención sigue siendo amorfo, la gelificación de la superficie externa crea una barrera de difusión que limita la progresión de la cristalización de la superficie externa hacia el núcleo. No se observa fenómeno de cristalización en el núcleo de dicho material, los cristales de zeolita EU-1 únicamente están presentes sobre la superficie externa de dicho núcleo amorfo.

El tratamiento hidrotérmico, realizado mediante la puesta en práctica de dicha etapa 2) del procedimiento de la invención, se llevó a cabo a una presión de reacción autógena, a una temperatura comprendida entre 120 °C y 220 °C, preferentemente entre 140 °C y 200 °C, y muy preferentemente a una temperatura comprendida entre 150 y 190 °C. La duración de la síntesis es de 1 hora a varios días, preferentemente, de 6 horas a 7 días e incluso más preferentemente de 12 horas a 4 días. La síntesis se detiene de forma ventajosa cuando el nivel de conversión en zeolita EU-1 es inferior o igual al 15 % en peso, preferentemente inferior o igual al 10 % en peso. El nivel de conversión es de al menos el 1 % en peso, preferentemente de al menos el 4 % en peso, en la superficie y es inferior al 3 % en peso y preferentemente inferior al 1 % en peso en el núcleo del material.

La tasa de conversión en zeolita EU-1 se determina mediante difracción de rayos X con respecto a una muestra de referencia constituida en su totalidad por zeolita EU-1 100 % cristalina. Más en concreto, se calcula a partir del diagrama de difracción del material compuesto poroso preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención al comparar con el de dicha muestra de referencia constituida en su totalidad por zeolita EU-1 100 % cristalina. Dicha muestra de referencia está constituida por una zeolita EU-1 preparada de acuerdo con las enseñanzas descritas en la solicitud de patente EP A-0.042.226 y que es 100 % cristalina. La tasa de conversión, expresada en % en peso, corresponde a la relación del área superficial de los picos del material compuesto poroso preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención sobre la superficie de los picos de la zeolita EU-1 de referencia 100 % cristalizada, después de restar el ruido de fondo del campo del ángulo de difracción 2θ entre 13° y 32°.

Al final de dicha etapa 2) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, el material obtenido está en su forma de síntesis en bruto. Se recupera, se lava, y según la etapa 3) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, se seca, preferentemente a una temperatura inferior a 200 °C y muy preferentemente inferior a 120 °C, y a continuación se calcina. La calcinación se realiza mediante los métodos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, bajo una corriente de aire seco para eliminar el catión de diamonio cuaternario Q que actúa como agente estructurante orgánico ocluido en los microporos del material. La calcinación se realiza de forma ventajosa a una temperatura comprendida entre 150 °C y 1000 °C, de forma más ventajosa comprendida entre 300 °C y 700 °C, e incluso de forma más ventajosa comprendida entre 400 °C y 650 °C durante un periodo comprendido preferentemente entre 1 hora y 40 horas y más preferentemente comprendido entre 10 y 20 horas. Si el material calcinado contiene cationes M^+ en forma de cationes de metales alcalinos, se realiza al menos una etapa de intercambio aniónico, por ejemplo, con al menos una solución acuosa de NH_4NO_3 , para eliminar al menos parte y preferentemente todos los cationes de metales alcalinos.

Un objeto de la presente invención también es la preparación de un catalizador a partir del material compuesto poroso preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención descrito anteriormente. Dicho procedimiento para la preparación de dicho catalizador comprende al menos una etapa que supone la impregnación de dicho material compuesto poroso con al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos y opcionalmente al menos un metal seleccionado entre los metales de los grupos IIIA y IVA.

La preparación del catalizador de acuerdo con la invención, después de la preparación del material de acuerdo con las tres etapas de preparación del procedimiento descrito anteriormente, se puede realizar mediante cualquier método conocido por el experto en la materia. Preferentemente, después de la calcinación realizada al final de la etapa 3) del procedimiento para la preparación del material de acuerdo con la invención y cualquier etapa de intercambio iónico, por ejemplo, con una solución acuosa de NH_4NO_3 , se introduce al menos un metal del grupo VIII en dicho material, en concreto mayoritariamente en el núcleo, o mayoritariamente en los cristales de zeolita EU-1 o también en la combinación de núcleo-zeolita. La deposición de dicho metal sobre el núcleo se realiza de forma ventajosa mediante la técnica de impregnación en seco, la técnica de impregnación en exceso o mediante intercambio iónico. Cuando se introducen varios metales, estos se pueden introducir todos de la misma manera o mediante técnicas diferentes.

Todos los precursores de metales del grupo VIII son adecuados para la deposición de uno o más metales del grupo VIII sobre el material preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención en tres etapas descritas anteriormente. En particular, para cualquier metal noble del grupo VIII, es posible el uso de compuestos de amonio o compuestos tales como por ejemplo cloroplatinato de amonio, dicloruro de platinodicarbonilo, ácido hexahidroplatínico, cloruro de paladio o nitrato de paladio. El platino generalmente se introduce en forma de ácido hexacloroplatínico. La introducción del metal noble del grupo VIII preferentemente se realiza mediante impregnación usando una solución acuosa u orgánica de uno de los compuestos metálicos mencionados anteriormente. Entre los disolventes orgánicos que se pueden usar, se pueden mencionar los hidrocarburos parafínicos, nafténicos o

aromáticos que contienen, por ejemplo, de 6 a 12 átomos de carbono por molécula, y los compuestos orgánicos halogenados que contienen, por ejemplo, de 1 a 12 átomos de carbono por molécula. Se pueden mencionar, por ejemplo, n-heptano, metilciclohexano, tolueno y cloroformo. También es posible usar mezclas de disolventes.

5 El control de ciertos parámetros aplicado durante la deposición, en particular la naturaleza del precursor del metal(es) del grupo VIII usado(s), posibilita dirigir la deposición de dicho(s) metal(es) principalmente hacia el núcleo del material preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención o hacia los cristales de zeolita.

Así, para introducir el metal(es) del grupo VIII, preferentemente platino y/o paladio, principalmente en el núcleo, se puede poner en práctica un intercambio aniónico con ácido hexacloroplatínico y/o ácido hexacloropaládico, en presencia de un agente competitivo, por ejemplo ácido clorhídrico, la deposición que en general va seguida de calcinación, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 350 y 550 °C y durante un periodo comprendido entre 1 y 4 horas. Con dichos precursores, el metal(es) del grupo VIII se deposita(n) principalmente sobre el núcleo y dicho(s) metal(es) tiene(n) una buena dispersión y una buena distribución macroscópica dentro de los extruidos o las cuentas del catalizador.

15 También se puede contemplar la deposición de metal(es) del grupo VIII, preferentemente platino y/o paladio, mediante intercambio de cationes de manera que dicho(s) metal(es) se deposite(n) principalmente sobre los cristales de zeolita. Así, en el caso de platino, el precursor se puede seleccionar, por ejemplo, entre:

- compuestos de amonio tales como las sales tetramínicas de paladio (II) de fórmula $Pt(NH_3)_4X_2$, sales hexamínicas de platino (IV) de fórmula $Pt(NH_3)_6X_4$; sales halogenopentamínicas de platino (IV) de fórmula $(PtX(NH_3)_5)X_3$; sales N-tetrahalogenodiamínicas de platino de fórmula $PtX_4(NH_3)_2$; y
- los compuestos halogenados de fórmula $H(Pt(acac)_2X)$;

25 X que es un halógeno seleccionado del grupo formado por cloro, flúor, bromo y yodo, X que es preferentemente cloro, y "acac" que representa el grupo acetilacetato (de fórmula $C_5H_7O_2$), derivado de acetilacetona. Con dichos precursores, el metal(es) del grupo VIII se deposita(n) principalmente sobre los cristales de zeolita y dicho(s) metal(es) tiene(n) una buena dispersión y una buena distribución macroscópica dentro de los extruidos o las cuentas del catalizador.

La impregnación en seco del metal del grupo VIII sobre el material da lugar a la deposición de dicho metal tanto sobre el núcleo como sobre los cristales de zeolita.

30 Preferentemente, se usará la técnica de impregnación en seco, para promover la deposición del metal del grupo VIII en una costra del material compuesto poroso preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención en tres etapas descritas anteriormente: el coeficiente de distribución macroscópico de dicho(s) metal(es) del grupo VIII, calculado a partir del perfil de distribución de dicho(s) metal(es) del grupo VIII determinado mediante una microsonda de Castaing, es inferior a 0,7, preferentemente inferior a 0,6. Dicho coeficiente se define como la relación de las concentraciones de dicho(s) metal(es) del grupo VIII en el núcleo de un extruido o cuenta del catalizador en comparación con la del extremo de este mismo extruido o esta misma cuenta según la forma macroscópica de dicho catalizador.

40 En el caso en el que el catalizador preparado de acuerdo con la invención también contenga al menos un metal seleccionado entre los metales de los grupos IIIA y IVA, pueden ser adecuadas todas las técnicas de deposición de dicho metal conocidas por el experto en la materia y todos los precursores de dichos metales.

Es posible añadir metal(es) del grupo VIII y el (los) de los grupos IIIA y IVA, bien por separado o simultáneamente en al menos una etapa unitaria. Cuando se añade por separado al menos un metal de los grupos IIIA y IVA, es preferible que se añadan después del metal del grupo VIII.

45 El metal adicional seleccionado entre los metales de los grupos IIIA y IVA se puede introducir entre compuestos tales como por ejemplo los cloruros, bromuros y nitratos de los metales de los grupos IIIA y IVA. Por ejemplo, en el caso del indio, de forma ventajosa se usa el nitrato o el cloruro. El metal adicional seleccionado entre los metales de los grupos IIIA y IVA también se puede introducir en forma de al menos un compuesto orgánico seleccionado entre el grupo constituido por los complejos de dicho metal, en particular los complejos policetónicos del metal y los hidrocarbilmetales tales como alquilos, cicloalquilos, arilos, alquilarilos y arilalquilos metálicos. En este último caso, la introducción del metal se realiza de forma ventajosa usando una solución del compuesto organometálico de dicho metal en un disolvente orgánico. También es posible usar compuestos organohalogenados del metal. Como compuestos orgánicos de metales se pueden mencionar en particular tetrabutilestaño, en el caso del estaño, y trifenilindio, en el caso del indio.

55 Si el metal adicional seleccionado entre los metales de los grupos IIIA y IVA se introduce antes que el metal del grupo VIII, el compuesto del metal IIIA o IVA usado en general se selecciona del grupo constituido por el haluro, nitrato, acetato, tartrato, carbonato y oxalato del metal. A continuación, la introducción se realiza de forma ventajosa en solución acuosa. Pero también se puede introducir usando una solución de un compuesto organometálico del metal, por ejemplo, tetrabutilestaño. En este caso, antes de la introducción de al menos un metal del grupo VIII, se realizará la calcinación al aire.

Por otra parte, entre las deposiciones sucesivas de los diferentes metales se pueden aplicar tratamientos intermedios tales como, por ejemplo, calcinación y/o reducción.

65 La preparación del catalizador generalmente concluye con la calcinación, normalmente a una temperatura comprendida entre 250 °C y 600 °C, durante un periodo comprendido entre 0,5 y 10 horas, preferentemente precedida del secado, por ejemplo en un horno, a una temperatura que oscila entre temperatura ambiente y 250 °C, preferentemente entre 40 °C y 200 °C. Dicha etapa de secado preferentemente se realiza durante el incremento de

temperatura necesario para realizar dicha calcinación. La calcinación opcionalmente va seguida de reducción en hidrógeno, en general a una temperatura comprendida entre 300 y 600 °C, preferentemente entre 350 °C y 550 °C, y durante un periodo comprendido entre 1 y 10 horas, preferentemente entre 2 y 5 horas, para así obtener dicho(s) metal(es) principalmente en la forma reducida necesaria para la actividad catalítica.

5 En caso de que el catalizador preparado de acuerdo con la presente invención contenga azufre, el azufre se introduce sobre el catalizador calcinado, que contiene el elemento(s) mencionado(s) anteriormente, *in situ* antes de la reacción catalítica, o *ex situ*. La sulfuración se realiza usando cualquier agente sulfurante conocido por el experto en la materia, tal como por ejemplo dimetildisulfuro o sulfuro de hidrógeno. La sulfuración se produce después de la reducción. En el caso de la sulfuración *in situ*, la reducción, si el catalizador no se ha reducido de antemano, se produce antes de la sulfuración. En el caso de la sulfuración *ex situ*, se realiza la reducción y a continuación la sulfuración.

15 El catalizador preparado de esta forma contiene, además de un núcleo amorfo sobre el que están dispersos cristales de zeolita EU-1, al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos, preferentemente seleccionado del grupo formado por platino y paladio, incluso más preferentemente platino. El contenido en peso de dicho(s) metal(es) del grupo VIII en general está comprendido entre el 0,01 y el 2,0 %, preferentemente entre el 0,05 y el 1,0 %. Dicho catalizador opcionalmente comprende al menos un metal adicional seleccionado entre los metales de los grupos IIIA y IVA de la tabla periódica de los elementos, preferentemente seleccionados entre indio y estaño. El contenido en peso de dicho(s) metal(es) adicional(es) en general está comprendido entre el 0,01 y el 2,0 %, preferentemente entre el 0,05 y el 1,0 %. Dicho catalizador también comprende azufre de forma ventajosa, cuyo nivel es tal que la relación del número de átomos de azufre al número de átomos de metal del grupo VIII depositado está comprendido entre 0,5 y 2.

25 También es un objeto de la presente invención un procedimiento de isomerización de una fracción que contiene al menos un compuesto aromático con ocho átomos de carbono por molécula, dicho procedimiento que comprende la puesta en contacto de dicha fracción aromática con al menos dicho catalizador preparado de acuerdo con dicho procedimiento descrito anteriormente y presente en un reactor catalítico. Dicha fracción aromática que contiene al menos un compuesto aromático que tiene ocho átomos de carbono por molécula comprende en particular como compuesto aromático que tiene ocho átomos de carbono por molécula únicamente una mezcla de xilenos, o únicamente etilbenceno o una mezcla de xileno(s) y etilbenceno.

El catalizador usado en el procedimiento de isomerización de las fracciones aromáticas C₈ de acuerdo con la presente invención se encuentra en forma de cuentas o extruidos.

35 Dicho procedimiento de isomerización en general se pone en práctica según las siguientes condiciones operativas:

- una temperatura comprendida entre 300 °C y 500 °C, preferentemente entre 320 °C y 450 °C e incluso más preferentemente entre 340 °C y 430 °C,
- una presión parcial hidrógeno comprendida entre 0,3 y 1,5 MPa, preferentemente entre 0,4 y 1,2 MPa e incluso más preferentemente entre 0,7 y 1,2 MPa,
- una presión total comprendida entre 0,45 y 1,9 MPa, preferentemente entre 0,6 y 1,5 MPa,
- una velocidad espacial de alimentación, expresada en kilogramos de carga introducida por kilogramo de catalizador y hora, comprendida entre 0,25 y 30 h⁻¹, preferentemente entre 1 y 10 h⁻¹, e incluso más preferentemente entre 2 y 6 h⁻¹.

45 Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance. Los materiales preparados en los siguientes ejemplos 1 a 6 se han caracterizado mediante difracción de rayos X (Panalytical, X'Pert), mediante espectroscopía electrónica de barrido (JEOL, JSM 6340), mediante microscopía electrónica de transmisión (FEI, Tecnai) y mediante microsonda de Castaing (JEOL, 8800R).

50 La muestra de referencia constituida en su totalidad por zeolita EU-1, usada en los siguientes ejemplos, se prepara según las enseñanzas descritas en la solicitud de patente EP A-0.042.226 y es 100 % cristalina.

55 **Ejemplo 1 (de la invención):** Preparación de un material compuesto poroso M1 que contiene el 5 % en peso de zeolita EU-1

Como estructura porosa y amorfa, se tomaron 7 g de extruidos de sílice suministrados por la empresa Saint Gobain NorPro, que tienen un diámetro promedio de 1,5 mm, un volumen de poro de 1 ml·g⁻¹ y un diámetro promedio de poro de 10 nm.

60 A continuación estos extruidos de sílice se impregnaron en seco y a temperatura ambiente con una solución que comprende 0,55 g de aluminato sódico (Carlo Erba) en 7 ml de agua destilada. A continuación los extruidos impregnados se calcinaron al aire a 500 °C durante 2 horas.

65 Se prepara una solución acuosa de hidróxido de hexametonio, haciendo reaccionar 6 g de bromuro de hexametonio (Acros) con 4,6 g de óxido de plata (Alfa Aesar) en 12 g de agua destilada. Esta mezcla se deja en agitación durante toda la noche protegida de la luz. Después de la separación del precipitado de AgBr mediante filtración, se recupera una solución del 25 % en peso de hidróxido de hexametonio.

A continuación los extruidos se impregnan en seco y a temperatura ambiente con 11 g de esta solución de hidróxido de hexametonio. Esta impregnación se realiza en tres etapas. Después de cada impregnación, los extruidos se secan a 80 °C para evaporar el agua y liberar el volumen de poro.

Al final de estas etapas de impregnación y secado, los extruidos tienen la siguiente composición molar:

5

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	40
OH ⁻ /SiO ₂	0,2
(Na + HM)/Al ₂ O ₃	7; HM que es hexametonio
HM/(Na + HM)	0,6
H ₂ O/SiO ₂	0,8

A continuación los extruidos se transfieren a un soporte de acero inoxidable localizado en la parte central de un autoclave de acero inoxidable de 100 ml (V). En el fondo del autoclave se introducen 5 ml de agua destilada. El tratamiento hidrotérmico se realiza sin agitación durante un periodo de 1 día a 180 °C (T) mediante la introducción del autoclave en un horno Binder ventilado de 50 l.

10

El producto se recupera, se lava con agua destilada (500 ml) y se seca a 100 °C. A continuación se calcina al aire a 550 °C durante 18 horas. Se obtiene el material M1.

El análisis de difracción de rayos X, al comparar con una muestra de referencia constituida en su totalidad por zeolita EU-1, muestra que el material M1 comprende el 5 % en peso de zeolita EU-1 correspondiente a una tasa de conversión del 5 % en peso. Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido, sobre la superficie externa de los extruidos del material M1 se observa una dispersión de agregados cristalinos de zeolita EU-1 que miden entre 1 y 5 µm, mientras que la fractura de un extruido revela un núcleo que presenta la misma morfología que el extruido de sílice inicial. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión realizados sobre muestras tomadas de la superficie y el núcleo de los extruidos del material M1 muestran que la superficie está compuesta de partículas cristalinas que difractan los haces de electrones mientras que la muestra tomada del núcleo es amorfa. El material M1 también se analizó mediante microsonda de Castaing: los análisis se realizaron de forma gradual a lo largo de toda la sección interna de un extruido del material M1. El coeficiente de distribución del aluminio, denotado R(A1), es igual a 1.

15

20

25 **Ejemplo 2 (de la invención):** Preparación de un material compuesto poroso M2 que contiene el 15 % en peso de zeolita EU-1

Este material se preparó según el método operativo descrito en el ejemplo 1, pero el tratamiento hidrotérmico se realizó durante 2 días a 180 °C. Al final de la preparación se obtiene el material M2. El análisis de difracción de rayos X al comparar con una muestra de referencia constituida en su totalidad por zeolita EU-1 muestra que el material M2 comprende el 15 % en peso de zeolita EU-1 correspondiente a una tasa de conversión del 15 % en peso. Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido sobre la superficie externa de los extruidos y en torno a la periferia con un grosor de 100 µm aproximadamente se observan agregados cristalinos de zeolita EU-1 que miden entre 1 y 10 µm, aunque la fractura de un extruido revela un núcleo que presenta la misma morfología que el extruido de sílice inicial. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión realizados sobre muestras tomadas de la superficie y del núcleo de los extruidos del material M2 muestran que la superficie está compuesta de partículas cristalinas que difractan el haz de electrones mientras que la muestra tomada del núcleo es amorfa. El material M2 también se analizó mediante microsonda de Castaing: los análisis se realizaron de forma gradual a lo largo de toda la sección interna de un extruido del material M2. El coeficiente de distribución del aluminio, denotado R(A1), es igual a 1.

30

35

40

Ejemplo 3 (de la invención): Preparación de un material compuesto poroso M3 que contiene el 5 % en peso de zeolita EU-1

Como estructura porosa y amorfa, se tomaron 7 g de extruidos de sílice suministrados por la empresa Saint Gobain NorPro, que tienen un diámetro promedio de 1,5 mm, un volumen de poro de 1 ml·g⁻¹ y un diámetro promedio de poro de 10 nm.

En primer lugar estos extruidos de sílice se impregnaron en seco y a temperatura ambiente con 6,8 g de una solución de hidróxido de hexametonio al 25 % en peso preparada de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. A continuación estos extruidos se impregnaron en seco y a temperatura ambiente con una solución que comprende 0,03 g de aluminato sódico (Carlo Erba) en 1 ml de agua destilada. A continuación los extruidos impregnados se calcinaron al aire a 500 °C durante 2 horas.

45

50

A continuación estos extruidos se impregnaron en seco y a temperatura ambiente con 11 g de una solución de hidróxido de hexametonio al 25 % en peso. Esta impregnación se realiza en tres etapas. Después de cada impregnación, los extruidos se secan a 80 °C para evaporar el agua y liberar el volumen de poro.

Al final de estas etapas de impregnación y secado, los extruidos tienen la siguiente composición molar:

55

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	731
OH ⁻ /SiO ₂	0,2
(Na + HM)/Al ₂ O ₃	78; HM que es hexametonio
HM/(Na + HM)	1,0
H ₂ O/SiO ₂	0,8

A continuación los extruidos se transfieren a un soporte de acero inoxidable localizado en la parte central de un autoclave de acero inoxidable de 100 ml (V). En el fondo del autoclave se introducen 5 ml de agua destilada. El tratamiento hidrotérmico se realiza sin agitación durante un periodo de 1 día a 180 °C (T) mediante la introducción del autoclave en un horno Binder ventilado de 50 l.

5 El producto se recupera, se lava con agua destilada (500 ml) y se seca a 100 °C. A continuación se calcina al aire a 550 °C durante 18 horas. Se obtiene el material M3.

10 El análisis de difracción de rayos X al comparar con una muestra de referencia constituida en su totalidad por zeolita EU-1 muestra que el material M3 comprende el 5 % en peso de zeolita EU-1 correspondiente a una tasa de conversión del 5 % en peso. Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido, sobre la superficie externa de los extruidos del material M3 se observa una dispersión de agregados cristalinos de zeolita EU-1 que miden entre 1 y 5 µm, mientras que la fractura de un extruido revela un núcleo que presenta la misma morfología que el extruido de sílice inicial. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión realizados sobre muestras tomadas de la superficie y el núcleo de los extruidos del material M3 muestran que la superficie está compuesta de partículas cristalinas que difractan el haz de electrones mientras que la muestra tomada del núcleo es amorfa. El material M3 también se analizó mediante microsonda de Castaing: los análisis se realizaron de forma gradual a lo largo de toda la sección interna de un extruido del material M3. El coeficiente de distribución del aluminio, denotado R(A1), es igual a 0,2.

20 **Ejemplo 4 (de la invención):** Preparación de un material compuesto poroso M4 que contiene el 15 % en peso de zeolita EU-1

Como estructura porosa y amorfa, se tomaron 7 g de extruidos de sílice suministrados por la empresa Saint Gobain NorPro, que tienen un diámetro promedio de 1,5 mm, un volumen de poro de 1 ml·g⁻¹ y un diámetro promedio de poro de 10 nm.

25 En primer lugar estos extruidos de sílice se impregnaron en seco y a temperatura ambiente con 6,8 g de una solución de hidróxido de hexametonio al 25 % en peso preparada de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. A continuación estos extruidos se impregnaron en seco y a temperatura ambiente con una solución que comprende 0,08 g de aluminato sódico (Carlo Erba) en 1 ml de agua destilada. A continuación los extruidos impregnados se calcinaron al aire a 500 °C durante 2 horas.

30 A continuación estos extruidos se impregnaron en seco y a temperatura ambiente con 11 g de una solución de hidróxido de hexametonio al 25 % en peso. Esta impregnación se realiza en tres etapas. Después de cada impregnación, los extruidos se secan a 80 °C para evaporar el agua y liberar el volumen de poro.

Al final de estas etapas de impregnación y secado, los extruidos tienen la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	274
OH ⁻ /SiO ₂	0,2
(Na + HM)/Al ₂ O ₃	30; HM que es hexametonio
HM/(Na + HM)	0,9
H ₂ O/SiO ₂	0,8

35 A continuación los extruidos se transfieren a un soporte de acero inoxidable localizado en la parte central de un autoclave de acero inoxidable de 100 ml (V). En el fondo del autoclave se introducen 5 ml de agua destilada.

El tratamiento hidrotérmico se realiza sin agitación durante un periodo de 1 día a 180 °C (T) mediante la introducción del autoclave en un horno Binder ventilado de 50 l.

40 El producto se recupera, se lava con agua destilada (500 ml) y se seca a 100 °C. A continuación se calcina al aire a 550 °C durante 18 horas. Se obtiene el material M4.

45 El análisis de difracción de rayos X al comparar con una muestra de referencia constituida en su totalidad por zeolita EU-1 muestra que el material M4 comprende el 15 % en peso de zeolita EU-1 correspondiente a una tasa de conversión del 15 % en peso. Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido, sobre la superficie externa de los extruidos y en torno a la periferia con un espesor de 100 µm aproximadamente se observan agregados cristalinos de zeolita EU-1 que miden entre 1 y 10 µm, mientras que la fractura de un extruido revela un núcleo que presenta la misma morfología que el extruido de sílice inicial. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión realizados sobre muestras tomadas de la superficie y el núcleo de los extruidos del material M4 muestran que la superficie está compuesta de partículas cristalinas que difractan el haz de electrones mientras que la muestra tomada del núcleo es amorfa. El material M4 también se analizó mediante microsonda de Castaing: los análisis se realizaron de forma gradual a lo largo de toda la sección interna de un extruido del material M4. El coeficiente de distribución del aluminio, denotado R(A1), es igual a 0,4.

55 **Ejemplo 5 (comparativo):** Preparación de un material compuesto poroso M5 que contiene el 15 % en peso de zeolita EU-1

Este material se preparó de acuerdo con el método operativo descrito en el ejemplo 1, pero el tratamiento hidrotérmico se realiza, sin la introducción de agua destilada en el fondo del autoclave, durante 3 días a 180 °C. Al final de la preparación se obtiene el material M5.

60 El análisis de difracción de rayos X al comparar con una muestra de referencia muestra que el material M5 comprende el 15 % en peso de zeolita EU-1 correspondiente a una tasa de conversión del 15 % en peso. Mediante

el análisis de microscopía electrónica de barrido, se observa la formación de pequeñas partículas cristalinas de zeolita EU-1 que miden aproximadamente 200 nm tanto sobre la superficie externa como en el núcleo de los extruidos. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión realizados sobre muestras tomadas de la superficie y del núcleo de los extruidos del material M5 muestran que las muestras superficiales y del núcleo están compuestas de partículas cristalinas que difractan el haz de electrones. El material M5 también se analizó mediante microsonda de Castaing: los análisis se realizaron de forma gradual a lo largo de toda la sección interna de un extruido. El coeficiente de distribución del aluminio, denotado $R(A1)$, es igual a 1.

Ejemplo 6 (comparativo): Preparación de un material compuesto poroso M6 que contiene el 15 % en peso de zeolita EU-1

Este material se preparó de acuerdo con el método operativo descrito en el ejemplo 1, pero el tratamiento hidrotérmico se realiza con la introducción de 0,5 ml de agua destilada en el fondo del autoclave, durante 3 días a 180 °C. Al final de la preparación se obtiene el material M6.

El análisis de difracción de rayos X al comparar con una muestra de referencia muestra que el material M6 comprende el 15 % en peso de zeolita EU-1 correspondiente a una tasa de conversión del 15 % en peso. Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido, tanto sobre la superficie externa como en el núcleo de los extruidos se observa la formación de pequeñas partículas cristalinas de zeolita EU-1 que miden aproximadamente 200 nm. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión realizados sobre muestras tomadas de la superficie y del núcleo de los extruidos del material M5 muestran que las muestras superficiales y del núcleo están compuestas de partículas cristalinas que difractan el haz de electrones. El material M5 también se analizó mediante microsonda de Castaing: los análisis se realizaron de forma gradual a lo largo de toda la sección interna de un extruido. El coeficiente de distribución del aluminio, denotado $R(A1)$, es igual a 1.

Ejemplo 7: Preparación de los catalizadores C1 a C6

Los materiales M1 a M6, calcinados y preparados de acuerdo con los ejemplos 1 a 6 se someten a tres intercambios de iones en una solución de NH_4NO_3 10 N a 100 °C durante 4 horas por intercambio. Después de estos tratamientos, la zeolita EU-1 comprendida en estos materiales calcinados está en forma de NH_4 . Los materiales M1 a M6 a continuación se impregnan en seco con ácido hexacloroplatínico para introducir en cada uno de los catalizadores C1 a C6 un contenido en peso de platino igual al 0,6 %. Por último los sólidos se secan a 120 °C durante 12 horas y se calcinan al aire a 500 °C durante 1 hora. Así, se obtienen los catalizadores C1, C2, C3, C4, C5 y C6, que se preparan respectivamente a partir de los materiales M1, M2, M3, M4, M5 y M6. El coeficiente de distribución del platino, determinado mediante la microsonda de Castaing es de 0,4 para cada uno de los catalizadores C1 a C6.

Ejemplo 8: Evaluación de las propiedades catalíticas de los catalizadores C1 a C6 en la isomerización de los compuestos aromáticos C_8

La carga a isomerizar, puesta en contacto de forma sucesiva con cada uno de los catalizadores C1 a C6, está constituida únicamente por etilbenceno.

Los rendimientos de los catalizadores C1 a C6 del ejemplo 7 se evalúan en la isomerización de etilbenceno y usando 5 g de catalizador.

Las condiciones operativas de isomerización son las siguientes:

- temperatura: 410 °C;
- presión total: 10 bar (1 bar = 0,1 MPa);
- presión parcial de hidrógeno: 8 bar.
- carga: etilbenceno
- velocidad espacial de alimentación, expresada en gramos de carga introducida por gramo de zeolita presente en el catalizador (C1 a C6) y hora, igual a $66,6 h^{-1}$.

Los catalizadores que contienen el 15 % en peso de zeolita se sometieron a ensayo a una velocidad espacial, expresada por gramo de carga introducida por gramo de catalizador (C2, C4, C5 y C6) y por hora, igual a $10 h^{-1}$. Los catalizadores que contienen el 5 % en peso de zeolita se sometieron a ensayo a una velocidad espacial, expresada por gramo de carga introducida por gramo de catalizador (C1 y C3) y por hora, igual a $3,33 h^{-1}$. Los rendimientos de los catalizadores C1 a C6 sometidos a ensayo al mismo caudal de carga por cantidad de zeolita son por tanto comparables. Las propiedades catalíticas de los catalizadores C1 a C6 se evaluaron de forma sucesiva para la isomerización del etilbenceno.

En primer lugar los catalizadores se redujeron durante 2 horas a 400 °C en hidrógeno y a continuación se trataron con una carga que contiene dimetildisulfuro (DMDS) en presencia de hidrógeno con una concentración tal que la relación atómica de sulfuro/metal es de 1,5. Los catalizadores se mantuvieron durante 3 horas a 400 °C en corriente de hidrógeno, y a continuación se inyectó la carga.

Los materiales se evaluaron en términos de rendimiento de isomerización. El rendimiento en términos de xilenos (o

también rendimiento de isomerización) se determina a partir de los valores del % en peso de los xilenos producidos, dichos porcentajes en peso que se obtienen mediante análisis cromatográficos de los efluentes.

Tabla 1: Rendimientos de los catalizadores C1 a C6 en términos de rendimiento de xilenos

5

Catalizador	C1 (invención)	C2 (invención)	C3 (invención)	C4 (invención)	C5 (comparativo)	C6 (comparativo)
% en peso de zeolita EU-1	5	15	5	15	15	15
R(A1) (microsonda de Castaing)	1	1	0,2	0,4	1	1
Rendimiento de xilenos (%)	22,8	22,1	24,9	24,3	17,3	19,0

Los resultados presentados en la tabla 1 muestran que los catalizadores C1, C2, C3 y C4 que comprenden un material compuesto poroso formado de un núcleo amorfo sobre el que se dispersan cristales de zeolita EU-1 dan lugar a rendimientos catalíticos mucho mejores en términos de rendimiento de xilenos que los obtenidos por medio de los catalizadores C5 y C6 que comprenden un material compuesto poroso cuyo núcleo no es amorfo debido a la presencia de cristales de zeolita EU-1.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un material compuesto poroso formado a partir de un núcleo amorfo a base de una mezcla de óxido de silicio y óxido de aluminio sobre el que hay dispersos cristales de zeolita EU-1, dicho procedimiento que comprende al menos las siguientes etapas:
- 5
- 1) la impregnación de un sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio con al menos una solución acuosa que comprende al menos un catión de diamonio cuaternario Q de fórmula $[R_1R_2R_3-N-(CH_2)_n-N-R_4R_5R_6]^{2+}$, n que está comprendido entre 3 y 12, R₁ a R₆, iguales o diferentes, son grupos alquilo o hidroxialquilo con 1 a 8 átomos de carbono, y hasta 5 de los grupos R₁ a R₆ pueden ser átomos de hidrógeno, cada etapa de impregnación de acuerdo con dicha etapa 1) que va seguida de secado a una temperatura inferior a 200 °C,
- 10
- 2) el tratamiento hidrotérmico, realizado en el autoclave de volumen V (ml) con vapor de agua y a una temperatura T comprendida entre 120 y 220 °C, de dicho sólido de la etapa 1), la cantidad de agua introducida previamente en dicho autoclave que es estrictamente superior a una cantidad volumétrica igual a $V \cdot [23,48 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 - 48 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 5 \cdot 10^{-5} \cdot T - 0,002]$ e inferior o igual a $0,25 \cdot V$, y es tal que dicho sólido no está en contacto directo con ella,
- 15
- 3) el secado y la calcinación del sólido de la etapa 2) para así obtener dicho material compuesto poroso.
- 20
2. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1 donde dicho material compuesto poroso está presente en forma de extruidos.
3. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 donde dicho sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio usado para la puesta en práctica de dicha etapa 1) es una sílice-alúmina amorfa que presenta una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ global comprendida entre 10 y 150.
- 25
4. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 donde dicho sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio usado para la puesta en práctica de dicha etapa 1) se obtiene mediante la impregnación de una solución que contiene aluminio sobre al menos una estructura constituida de óxido de silicio, el sólido obtenido de la impregnación de aluminio que se seca a una temperatura inferior a 200 °C y/o se calcina al aire a una temperatura comprendida entre 150 y 1000 °C.
- 30
5. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 4 donde dicho sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio usado para la puesta en práctica de dicha etapa 1) presenta óxido de aluminio distribuido de forma homogénea dentro de dicha estructura constituida por óxido de silicio.
- 35
6. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 4 donde dicho sólido que comprende al menos un óxido de silicio y al menos un óxido de aluminio para la puesta en práctica de dicha etapa 1) presenta óxido de aluminio depositado sobre la superficie externa de dicha estructura.
- 40
7. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 6 donde dicho material compuesto poroso tiene un coeficiente de distribución de óxido de aluminio inferior a 0,5.
- 45
8. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7 donde dicho material compuesto poroso se encuentra en la misma forma macroscópica que la de dicha estructura constituida por óxido de silicio.
9. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 donde dicho catión de diamonio cuaternario Q tiene una fórmula donde n es igual a 6 y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son grupos metilo.
- 50
10. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 donde al final de dicha etapa 1), el sólido tiene la siguiente composición molar:
- 55
- SiO₂/Al₂O₃ al menos 10,
 OH/SiO₂ de 0,1 a 6,0,
 (M + Q)/Al₂O₃ de 0,5 a 100, M que representa un catión monovalente seleccionado entre los metales alcalinos y amonio,
 Q/(M + Q) de 0,1 a 1,
 H₂O/SiO₂ de 0 a 20.
- 60
11. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 donde dicho tratamiento se realiza a una temperatura de 180 °C en un autoclave de 100 ml, la cantidad de agua introducida en el fondo del autoclave y no en contacto directo con el sólido que es al menos igual a 4 ml.
- 65
12. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 donde la síntesis se detiene cuando la tasa de conversión en zeolita EU-1 es inferior o igual al 15 % en peso.

13. Procedimiento de preparación de un catalizador que comprende al menos una etapa que consiste en la impregnación de dicho material compuesto poroso preparado de acuerdo con el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12 con al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos.
- 5 14. Procedimiento de preparación de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 13 tal que dicho(s) metal(es) del grupo VIII se deposita(n) mediante impregnación en seco.
- 10 15. Procedimiento de preparación de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14 tal que comprende una etapa de calcinación comprendida entre 250 °C y 600 °C durante un periodo comprendido entre 0,5 y 10 horas.
- 15 16. Procedimiento de isomerización de una fracción que contiene al menos un compuesto aromático de ocho átomos de carbono por molécula, dicho procedimiento que comprende la puesta en contacto de dicha fracción aromática con al menos dicho catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento según las reivindicaciones 13 a 15 y presente en un reactor catalítico.
- 20 17. Procedimiento de isomerización de acuerdo con la reivindicación 16 tal que se pone en práctica en las condiciones operativas siguientes: una temperatura comprendida entre 300 °C y 500 °C, una presión parcial de hidrógeno comprendida entre 0,3 y 1,5 MPa, una presión total comprendida entre 0,45 y 1,9 MPa, una velocidad de alimentación espacial, expresada en kilogramo de carga introducida por kilogramo de catalizador y hora, comprendida entre 0,25 y 30 h⁻¹.