

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
19 de Febrero de 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/014798 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **C01B 39/20**,
B01J 29/08

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2003/000397

(22) Fecha de presentación internacional:
31 de Julio de 2003 (31.07.2003)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200201821 1 de Agosto de 2002 (01.08.2002) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo
US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGA-
CIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/Serrano, 117,
28006 MADRID (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **AGÚN-
DEZ RODRÍGUEZ, Javier** [ES/ES]; Insto. Catálisis
y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones
Científicas, CSIC. Campus de Cantoblanco, 28049
MADRID (ES). **DÍAZ CARRETERO, Isabel** [ES/ES];
Insto. Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de
Investigaciones Científicas, CSIC. Campus de Canto-
blanco, 28049 MADRID (ES). **MÁRQUEZ ÁLVAREZ,
Carlos** [ES/ES]; Insto. Catálisis y Petroleoquímica,
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC.
Campus de Cantoblanco, 28049 MADRID (ES). **PÉREZ
PARIENTE, Joaquín** [ES/ES]; Insto. Catálisis y Petroleo-
química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas,

CSIC. Campus de Cantoblanco, 28049 MADRID (ES).
SASTRE DE ANDRÉS, Enrique [ES/ES]; Insto.
Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Inves-
tigaciones Científicas, CSIC. Campus de Cantoblanco,
28049 MADRID (ES).

(74) Mandatario: **REPRESA SÁNCHEZ, Domingo**;
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS, OFICINA DE TRANSFERENCIA DE
TECNOLOGÍA, C/Serrano, 113, 28006 MADRID (ES).

(81) Estados designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (regional): patente ARIPO (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente
euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: MESOPOROUS AND MICROPOROUS ALUMINOSILICATES WITH HIGH CATALYTIC ACTIVITY IN ACID CATALYTIC REACTION AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Título: ALUMINOSILICATOS MESOPOROSOS Y MICROPOROSOS CON ELEVADA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE CATÁLISIS ÁCIDA Y SU PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN

(57) Abstract: The invention relates to novel microporous and mesoporous materials having a chemical composition of the following formula (in oxide moles): Al^mO^3 : $m SiO^2$: $n M^2O$, wherein the value of m is between 2 and 50, preferably between 4 and 10; M represents cations Na^+ or H^+ , and the value of n is between 0.01 and 2, preferably between 0.1 and 1. Said materials have a regular distribution of the pores, the average diameter of which is between 1.0 nm and 15 nm. Said materials show a high catalytic activity in acid catalytic reactions. The invention also relates to the method for the production of said materials and to their use as catalysts in reactions for the transformation of hydrocarbons such as cracking, isomerization, transalkylation, alkylation, dimerization and polymerization.

(57) Resumen: Esta invención se refiere a nuevos materiales de tipo aluminosilicatos microporosos y mesoporosos con una composición química expresada por la siguiente fórmula (en moles de óxidos): Al^mO^3 : $m SiO^2$: $n M^2O$ en donde el valor de m está comprendido entre 2 y 50, preferentemente entre 4 y 10; M representa los cationes Na^+ o H^+ , y el valor de n está comprendido entre 0,01 y 2, preferentemente entre 0,1 y 1. Estos materiales poseen una distribución regular de poros cuyo diámetro promedio está comprendido entre 1,0 nm y 15 nm. Presentan asimismo una elevada actividad catalítica en reacciones de catálisis ácida. Se describe su procedimiento de preparación y su uso como catalizadores de reacciones de transformación de hidrocarburos, tales como craqueo, isomerización, transalquilación, alquilación, dimerización y polimerización.



WO 2004/014798 A1

TITULO**ALUMINOSILICATOS MESOPOROSOS Y MICROPOROSOS CON ELEVADA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE CATÁLISIS ÁCIDA Y SU PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN**

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

Esta invención se refiere a materiales de tipo aluminosilicatos microporosos y mesoporosos que poseen una elevada actividad catalítica en reacciones de catálisis ácida, su procedimiento de preparación y su uso como catalizador de reacciones de transformación de hidrocarburos, tales como craqueo, isomerización, transalquilación, alquilación, dimerización y polimerización.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los materiales zeolíticos son ampliamente utilizados como catalizadores en las industrias de refino y petroquímica y en la síntesis de compuestos químicos de alto valor añadido. Su comportamiento catalítico se debe a la presencia en esos materiales de centros activos de elevada acidez, que permiten catalizar un gran número de reacciones de interés industrial.

15

Tanto las zeolitas (aluminosilicatos cristalinos) como los materiales zeolíticos en general poseen una estructura cristalina en la que existen cavidades y canales microporosos, cuyo acceso está limitado por aberturas cuyo diámetro es siempre inferior a 2,0 nm, y en la mayoría de los casos no excede de 0,8 nm. Aunque el tamaño de las cavidades y canales presentes en la estructura de las zeolitas y materiales zeolíticos es adecuado para transformar o producir moléculas que sean suficientemente pequeñas, por ejemplo producir un isómero excluyendo a otros posibles (propiedad conocida como selectividad de forma), es a menudo excesivamente pequeño para transformar moléculas voluminosas, que no pueden acceder al interior del sistema microporoso. Eso supone una severa limitación para el empleo de las zeolitas y materiales zeolíticos en numerosos procesos químicos de interés industrial.

20

25

En el año 1992 la compañía Mobil Oil dio a conocer la invención de una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados, denominada M41S (WO Pat. 91/11390 (1991)). Estos materiales se caracterizan por poseer una distribución regular de poros cuyo tamaño, entre 2,0 nm y 10,0 nm, está comprendido dentro del rango del mesoporo,

30

por lo que no presentan las limitaciones de las zeolitas para procesar moléculas voluminosas. Sin embargo, y a pesar de poseer una distribución regular de mesoporos, estos materiales son amorfos, es decir, el esqueleto inorgánico está constituido por una red de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 enlazados entre sí de manera desordenada a través de los átomos de oxígeno. Por este motivo, la acidez de estos materiales se asemeja a la de las sílices-alúminas amorfas, siendo muy inferior a la de las zeolitas, al igual que su actividad catalítica. Estos factores limitan severamente el empleo de los materiales mesoporosos ordenados en numerosos procesos de interés industrial.

Sin embargo, por las razones expuestas, sería deseable disponer de materiales porosos que tuviesen una distribución regular de tamaño de poro y un diámetro medio de poro superior al de las zeolitas y una actividad catalítica semejante.

Recientemente se ha descrito un método para obtener materiales mesoporosos a partir de disoluciones precursoras de cristales de la zeolita faujasita de tipo Y (WO 01/92154 A1; Y.Lin, W.Zhang, T.J.Pinnavaia, J. Am. Chem. Soc., 122, 8791(2000)). Este método hace uso de disoluciones que sólo contienen cationes inorgánicos, preferentemente sodio. Los materiales mesoestructurados obtenidos mediante los procedimientos descritos en esas dos referencias poseen una estabilidad térmica e hidrotérmica superior a la de los materiales mesoporosos preparados mediante los procedimientos convencionales (WO Pat. 91/11390 (1991)). Sin embargo, esos materiales una vez calcinados presentan una actividad catalítica similar a la de los materiales mesoporosos convencionales que contienen aluminio, como por ejemplo Al-MCM-41, obtenidos mediante procedimientos ya descritos anteriormente en la bibliografía, muy inferior por lo tanto de la actividad catalítica de las zeolitas.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Descripción breve

Esta invención se refiere a nuevos materiales de tipo aluminosilicatos microporosos y mesoporosos con una composición química expresada por la siguiente fórmula (en moles de óxidos):



en donde el valor de m está comprendido entre 2 y 50, preferentemente entre 4 y 10; M representa los cationes Na^+ o H^+ , y el valor de n está comprendido entre 0,01 y 2, preferentemente entre 0,1 y 1.

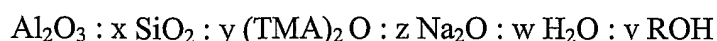
Estos materiales poseen una distribución regular de poros cuyo diámetro promedio está comprendido entre 1,0 nm y 15 nm. Presentan asimismo una elevada actividad catalítica en reacciones de catálisis ácida. Se describe su procedimiento de preparación y su uso como catalizadores de reacciones de transformación de hidrocarburos, tales como craqueo, isomerización, transalquilación, alquilación, dimerización y polimerización.

Descripción de la invención.

La presente invención se refiere a la preparación de estructuras porosas que poseen un retículo formado por la unión de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , con una relación molar de silicio a aluminio comprendida entre 1 y 100, que presentan una distribución regular de poros cuyo diámetro promedio está comprendido entre 1,0 nm y 15,0 nm, al menos un pico de difracción de rayos X correspondiente a un espaciado comprendido entre 1,5 nm y 20,0 nm, una superficie BET comprendida entre $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1400 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen total de poro comprendido entre $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $2,0 \text{ cm}^3/\text{g}$, una acidez determinada mediante la cantidad de piridina retenida en la muestra después de calentada e vacío a 250°C de al menos $10^{-5} \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{sólido}}$, una actividad catalítica en la transformación de *m*-xileno tal que para un valor de tiempo de contacto expresado como W/F (g h/mol) comprendido entre 0,5 y 1 la conversión de *m*-xileno es al menos del 5%, y a su empleo como catalizadores de reacciones de transformación de moléculas orgánicas que son catalizadas por centros ácidos.

El procedimiento para la obtención de los materiales porosos objeto de la presente invención comprende un proceso en dos etapas. En la primera etapa, se prepara una disolución A, denominada "disolución precursora de la zeolita faujasita", cuya principal pero no única característica es que contiene el catión tetrametilamonio. En una segunda etapa, se prepara una disolución B cuya principal pero no única característica es que contiene un surfactante catiónico, que se mezcla con la disolución A.

La composición química de la disolución A se representa mediante la fórmula (en moles):



La preparación de esta disolución comprende el tratamiento de una fuente de aluminio, tal como el hidróxido de aluminio, con una disolución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio, en la que está presente una fuente de sodio, hasta lograr la disolución del hidróxido de aluminio. Ejemplos no limitantes de esa fuente de sodio son el hidróxido de sodio y diversas sales solubles de sodio, tales como el cloruro sódico, el sulfato sódico o el nitrato sódico. El hidróxido de aluminio empleado en la invención puede prepararse ventajosamente mediante su precipitación a partir de una disolución de una sal soluble de aluminio, tal como el sulfato de aluminio o el nitrato de aluminio, mediante mezclado de la misma con una disolución de una base, como por ejemplo el hidróxido amónico. Opcionalmente, se puede disolver aluminio metálico en la disolución de hidróxido de tetrametilamonio. El valor de y está comprendido entre 0,2 y 10, preferentemente entre 0,5 y 5. El valor de z está comprendido entre 0,001 y 0,2, preferentemente entre 0,01 y 0,1.

En el caso de que se emplee hidróxido de aluminio como fuente de aluminio, el tratamiento de dicho hidróxido con la disolución básica que contiene tetrametilamonio y una fuente de sodio se realiza a una temperatura comprendida entre 10 °C y 100 °C, preferentemente entre 20 °C y 60 °C, durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 5 horas, preferentemente entre 10 minutos y 1 hora. El objetivo de este tratamiento es lograr la completa disolución del hidróxido de aluminio.

Una vez disuelta la fuente de aluminio en la disolución de hidróxido de tetrametilamonio, se mezcla la disolución resultante con una fuente de silicio, ejemplos no limitantes de la cual son la sílice coloidal, sílice precipitada, sílice pirogénica, o alcóxidos de silicio, tales como tetrametoxisilano y tetraetoxisilano. Opcionalmente, la fuente de silicio puede hacerse reaccionar con una parte de la disolución de hidróxido de tetrametilamonio utilizado en la preparación. En caso de que se emplee sílice coloidal como fuente de silicio, ésta puede tratarse opcionalmente con una resina de intercambio catiónico con el objeto de disminuir el contenido de cationes alcalinos, preferentemente sodio, que contiene. El valor de x está comprendido entre 2 y 10, preferentemente entre 3 y 5.

Opcionalmente, la disolución A puede contener uno o más alcoholes (ROH) que posean un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6, pueden ser lineales o ramificados, y preferentemente metanol, etanol o mezclas de ambos. El valor de v está comprendido entre 0 y 200, preferentemente entre 0 y 50.

El valor de w (moles de agua por cada mol de Al_2O_3 del gel) está comprendido entre 50 y 5000, preferentemente entre 200 y 1000.

Una vez preparada la disolución A, ésta se envejece a una temperatura comprendida entre 4 °C y 150 °C, preferentemente entre 60 °C y 110 °C, durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 7 días, preferentemente entre 1 hora y 48 horas. Es característico de la presente invención que el envejecimiento de la disolución A se realiza en condiciones de temperatura y tiempo tales que no se detecta la formación de cristales de faujasita al finalizar el envejecimiento. Por este motivo, a la disolución A se la denomina en la presente invención “disolución precursora de faujasita”.

La disolución B se prepara mediante disolución de uno o más surfactantes catiónicos en agua, en un disolvente orgánico o en una mezcla de ambos. El surfactante catiónico empleado en la presente invención se representa mediante la fórmula $NR_1R_2R_3R_4$, en donde R_2 , R_3 y R_4 pueden ser iguales o distintos, y representan grupos orgánicos que contienen entre 1 y 6 átomos de carbono, siendo la composición preferida aquella en la que $R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$; R_1 representa un grupo orgánico que contiene carbono e hidrógeno, saturado o insaturado, preferentemente una cadena alifática lineal o ramificada, que contiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 36, preferentemente entre 8 y 22. Ejemplos no restrictivos de este surfactante catiónico son el hexadeciltrimetilamonio, el dimetildidodecilamonio y el benciltrimetilamonio. Este catión puede emplearse bajo la forma de sales, ejemplos no limitantes de las cuales son el bromuro y el cloruro, o bien como hidróxido, o mezcla de ambos. La disolución B a la que hace referencia la invención puede contener uno o más de los surfactantes descritos, y su proporción en peso respecto al disolvente está comprendida entre el 2 y el 50%, preferentemente entre el 10% y el 30%. El disolvente preferido para preparar la disolución B es el agua, pero opcionalmente pueden emplearse un alcohol o mezcla de dos o más alcoholes, o una mezcla de alcoholes con agua. Los alcoholes empleados pueden contener un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6, preferentemente metanol o etanol. Opcionalmente, la disolución B puede contener tetrametilamonio y opcionalmente también sodio, en una proporción no superior al 90% del tetrametilamonio y el 90% del sodio contenidos conjuntamente en las disoluciones A y B.

La relación molar entre la sílice de la disolución A y el surfactante catiónico de la disolución B (relación sílice/surfactante) está comprendida entre 0,1 y 15,

preferentemente entre 0,5 y 5. La disolución B puede contener una proporción del total de disolvente empleado en la preparación comprendido entre 1% y 95%, preferentemente entre 10% y 50%.

5 El gel resultante de la mezcla de las disoluciones A y B se calienta a una temperatura comprendida entre 20 °C y 200 °C, preferentemente entre 100 °C y 180 °C, durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 7 días, preferentemente entre 1 hora y 48 horas. El producto sólido obtenido después de esta etapa de calentamiento se filtra, se lava con agua desionizada y se seca.

10 El producto así obtenido se calienta en aire a temperaturas comprendidas entre 400 °C y 800 °C, preferentemente entre 500 °C y 700 °C, con el fin de eliminar la materia orgánica que contiene. Opcionalmente, la calcinación puede llevarse a cabo en una atmósfera de un gas inerte, tal como nitrógeno, seguido opcionalmente de una calcinación en aire.

15 El material calcinado obtenido mediante el procedimiento descrito en la presente invención se caracteriza por tener una composición química expresada por la siguiente fórmula (en moles de óxidos):



20 en donde el valor de m está comprendido entre 2 y 50, preferentemente entre 4 y 10; M representa los cationes Na^+ o H^+ , y su valor n está comprendido entre 0,01 y 2, preferentemente entre 0,1 y 1,9.

25 Además de su composición química, el material poroso obtenido según el procedimiento descrito en la presente invención se distingue por poseer las siguientes características:

- 1) Al menos un pico de difracción de rayos X correspondiente a un valor de espaciado comprendido entre 1,5 nm y 20 nm.
- 2) Un volumen total de poro comprendido entre 0,2 cm³/g y 2,0 cm³/g.
- 3) Una superficie BET comprendida entre 300 m²/g y 1.400 m²/g.
- 30 4) Un diámetro medio de poro (expresado como 4V/A) comprendido entre 1,0 nm y 15,0 nm.
- 5) Una acidez determinada mediante espectroscopía infrarroja tal que después de adsorber piridina sobre una muestra de material a temperatura ambiente y evacuar la

muestra a una temperatura de 250 °C durante 1 hora, la concentración de piridina que permanece adsorbida, determinada a partir de la banda a 1545 cm⁻¹ correspondiente al ión piridinio, es igual o superior a 10⁻⁵ μmol/g_{sólido}.

- 6) Una característica inherente al material que se reivindica en la presente invención es su elevada actividad catalítica en reacciones que son catalizadas por sólidos ácidos. En la presente invención esa actividad catalítica se expresa a modo de ejemplo no limitante en el grado de conversión del *m*-xileno cuando éste se pone en contacto con una cierta cantidad de reactivo que se hace fluir en un reactor tubular a través de un lecho que contiene una cierta cantidad de material calentado a una cierta temperatura. Más específicamente, es una característica inherente del material el hecho de que en un reactor tubular de lecho fijo empleando nitrógeno como gas portador (relación molar N₂/*m*-xileno = 4), a un tiempo de contacto W/F (W/F se expresa en gramos de catalizador por hora y por mol de *m*-xileno) comprendido entre 0,5 y 1 y a una temperatura de 400 °C, permite obtener una conversión de *m*-xileno igual o superior al 5%.

Es característico del material obtenido de acuerdo al procedimiento descrito en la presente invención el poseer simultáneamente todas las características indicadas anteriormente, lo que lo distingue de otros materiales descritos anteriormente en la bibliografía que pueden poseer una o más, pero no todas, las características del material reivindicado en la presente invención.

El material descrito en la invención puede emplearse en una amplia variedad de reacciones de transformación de hidrocarburos, entre las que se pueden mencionar como ejemplos el craqueo catalítico, la isomerización, hidroisomerización, hidrocraqueo, alquilación, dimerización y polimerización, y entre ellas cabe destacar como ejemplo no limitante la conversión de *m*-xileno.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Difractograma de rayos X de la muestra calcinada obtenida de acuerdo al procedimiento descrito en el ejemplo 1. En el recuadro que aparece en el interior de la figura se incluye el difractograma en la región de valores de 2θ entre 4° y 40°.

Figura 2. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al con Rotación de Ángulo Mágico de la muestra calcinada obtenida de acuerdo al procedimiento descrito en el ejemplo 1.

5 EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin que constituyan por ello una limitación de la invención.

Ejemplo 1

Se prepara una disolución A con la siguiente composición:

10 Al_2O_3 : 1,53 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 0,088 Na_2O : 3,62 SiO_2 : 246 H_2O

Para ello, se prepara una disolución de 53,20 g de sulfato de aluminio en 135 g de agua milliQ. Se precipita el $\text{Al}(\text{OH})_3$ añadiendo a la disolución 60,01 g de NH_4OH (30%), se filtra y se lava con agua desionizada.

15 Se introducen en un bote de polipropileno (PP) 89,64 g de TMAOH (disolución acuosa al 25% en peso), 142,42 g de agua milliQ y 15,08 g de NaOH. Se agita durante 15 minutos y a continuación se añade el $\text{Al}(\text{OH})_3$. Se agita hasta disolver totalmente el hidróxido, lo que ocurre en 20 minutos. Se añaden entonces 57,89 g de SiO_2 Ludox S30 que previamente ha sido intercambiado con resina Dowex HCR-S para retirar el Na que
20 contenga. Se agita el gel resultante 30 minutos más, y se envejece a una temperatura de 100 °C durante 24 horas

Al cabo de este tiempo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se añade una disolución acuosa de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) (20% en peso), denominada disolución B. La mezcla resultante, que tiene una relación molar SiO_2 /
25 CTAB = 2,59, se calienta a una temperatura de 150 °C durante 24 horas. Al cabo de este tiempo, se filtra la suspensión resultante, y el sólido se lava y se seca.

El producto sólido seco se calcina a una temperatura de 550 °C en flujo de N_2 durante 1 h, seguido de aire a la misma temperatura durante 6 h.

El diagrama de difracción de rayos X del sólido calcinado se presenta en la
30 figura 1, en el que se puede observar la presencia de un pico intenso que corresponde a un valor de espaciado $d = 2,4$ nm. En la región de valores de 2θ comprendida entre 4° y 40° se observa la presencia de picos de difracción al nivel de trazas correspondiente a la zeolita tipo A. La superficie BET de la muestra es de 692 m^2/g , su volumen de poro de

0,37 cm³/g y su diámetro promedio de poro de 2,0 nm. La composición química del sólido (en peso) es: 73,7% de SiO₂, 25,3% de Al₂O₃ y 1,0% de Na₂O. La figura 2 muestra el espectro de resonancia magnética nuclear con rotación de ángulo mágico de ²⁷Al, en el que se observa la presencia de 3 señales. La señal a 1 ppm es característica de átomos de aluminio que se encuentran en un entorno octaédrico extrarreticular, mientras que la señal a 55 ppm indica la presencia de aluminio tetraédrico, es decir, perteneciente al esqueleto inorgánico del material. La señal a 27 ppm se puede atribuir a aluminio pentacoordinado o bien a aluminio en coordinación tetraédrica fuertemente distorsionada. En cualquier caso, la detección de señales correspondientes a aluminio que no pertenece al esqueleto inorgánico formado por los tetraedros de SiO₄ y AlO₄ distingue claramente este material de otros descritos anteriormente, como por ejemplo el reivindicado en PCT WO 01/92154 A1 (Pinnavaia y col.), en el que sólo se detecta una señal en el rango de 57 ppm a 65 ppm perteneciente a aluminio en coordinación tetraédrica. Después de adsorber piridina sobre el material a temperatura ambiente y evacuar la muestra a una temperatura de 250 °C durante 1 hora, la concentración de piridina que permanece adsorbida determinada a partir de la banda a 1545 cm⁻¹ correspondiente al ión piridinio, es de 2,1x10⁻⁵ µmol/g_{sólido}. En la reacción de transformación de *m*-xileno, a 400 °C y a un tiempo de contacto (expresado como W/F (mol g/h)) de 0,59, esta muestra produce una conversión del reactivo del 21%.

Ejemplo 2

Se prepara una disolución A con la siguiente composición:

Al₂O₃: 1,53 (TMA)₂O: 0,088 Na₂O: 3,62 SiO₂: 246 H₂O

A una disolución de 26,60 g de sulfato de aluminio en 67,5 g de agua milliQ se añaden 30,05 g de NH₄OH (30%). El Al(OH)₃ formado se filtra y se lava con agua desionizada y se añade a una disolución que contiene 44,82 g de TMAOH (disolución acuosa al 25% en peso), 70,90 g de agua milliQ y 7,54 g de NaOH. La mezcla se agita hasta disolver totalmente el hidróxido y tener una disolución transparente. Se añaden 28,94 g de SiO₂ Ludox S30 que previamente ha sido intercambiada con resina Dowex HCR-S para retirar el sodio que contenga.

El gel así preparado se envejece a temperatura de 100 °C durante 24 horas.

Al cabo de este tiempo de tratamiento se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se añade una disolución acuosa de CTAB (20% en peso). El gel resultante tiene una composición $\text{SiO}_2 / \text{CTAB} = 2,59$. La mezcla se calienta a una temperatura de 175 °C durante 3 horas. El producto obtenido se filtra, se lava con agua desionizada y se seca.

- 5 El sólido seco se calcina a 550 °C en flujo de N_2 durante 1 h, seguido de aire a la misma temperatura durante 6 h.

- El diagrama de difracción de rayos X del sólido calcinado presenta un pico intenso a un valor de espaciado de 2,5 nm; un área BET de 687 m^2/g ; un volumen de poro de 0,37 cm^3/g y un diámetro medio de poro de 2,2 nm. La composición química del sólido en peso es de 74,2% de SiO_2 , 24,8% de Al_2O_3 y 1,0% de Na_2O . Después de adsorber piridina sobre una muestra del material a temperatura ambiente y evacuar la muestra a una temperatura de 250 °C durante 1 hora, la concentración de piridina que permanece adsorbida determinada a partir de la banda a 1545 cm^{-1} correspondiente al ión piridinio, es de $1,7 \times 10^{-5} \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{sólido}}$. En la reacción de transformación de *m*-xileno, a 15 400 °C y a un tiempo de contacto (expresado como W/F (mol g/h)) de 0,86, esta muestra produce una conversión del reactivo de 16%.

REIVINDICACIONES

1. Un material de tipo aluminosilicato poroso que posee una alta actividad en reacciones de transformación de moléculas orgánicas catalizadas por centros ácidos, y caracterizado porque posee la composición química expresada por la siguiente fórmula (en moles de óxidos):



- en donde el valor de m está comprendido entre 2 y 50, preferentemente entre 4 y 10; M representa los cationes Na^+ o H^+ , y el valor de n está comprendido entre 0,01 y 2, preferentemente entre 0,1 y 1,0, y que se caracteriza además por presentar las siguientes propiedades:

- a) al menos un pico de difracción de rayos X correspondiente a un valor de espaciado comprendido entre 1,5 nm y 20 nm,
 - b) un volumen total de poro comprendido entre $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $2,0 \text{ cm}^3/\text{g}$,
 - c) una superficie BET comprendida entre $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1.400 \text{ m}^2/\text{g}$,
 - d) un diámetro medio de poro comprendido entre 1,0 nm y 15,0 nm,
 - e) una acidez igual o superior a $10^{-5} \mu\text{mol}_{\text{piridina}}/\text{g}$ determinada después de adsorber piridina y evacuar la muestra a una temperatura de 250°C , y
 - f) una actividad catalítica en la transformación de *m*-xileno tal que para un valor de W/F (g.h/mol) comprendido entre 0,5 y 1 la conversión de *m*-xileno es al menos el 5%.
2. Un procedimiento para la obtención del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 caracterizado porque se realiza mediante la mezcla de una disolución A denominada “disolución precursora de la zeolita faujasita”, y una disolución B, caracterizada porque contiene un surfactante catiónico.
3. Un procedimiento de obtención del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 según la reivindicación 2 caracterizado por los siguientes pasos:
- a) calentamiento del gel resultante de la mezcla de las disoluciones A y B a una temperatura comprendida entre 20°C y 200°C , preferentemente entre 100°C y 180°C , durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 7 días, preferentemente entre 1 hora y 48 horas,
 - b) el producto sólido obtenido en a) se filtra, lava con agua desionizada y se seca, y

- 5 c) el producto así obtenido se calienta en aire a temperaturas comprendidas entre 400 °C y 800 °C, con el fin de eliminar la materia orgánica que contiene. Opcionalmente, la calcinación puede llevarse a cabo en una atmósfera de un gas inerte, tal como nitrógeno, que opcionalmente puede continuarse con una calcinación en aire.
4. Un procedimiento de obtención del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 caracterizado porque la preparación de la disolución A según las reivindicaciones 2 y 3 consiste en los siguientes pasos:
- 10 a) tratamiento de una fuente de aluminio, tal como el hidróxido de aluminio, o sales solubles de aluminio, tales como el sulfato de aluminio o el nitrato de aluminio, o aluminio metálico, con una disolución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio que además contiene una fuente de sodio, como por ejemplo hidróxido sódico, cloruro sódico o sulfato sódico, hasta obtener una disolución,
- 15 b) mezcla de la disolución de a) con una fuente de silicio, como por ejemplo sílice coloidal, sílice precipitada, sílice pirogénica o alcóxidos de silicio como por ejemplo tetrametoxisilano y tetraetoxisilano, y
- 20 c) envejecimiento de la disolución así obtenida a una temperatura comprendida entre 4 °C y 150 °C, preferentemente entre 60 °C y 110 °C, durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 7 días, preferentemente entre 1 hora y 48 horas.
5. Un procedimiento para la obtención del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 preparado como se describe en las reivindicaciones 2 a 4 caracterizado porque la composición química de la disolución A se representa mediante la fórmula (en moles):
- 25
$$\text{Al}_2\text{O}_3 : x \text{ SiO}_2 : y (\text{TMA})_2\text{O} : z \text{ Na}_2\text{O} : w \text{ H}_2\text{O} : v \text{ ROH}$$
en la que el valor de x está comprendido entre 2 y 10; el valor de y está comprendido entre 0,2 y 10; el valor de z está comprendido entre 0,001 y 0,2; el valor de w está comprendido entre 50 y 5000 y el valor de v está comprendido entre 0 y 200.
- 30 6. Un procedimiento de obtención del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 preparado como se describe en las reivindicaciones 2 a 5 caracterizado porque la disolución A puede contener uno o más alcoholes

lineales o ramificados, representados por la expresión ROH en la fórmula de la reivindicación 5, que contengan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6.

- 5 7. Un procedimiento de obtención del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 preparado como se describe en las reivindicaciones 2 a 6 caracterizado porque la disolución B se prepara mediante la disolución de uno o más surfactantes catiónicos en agua, en un disolvente orgánico o en una mezcla de ambos; de forma general los surfactantes catiónicos empleados se representan mediante la fórmula $NR_1R_2R_3R_4$, en donde R_2 , R_3 y R_4 pueden ser iguales o distintos, y representan grupos orgánicos que contienen entre 1 y 6 átomos de carbono, siendo la composición preferida aquella en la que $R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$; R_1 representa un grupo orgánico que contiene carbono e hidrógeno, saturado o insaturado, preferentemente una cadena alifática lineal o ramificada, que contiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 36.
- 10 8. Un procedimiento de obtención del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 preparado según la reivindicación 7 caracterizado porque el surfactante catiónico se selecciona, entre otros, del siguiente grupo: hexadeciltrimetilamonio, el dimetildidodecilamonio, el benciltrimetilamonio, sales de dichos cationes, entre otros, sales de bromuro, cloruro, o bien como hidróxido, o mezcla de ambos.
- 15 9. Un procedimiento de obtención del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 según las reivindicaciones 7 y 8 caracterizado porque la disolución B puede contener uno o más de los surfactantes descritos, y la proporción en peso de éstos respecto al disolvente está comprendida entre el 2 % y el 50%.
- 20 10. Un procedimiento de obtención del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 preparado según las reivindicaciones 2 a la 9 caracterizado porque la relación molar entre la sílice y el surfactante catiónico (sílice/surfactante) está comprendida entre 0,1 y 15.
- 25 11. Un procedimiento de obtención del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 preparado según las reivindicaciones 2 a 10 caracterizado porque la disolución B puede contener una proporción del total de disolvente empleado en la preparación comprendida entre el 1% y el 95%.
- 30

- 5 12. Un procedimiento de obtención del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 preparado según las reivindicaciones 2 a la 11 caracterizado porque el disolvente empleado para preparar la disolución B puede ser agua, uno o más alcoholes o una mezcla de agua y alcoholes; estos alcoholes pueden ser lineales o ramificados, y pueden contener un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6.
- 10 13. Un procedimiento de obtención del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 preparado según las reivindicaciones 2 a la 12 caracterizado porque la disolución B puede contener tetrametilamonio y opcionalmente también sodio, en una proporción no superior al 90% del tetrametilamonio y el 90% del sodio contenido en total en las disoluciones A y B.
- 15 14. Utilización del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 obtenido de acuerdo al procedimiento descrito en las reivindicaciones 2 a la 13, como catalizador de reacciones de transformación de hidrocarburos, tales como craqueo, isomerización, transalquilación, alquilación, dimerización y polimerización.
- 20 15. Utilización del material de tipo aluminosilicato poroso según la reivindicación 1 obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 2 a la 13, como catalizador en la reacción de transformación de xilenos.

1/2

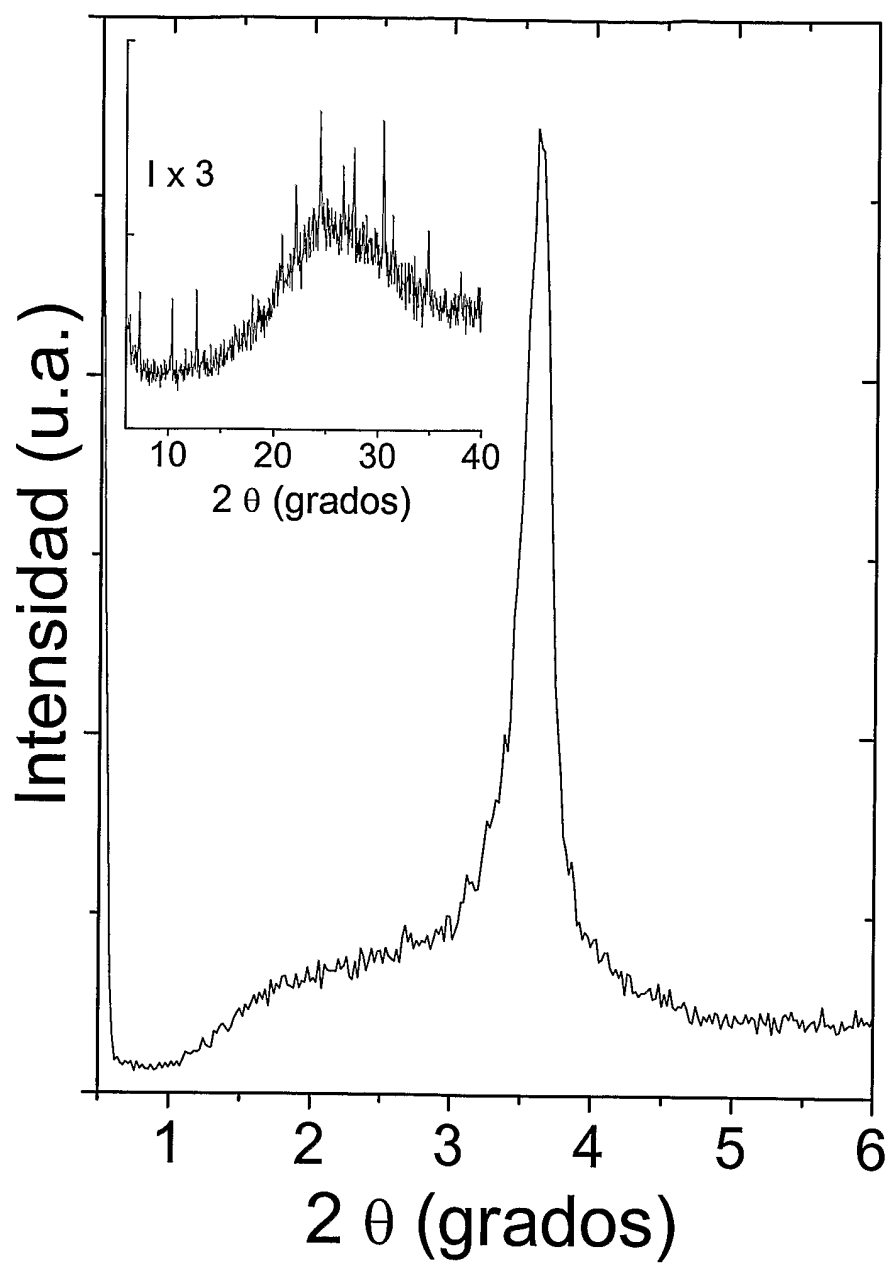


Figura 1

2/2

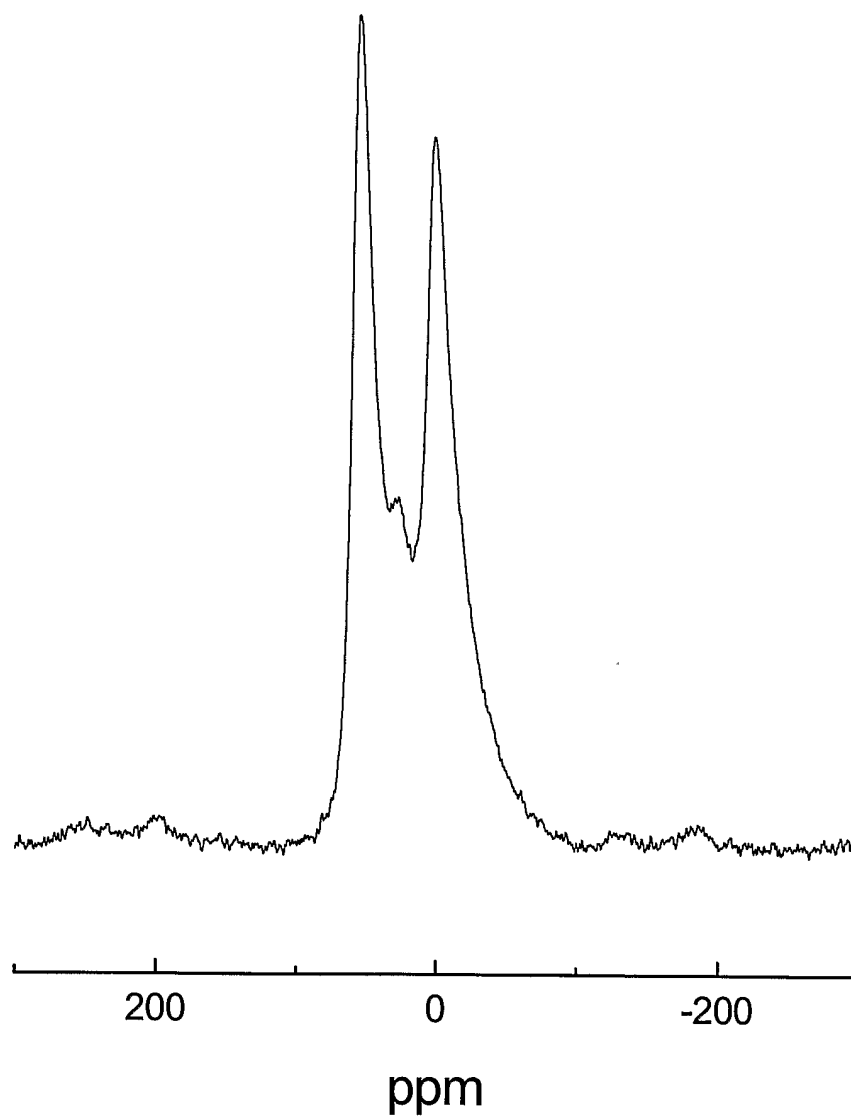


Figura 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 03/00397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7: C01B 39/20 B01J 29/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7: C01B, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001031241 A1 (LACOMBE et al.) 18.10.2001, pages 1-2, example 1	1-15
X	US 5849258 A (LUJANO et al.) 15.12.1998, the whole document	1-15
X	US 2002018747 A1 (PINNAVIA et al.) 14.02.2002, the whole document	1-15
A	MORIN, S. et al. "Influence of the framework composition of commercial HFAU zeolites on their activity and selectivity in m-xylene transformation". Applied Catalysis A: General. 08.01.1998. Vol. 166, pages 281-292; the whole document	1-15
A	GUISNET, M. et al. "Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts". Microporous and Mesoporous Materials. Abril 2000. Vol. 35-36, pages 47-59; the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 november 2003 (24.11.03)

Date of mailing of the international search report

03 december 2003 (03.12.03)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

S.P.T.O.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES 03/00397

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001031241 A1	18.10.2001	FR 2802120 A1 EP 1108678 A1,B1 US 6558647 B2	15.06.2001 20.06.2001 06.05.2003
US 5849258 A	15.12.1998	CA 2205944 A,C EP 0811423 A1 JP 10087321 A BR 9703486 A US 5902564 A JP 3163272 B2	06.12.1997 10.12.1997 07.04.1998 22.12.1998 11.05.1999 08.05.2001
US 2002018747 A1	14.02.2002	WO 0192154 A1 AU 200152976 A US 2002182143 A1 US 2002182144 A1 US 2002187098 A1 EP 1296894 A1 KR 2003036193 A US 6585952 B1	06.12.2001 11.12.2001 05.12.2002 05.12.2002 12.12.2002 04.02.2003 09.05.2003 01.07.2003

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONALSolicitud internacional n°
PCT/ES 03/00397**A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD**CIP⁷ C01B 39/20 B01J 29/08

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷ C01B, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	US 2001031241 A1 (LACOMBE et al.) 18.10.2001, páginas 1-2, ejemplo 1.	1-15
X	US 5849258 A (LUJANO et al.) 15.12.1998, todo el documento.	1-15
X	US 2002018747 A1 (PINNAVIA et al.) 14.02.2002, todo el documento.	1-15
A	MORIN, S. et al. "Influence of the framework composition of commercial HFAU zeolites on their activity and selectivity in m-xylene transformation". Applied Catalysis A: General. 08.01.1998. Vol. 166, páginas 281-292; todo el documento.	1-15
A	GUISNET, M. et al. "Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts". Microporous and Mesoporous Materials. Abril 2000. Vol. 35-36, páginas 47-59; todo el documento.	1-15

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 24 noviembre 2003 (24.11.2003)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

03 DIC 2003

03.12.03

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M

Funcionario autorizado

c/ Panamá 1, 28071 Madrid, España
n° de fax +34 91 3495304

V. BALMASEDA

n° de teléfono +34913493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ES 03/00397

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 2001031241 A1	18.10.2001	FR 2802120 A1 EP 1108678 A1,B1 US 6558647 B2	15.06.2001 20.06.2001 06.05.2003
US 5849258 A	15.12.1998	CA 2205944 A,C EP 0811423 A1 JP 10087321 A BR 9703486 A US 5902564 A JP 3163272 B2	06.12.1997 10.12.1997 07.04.1998 22.12.1998 11.05.1999 08.05.2001
US 2002018747 A1	14.02.2002	WO 0192154 A1 AU 200152976 A US 2002182143 A1 US 2002182144 A1 US 2002187098 A1 EP 1296894 A1 KR 2003036193 A US 6585952 B1	06.12.2001 11.12.2001 05.12.2002 05.12.2002 12.12.2002 04.02.2003 09.05.2003 01.07.2003