



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①① Número de publicación: **2 124 154**

②① Número de solicitud: 009502188

⑤① Int. Cl.⁶: C01B 39/48
B01J 29/70

①②

PATENTE DE INVENCION

B1

②② Fecha de presentación: **08.11.1995**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.1999**

Fecha de concesión: **30.06.1999**

④⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.1999**

④⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.12.1999

⑦③ Titular/es:
Universidad Politécnica de Valencia
Av. Los Naranjos, s/n
46021 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

⑦② Inventor/es: **Corma Camos, Avelino;**
Fornes Segui, Vicente y
Pergher, Sibeles, B.C.

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Método de preparación y propiedades catalíticas de un sólido microporoso con alta superficie externa.**

⑤⑦ Resumen:

La invención trata sobre un material microporoso con canales de anillos de 10 miembros y cavidades en forma de copas de anillos de 12 miembros y $\sim 8\text{Å}$ de profundidad accesibles a través de anillos de 12 miembros, y que posee acidez intrínseca debido a la sustitución de cationes T^{4+} (normalmente Si^{4+} por cationes T^{3+} (normalmente Al^{3+}) que da lugar a un déficit de carga positiva compensada por cationes (H^+ , inorgánicos y/o orgánicos).

El método de preparación se basa en la modificación de la estructura laminar de un óxido mixto (normalmente SiO_2 , Al_2O_3) llamado precursor, sintetizado a partir del método propuesto en la pat. WO 92/11934 (1992). El precursor se modifica intercalando entre sus láminas moléculas orgánicas que poseen un grupo aceptor de protones y una larga cadena hidrocarbonada. El material intercalado posee las láminas muy separadas entre sí debido a la presencia entre ellas de las cadenas orgánicas. El material hinchado se trata entonces para separar y dispersar las láminas. El lavado final y calcinación final da lugar a un material microporoso objeto de esta invención.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Método de preparación y propiedades catalíticas de un sólido microporoso con alta superficie externa.

5 **Campo de la técnica.**

Preparación de materiales microporosos con aplicación en catálisis.

10 **Antecedentes**

La presente invención trata de un óxido mixto laminar hinchable susceptible de ser deslaminado en capas estructurales individuales, que presentan canales y cavidades microporosas.

15 Los materiales laminares tales como arcillas, fosfatos y fosfonatos de zirconio, hidroxido carbonatos del tipo hidrotalcita, ácidos silícicos (kanemita, magadiita, kenaiita, etc.), sulfuros de metales de transición, grafito, hidróxidos laminares y otros, son susceptibles de ser hinchados en presencia de agua y/o cationes interlaminares apropiados. Las láminas individuales de estos materiales se mantienen unidas a través de enlaces débiles de tipo de enlaces de hidrógeno y/o interacciones electrostáticas. Estos enlaces se rompen fácilmente cuando la fuerza de intercalación o la energía de solvatación de los cationes son mayores que 20 las fuerzas de atracción interlaminares. Este es el caso, por ejemplo, de la montmorillonita sódica que se hincha hasta distancias interlaminares de > 10 nm, en presencia de un exceso de agua. El interés de los materiales hinchados es hacer accesible a las moléculas reactivas el espacio interlaminar, y consecuentemente, la superficie interna, aumentando considerablemente la superficie activa accesible del catalizador. Cuando el material intercalado entre las laminas del óxido mixto es eliminado por calcinación, el com- 25 puesto laminar hinchado colapsa, recuperando la distancia interlaminar original.

Varios procedimientos han sido desarrollados para evitar el colapso interlaminar. Así, se ha propuesto la intercalación, en el material hinchado, de "pilares" constituidos por oxihidróxidos estables 30 térmicamente, evitando así el colapso post-calcinación. Estos "pilares" están constituidos por hidróxidos poliméricos de Al, Si, Cr, Ni, Zr, etc..., los cuales después del tratamiento de calcinación dan lugar a columnas del óxido correspondiente que están ancladas en la superficie de las láminas manteniendo éstas separadas y estabilizando el producto final que recibe el nombre de material laminar pilareado. Esta metodología fue empleada en la patente WO 92/11934, donde el precursor era la zeolita MCM 22 laminar, para obtener una zeolita pilareada con pilares tipo sílice ($\text{Si}_x \text{O}_{2x}$), teniendo un espaciado basal de 4,65 35 nm (ejemplo 3 de la patente antes mencionada).

Sin embargo, existe otro camino para incrementar la superficie interna activa de un compuesto laminar hinchable, que consiste en la intercalación, por intercambio interlaminar, ó solvatación de cationes, 40 de moléculas polares con cadenas hidrocarbonadas muy largas que dan lugar a materiales con distancias de separación entre láminas muy grandes. En estas condiciones, las fuerzas de atracción interlaminar son muy débiles, y un tratamiento posterior, por ejemplo con ultrasonidos puede llegar a separar definitivamente las láminas entre sí.

La presente invención incluye un método de deslaminación de materiales laminares para obtener un 45 material microporoso con una estructura porosa característica y una muy alta accesibilidad a los reactivos, con propiedades catalíticas específicas.

Descripción de la invención

50 En el presente invento se obtiene un material, que hemos denominado ITQ-2, con alta superficie externa y con una estructura microporosa que posee canales con anillos de 10 miembros y diámetro de poro de $\sim 5.6 \text{ \AA}$, y cavidades de $\sim 8 \times 7 \text{ \AA}$, abiertas al exterior por anillos de 12 miembros. Este nuevo material se obtiene a partir de un material precursor de la zeolita MCM22 (pat. US Pat. 4992615, 1991; US Pat 5107047, 1992 y US Pat. 4956514, 1990), y transformándolo a través de tratamientos de hinchado y 55 deslaminado. El material ITQ-2 obtenido en la presente invención posee propiedades muy específicas en su uso como catalizador en reacciones con compuestos orgánicos.

Según la patente WO 92/11934, 1992, la síntesis de la zeolita MCM22 se inicia con la obtención de un 60 material laminar llamado en la patente MATERIAL INTERMEDIO, que al ser calcinado a temperaturas superiores a 200°C colapsa y da lugar a una zeolita de estructura tridimensional conocida como MCM-22. Si al MATERIAL INTERMEDIO (MI) se le intercalan entre las láminas, siguiendo el procedimiento descrito en dicha patente, compuestos hidrolizables del tipo de la sílice polimérica se obtiene un material

pilareado, descrito en la patente como MCM-36 estable térmicamente, con gran superficie específica, capacidad de adsorción y actividad catalítica.

El procedimiento reivindicado en la presente patente consiste en la obtención de un nuevo material microporoso, utilizando como producto de partida que es un precursor de la zeolita MCM-22 y que llamaremos el material intermedio (MI). Este se lava de forma exhaustiva con agua, y se filtra para eliminar el exceso de "template" de la solución de síntesis dando lugar a un material con un diagrama de Rayos X como el de la Fig. 1. En la pasta obtenida se intercala entre las láminas moléculas orgánicas que poseen un grupo aceptor de protones y una cadena hidrocarbonada, para mantener las láminas muy separadas y reducir así las fuerzas atractivas que las mantienen unidas entre sí. Las moléculas orgánicas utilizadas pueden ser cualquier amina ó compuesto de alquilamonio, preferiblemente el hidróxido de cetiltrimetilamonio (CTMA⁺). Más específicamente y si se utiliza CTMA⁺, las condiciones para el intercambio son: a una suspensión de M.I. (20% en peso de sólidos) se adicionan las soluciones de CTMA⁺ (OH⁻, BR⁻) (29% en peso) y TPA⁺ (OH⁻, Br⁻) (40% en peso) con una relación en peso de:

Suspensión de M.I.: CTMA: TPA = 27: 105: 33

Posteriormente se deja con agitación y a reflujo a 80°C durante 16 hr.

El material obtenido, después del intercambio y lavado con agua para eliminar el exceso de CTMA⁺, presenta un diagrama de rayos X (Fig. 2), cuyos espaciados se resumen en la Tabla 1:

TABLA 1

D(Å)	I/I ₀
43.5	100,0
~15	11,2
12.0	25,0
10.7	10,5
9.2	8,3

Una vez obtenido el llamado precursor, se prepara una suspensión acuosa del mismo y se introduce en una cubeta de ultrasonidos donde se trata durante 15-45'. A continuación la suspensión obtenida se filtra y lava. Esta suspensión presenta una apariencia de gel debido a la presencia de pequeñas partículas de zeolita producidas al deslaminarse.

La gelificación del sistema contribuye a aumentar extraordinariamente las dificultades de la filtración. Para mejorar las mismas se puede utilizar la adición de floculantes ácidos (como ClH, AcH ó NO₃H) y/o la centrifugación previa de la suspensión.

El material resultante contiene microporos con canales de anillos de 10 miembros y cavidades en forma de copas de anillos de 12 miembros y ~ 8Å de profundidad accesibles a través de anillos de 12 miembros, y la red cristalina está formada por cationes tetravalentes tales como el Si y el Ti, y puede también contener elementos trivalentes tales como por ejemplo Al³⁺, B³⁺, Fe³⁺ y Cr³⁺. Cuando se prepara este material conteniendo iones tri-(T^{III}) y tetravalentes (T^{IV}) en la red, se pueden generar sólidos con centros ácidos Brönted y Lewis. En este caso la relación atómica T^{III}/T^{IV} está comprendida entre 0 y 0.13 mol.mol⁻¹.

Con el fin de introducir propiedades redox en el material, este se prepara conteniendo, además de silicio, Ti, Fe, Cr, o V en la red.

El material resultante posee un diagrama de difracción de Rayos X (Fig. 3) donde se evidencia una pérdida clara de cristalinidad (presencia de una banda de amorfo ~ 20°2θ) y la desaparición de la mayor parte de los picos característicos del precursor y del material intermedio correspondientes a la característica laminar de estos materiales.

La calcinación de este material deslaminado en aire a 540°C da lugar a un producto cuyo diagrama de difracción de Rayos X (Fig. 4) coincide en posición de picos con el correspondiente al de la zeolita MCM-22 original calcinada, lo que indica que la calcinación reorganiza parcialmente las láminas aunque, como veremos a continuación las características fisicoquímicas de este material difieren sustancialmente

ES 2 124 154 B1

de las de la MCM22.

Así, el producto obtenido (zeolita deslaminada, ITQ-2) posee unas características de superficie específica, porosidad, acidez, estabilidad térmica y comportamiento catalítico únicas y muy diferentes de las del material de partida, así como los de una zeolita MCM-22. En la Tabla 2 se resumen los datos de superficie específica (m^2g^{-1}) de las muestras calcinadas a relación Si/Al = 50, y MCM22-2 e ITQ-2B obtenidas a partir de MI con relación Si/Al = 15.

TABLA 2

Muestra	S_{BET} Total	S_{BET} Microp.	S_{BET} Mesop.
MCM 22-1	451	355	74
ITQ-2A	592	339	240
MCM 22-2	453	312	126
ITQ-2B	515	223	223

De los resultados de la Tabla 2 se desprende que la deslaminación da lugar a una disminución de la superficie microporosa ($20\text{-}90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y un gran aumento de, la superficie externa ($100\text{-}170 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$), con respecto a los valores de una zeolita MCM-22. Un diagrama simplificado de la estructura del ITQ-2 se da en la figura 5.

Si el compuesto laminar de partida es un silico-aluminato entonces el compuesto deslaminado posee acidez estructural (sustitución de Si^{4+} por Al^{3+}) y por lo tanto será activo catalíticamente. Además, por el hecho de que la superficie externa aumenta la accesibilidad de estos centros a grandes moléculas de reactivo su actividad en estos casos se incrementará proporcionalmente. En la Tabla 3 se dan los valores en μmol de piridina adsorbida a distintas temperaturas por gramo de muestra para las zeolitas ITQ-2.

TABLA 3

Muestra	150°C		250°C		350°C		Si/Al
	B	L	B	L	B	L	
ITQ-2A	21	24	16	20	7	15	50
ITQ-2B	27	11	22	9	15	9	15

* Coef. absorción C.A. Emeis; J.Cata. 141, 347-354 (1993).

** B = Acidez Brönsted; L = Acide Lewis

Debido a la elevada superficie externa y a la acidez superficial, el material que hemos definido como ITQ-2, es activo y selectivo como catalizador o aditivo en procesos de craqueo catalítico, hidrocrqueo, hidrocrqueo suave, hidroisomerización de parafinas, isomerización de C_8 , alquilaromáticos, desproporciónación de tolueno, y alquilación de aromáticos, como por ejemplo benceno y naftaleno, con alcoholes y olefinas, así como para la alquilación de olefinas $\text{C}_3\text{-C}_6$ con isobutano.

Cuando se utiliza en procesos de hidroisomerización e hidrocracking, el catalizador debe contener, además de la ITQ-2 metales del grupo VIII del sistema periódico, como por ejemplo Pt o Pd, o bien óxidos de Ni, Co, Mo y W, que añaden a las propiedades ácidas propias de la ITQ-2, las propiedades hidrogenantes-deshidrogenantes de los metales y óxidos antes nombrados.

A continuación, se describen a través de ejemplos, no limitativos, los métodos de preparación y características catalíticas de los materiales resultantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

En este primer ejemplo se describe la preparación de un silicoaluminato laminar, con una relación Si/Al en el gel de ~ 50 (2). El gel de síntesis fue preparado utilizando: hexametilenimina (Aldrich),

ES 2 124 154 B1

óxido de silicio (SiO_2) (Aerosil 200, Degussa), Aluminato Sódico (56 % Al_2O_3 , 37 % Na_2O , Carlo Erba), hidróxido sódico (98 % Prolabo) y agua desionizada (miliq).

0,233g de Aluminato sódico y 0,810g de hidróxido sódico son disueltos en 103,45g de H_2O . A esta solución son adicionados 6,347g de hexametilamina y 7,68g de SiO_2 . Se agita vigorosamente por 30 min. Después de esto el gel es introducido en autoclaves y se deja 11 días a 135°C con velocidad de rotación de 60 rpm.

Después de este tratamiento, las muestras son centrifugadas a 10.000 rpm y lavadas varias veces hasta que el pH del agua de lavado sea ≤ 9 , secándose a continuación.

Ejemplo 2

En este ejemplo se describe la preparación del material ITQ-2, a partir del material obtenido en el ejemplo 1. Así, aquel fue intercambiado con cetil-trimetil amonio (CTMA) según el siguiente procedimiento: 3 gr. de muestra se suspendieron en una disolución que contenía 40 gr. de agua bidestilada, 60 gr. de $\text{CTMA}^+\text{Cl}^-(\text{OH}^-, \text{Br}^-)$ y 18.5g de tetrapropilamonio (TPA). La suspensión se mantuvo a reflujo a 80°C durante 16 hrs. y a continuación se lavó exhaustivamente con agua y se separaron los líquidos de los sólidos. El producto obtenido (Precursor) poseía un diagrama de difracción, cuyos valores del espaciado d_{hkl} e intensidades relativas son los de la Tabla 4.

TABLA 4

$d(\text{Å})$	I/I_o
44,1	100
14,7	12,7
12,0	26,4
11,0	10,3
9,3	8,9

A la pasta (cake) obtenida se le añadieron 600 ml. de agua bidestilada bajo agitación continua. A continuación la suspensión fue tratada con ultrasonidos (p.e. 7MHz de frecuencia y 150W de potencia), durante 40 minutos, al final de los cuales la suspensión gelificada fue centrifugada y secada a 100°C . El producto así obtenido posee unos espaciados d_{hkl} como los de la Tabla 5. La muestra seca se calcinó a 540°C durante 5 hrs. dando lugar un material microporoso del tipo reivindicado en esta patente con una superficie específica total de alrededor de $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y una superficie externa del orden de $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y unos espaciados d_{hkl} como los de la tabla 6.

TABLA 5

$d(\text{Å})$	I/I_o
46,1	100
38,2	39,1
30,5	18,6
28,2	14,3
22,4	4,2
15,6	4,2
12,3	3,5
11,4	1,6
9,2	1,0

TABLA 6

	d(Å)	I/I _o
5	12,6	81,7
	11,4	60,4
	10,1	42,8
10	~9,0	60,4
	3,4	100

Ejemplo 3

15 Procedimiento idéntico al descrito en el ejemplo 2 pero utilizando un material de partida (M.I.) con una relación Si/Al ~ 15 . El material microporoso obtenido posee un diagrama de R \bar{X} cuyos espaciados d_{hkl} e intensidades se resumen en la Tabla 7. El producto posee una superficie específica total de más de $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ con una superficie externa del orden de $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

20 Ejemplo 4

Material intermedio, con una relación Si/Al del orden de 15 fue deslaminado siguiendo el método descrito en el Ejemplo 2 pero manteniendo la suspensión de M.I. + CTMA + TPA + H₂O en un autoclave a 105°C durante 42 hrs. Después del lavado exhaustivo con agua, el gel fue tratado con ultrasonidos durante 40 minutos, centrifugado, secado y calcinado a 540°C durante 5 hrs. El producto obtenido posee una $SE_{BET} \sim 400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y una superficie externa del orden de $230 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Ejemplo 5

30 Este ejemplo describe el procedimiento usado en el ejemplo 4 pero en el que el último lavado se hizo con una disolución 6N de ClH en agua, con el fin de flocular el gel y evitar el reagrupamiento de las láminas. El producto obtenido tiene una SE_{BET} de $520 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ con una superficie externa de $\sim 230 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

35 Ejemplo 6

Se describe el mismo procedimiento del Ejemplo 2 pero con un tratamiento final, previo a la calcinación, de liofilización del gel resultante y posterior calcinación.

40 Ejemplo 7

En este ejemplo se describe la ventaja del ITQ-2 con respecto a una zeolita MCM-22 para el craqueo catalítico de un gasoil de vacío. Una zeolita MCM-22 con relación Si/Al de partida de 15, y una muestra de ITQ-2b ambas en su forma ácida se utilizaron como catalizadores para el craqueo de un gasoil de vacío en un reactor característico de test de microactividad. La reacción se llevó a cabo a 500°C con un tiempo de reacción de 75 segundos, y relaciones catalizador/gasoil en peso, en el rango de 1 a 3.5. Los resultados obtenidos se dan en la figura 6, en la que se observa que la actividad de ITQ-2b es mucho mayor que la de la zeolita MCM-22. Además, la ITQ-2b produce más gasolina, más diesel, menos gases y menos coque que la MCM-22. Por otra parte, y dentro de los gases, se puede ver que la ITQ-2b produce, a altos niveles de conversión, una mayor relación propileno/propano, butenos/butano, isobuteno/butenos que la MCM-22. Además estos resultados muestran que la distribución de productos obtenidos con este material es incluso mejor que el obtenido con zeolitas tales como por ejemplo ZSM-5 ó Beta.

55

60

REIVINDICACIONES

1. Material microporoso **caracterizado** por estar constituido por canales de anillos de 10 miembros, y cavidades en forma de copa formadas por anillos de 12 miembros y $\sim 8\text{\AA}$ de profundidad accesibles a través de anillos de 12 miembros, y que se denomina ITQ-2.
2. Método de preparación de un material según reivindicación 1, y **caracterizado** porque se parte de un precursor laminar de la zeolita MCM-22, y que se modifica intercalando entre sus láminas moléculas orgánicas que poseen un grupo aceptor de protones y una cadena hidrocarbonada. Esta intercalación produce una separación de las láminas, que en un tratamiento posterior se deslaminan dispersando las láminas.
3. Un material según reivindicaciones 1 y 2, y **caracterizado** porque su red cristalina está formada por cationes tetravalentes (T^{IV}), preferentemente silicio, y entre los que se incluye Titanio, solos o en combinación con elementos trivalentes (T^{III}) tales como por ejemplo Al, B, Fe, Cr.
4. Un material según reivindicaciones 1-3 y **caracterizado** porque la relación atómica T^{III}/T^{IV} oscila entre 0 y 0.13.
5. Un material según reivindicaciones 1-4, y que posee características ácidas fuertes del tipo Brønsted y Lewis cuando se introducen cationes trivalentes.
6. Un material según reivindicaciones 1-4 y que posee propiedades redox cuando se introduce en la red cationes del tipo Ti, Fe, Cr, y V.
7. Un material según reivindicaciones 1-5 y **caracterizado** porque es activo y selectivo como catalizador o aditivo en procesos de craqueo catalítico; hidro craqueo; hidro craqueo suave introduciendo Pt, Pd, Ni+Mo, Ni+Co+Mo, Ni-W como función hidrogenante-deshidrogenante. Es igualmente adecuado como catalizador introduciendo una función metálica hidrogenante-deshidrogenante en la hidroisomerización de n-parafinas con especial interés en procesos de isodesparafinado. Es igualmente adecuado como catalizador en procesos de desproporción de tolueno, e isomerización de C_8 alquilaromáticos. Es igualmente adecuado para la alquilación de aromáticos con alcoholes u olefinas, y alquilación de isobutano con olefinas C_3-C_6 .
8. Un material según reivindicaciones 1-4 y 6, y que es activo y selectivo para la oxidación selectiva de alcanos, alquenos, alcoholes, tioles e hidroxylación de aromáticos y fenoles, utilizando H_2O_2 o hidroperóxidos orgánicos como oxidantes.

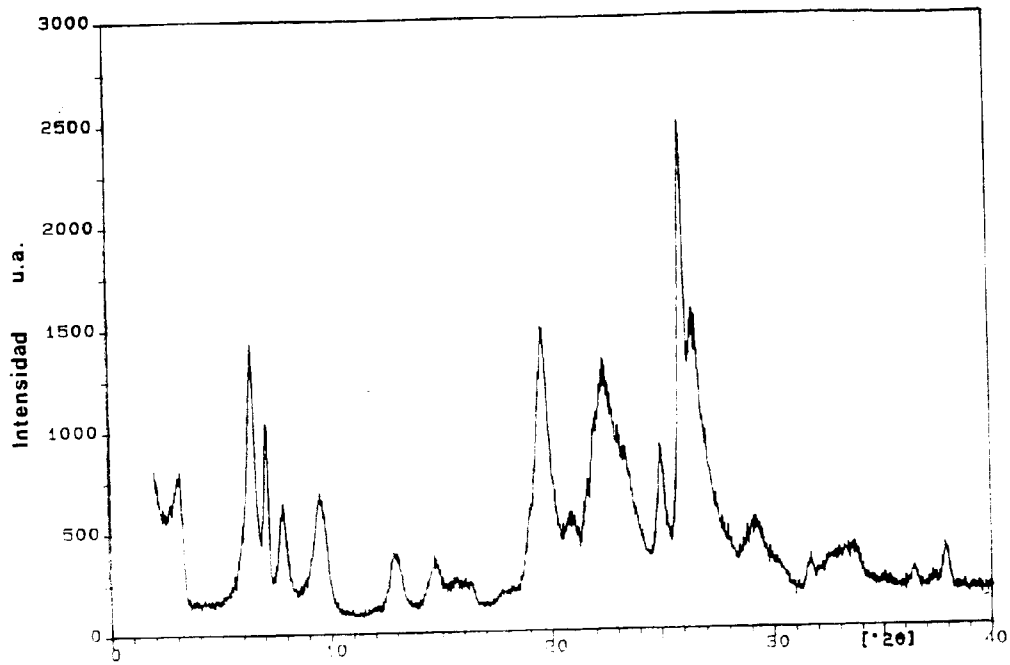


FIGURA 1

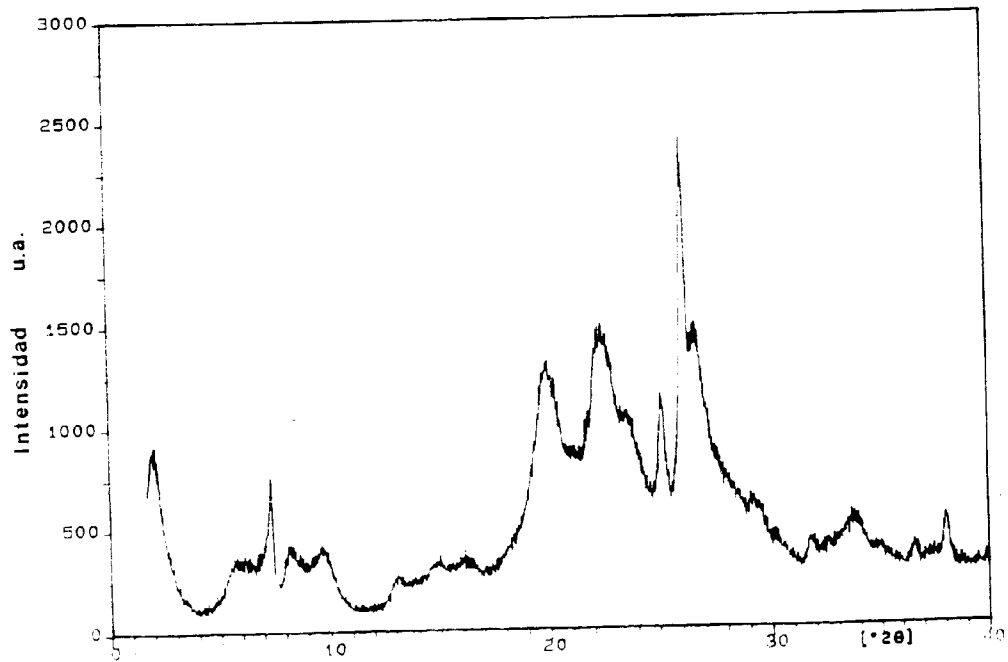


FIGURA 2

ES 2 124 154 B1

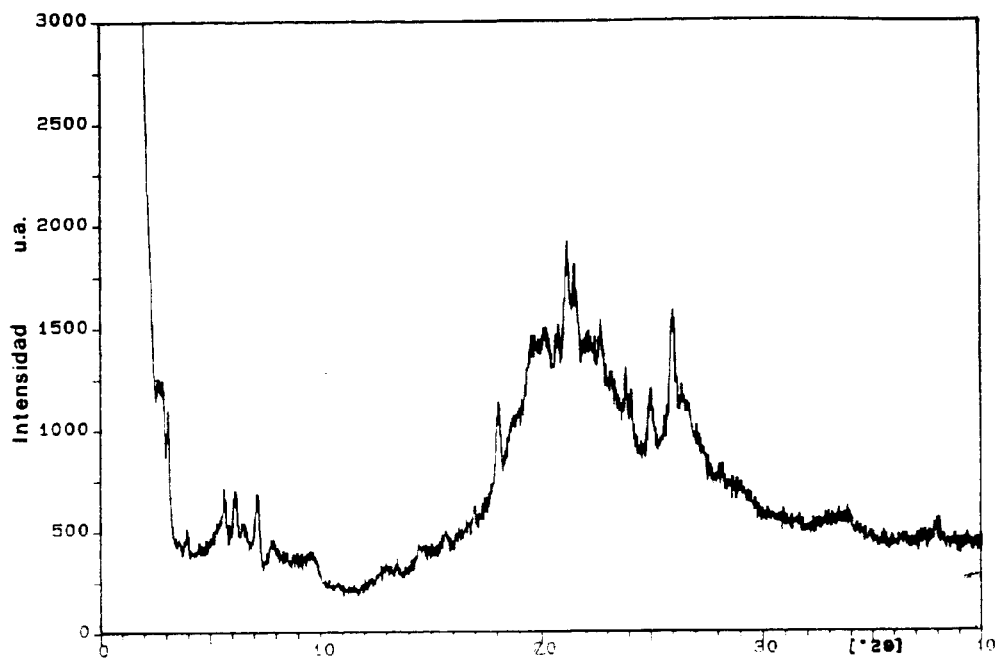


FIGURA 3

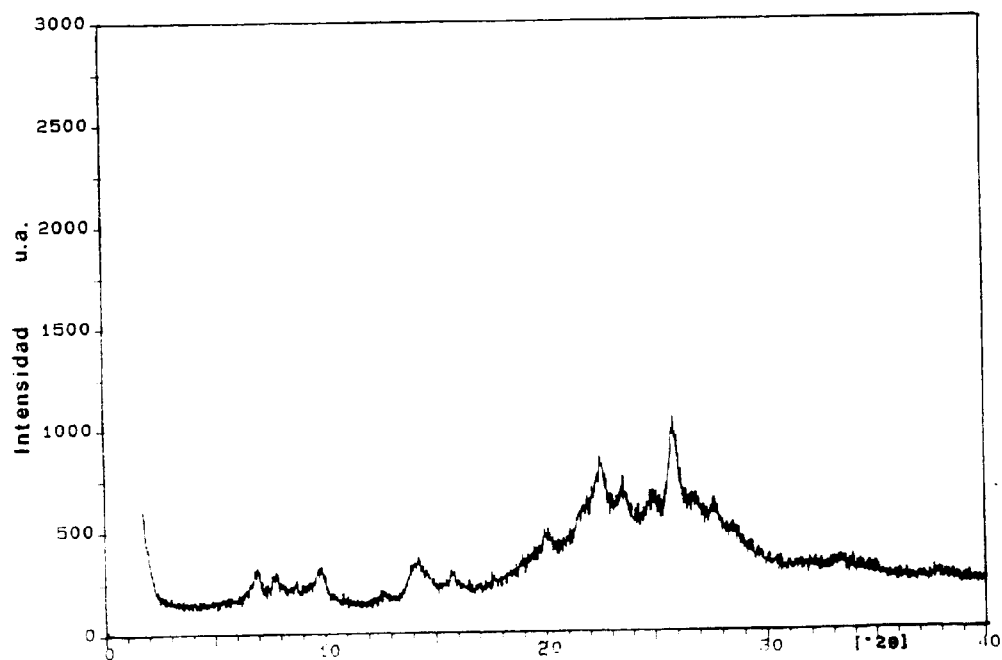
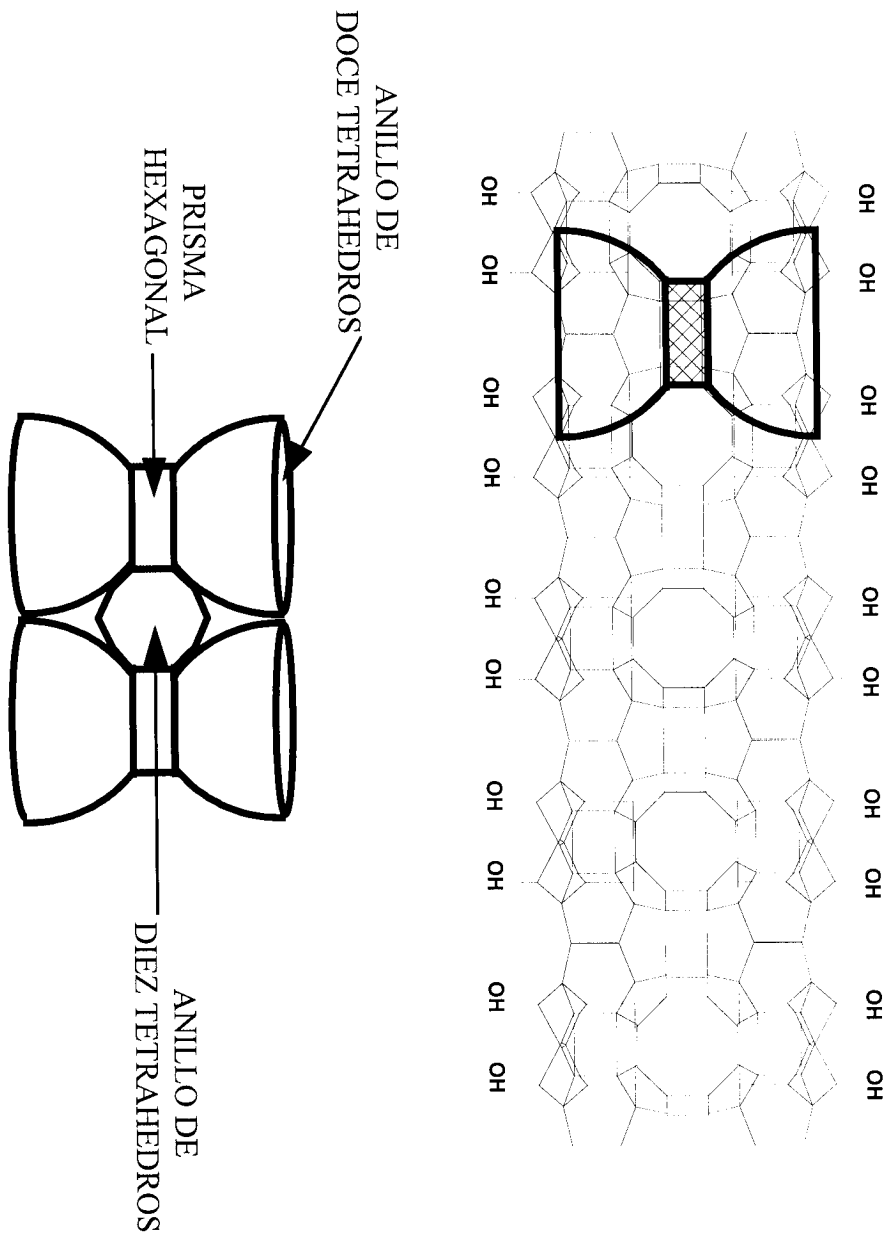


FIGURA 4



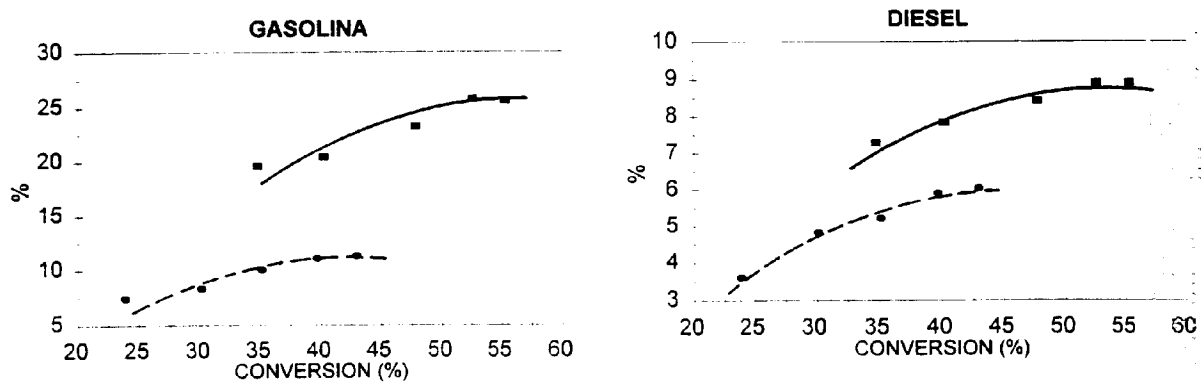
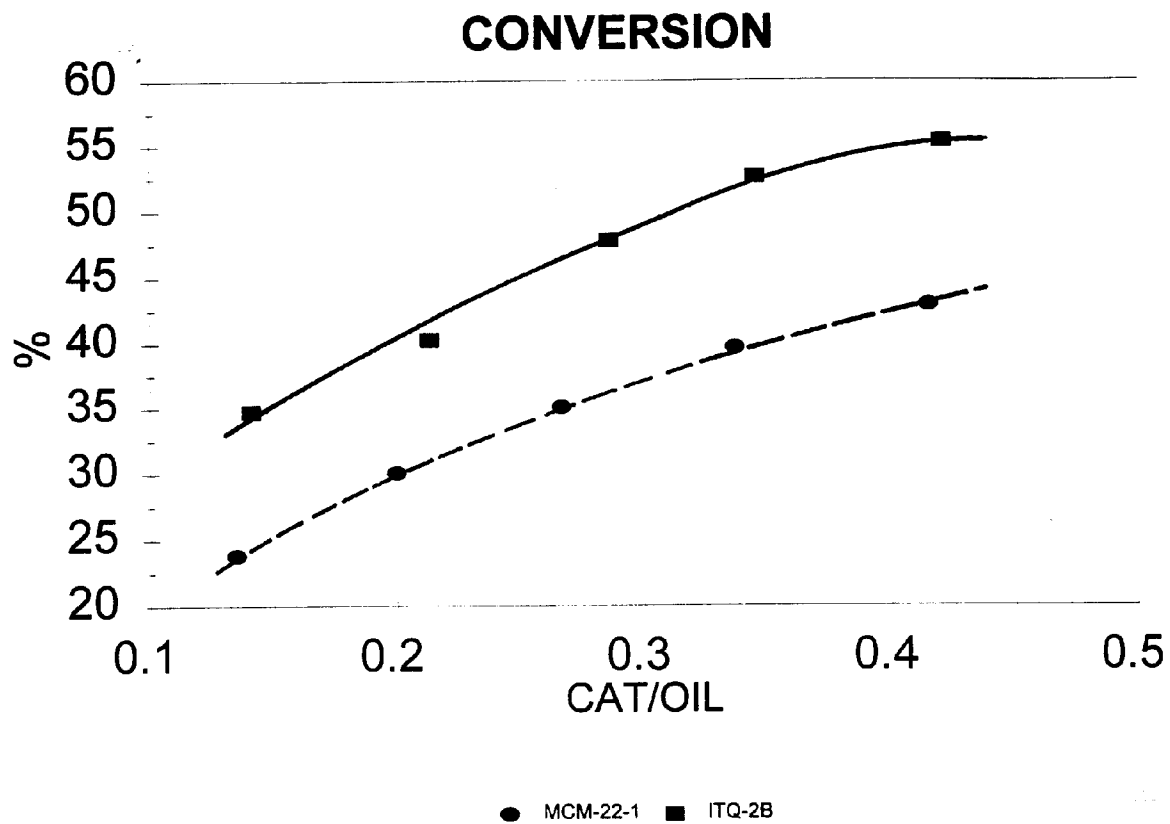


FIGURA 6

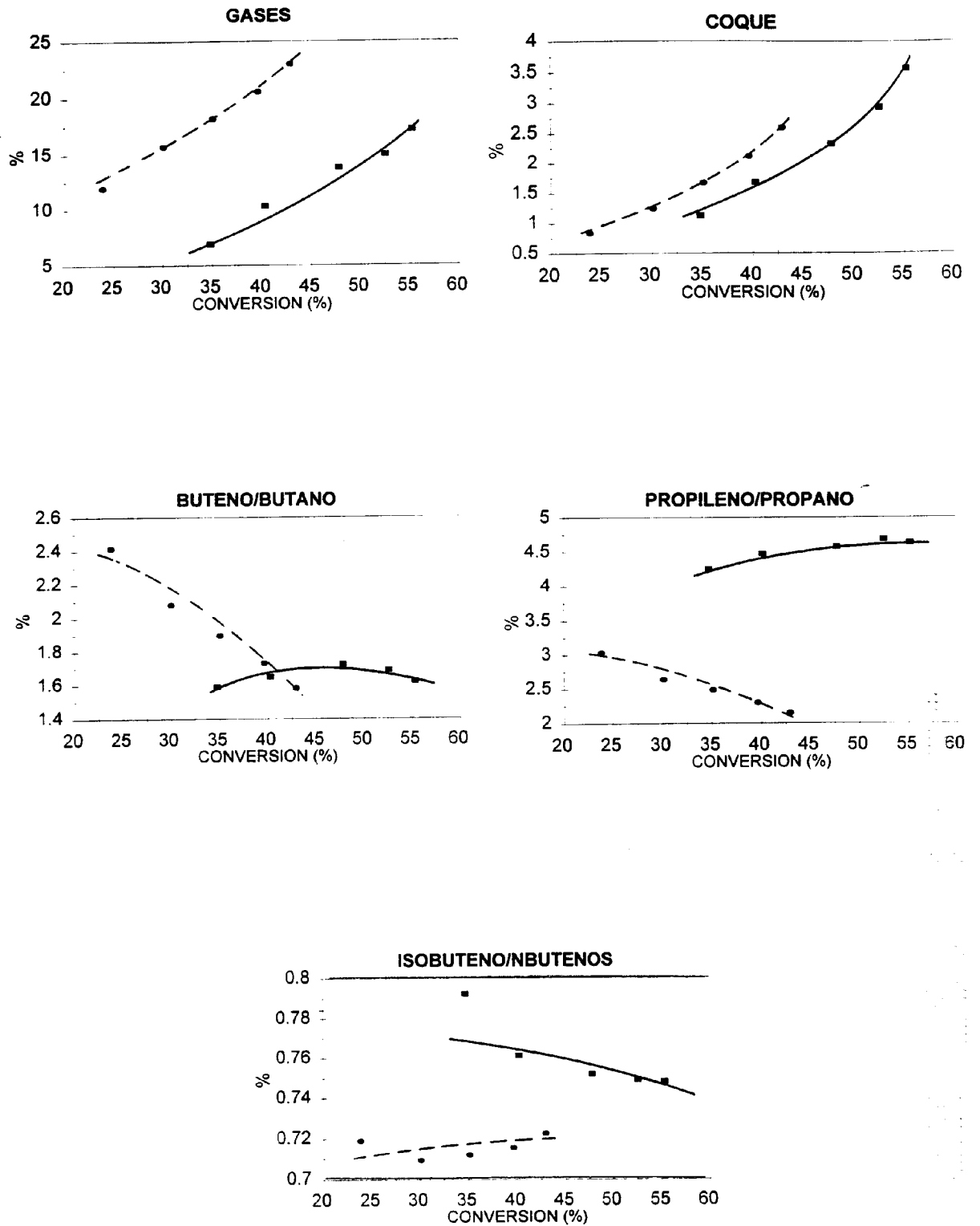


FIGURA 6



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 124 154
② N.º solicitud: 9502188
③ Fecha de presentación de la solicitud: **08.11.95**
④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: C01B 39/48, B01J 29/70

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 9211934 A (MOBIL OIL CORPORATION) 23.07.1992, todo el documento.	1-8
A	US 5137861 A (MOBIL OIL CORPORATION) 11.08.1992, todo el documento.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

14.12.98

Examinador

M.P. Corral Martínez

Página

1/1