



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 249 035**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>: **C01B 39/48**  
**B01J 29/04**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **99953986 .9**

⑧⑥ Fecha de presentación : **26.10.1999**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1146015**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **17.10.2001**

⑤④ Título: **Óxido ácido que presenta características micro y mesoporosas: ITQ-36.**

③⑩ Prioridad: **27.10.1998 ES 9802283**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2006**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2006**

⑦③ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Serrano, 117  
28006 Madrid, ES  
Universidad Politécnica de Valencia**

⑦② Inventor/es: **Chica Lara, Antonio;**  
**Corma Canos, Avelino;**  
**Fornes Segui, Vicente y**  
**Díaz Morales, Urbano**

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

**ES 2 249 035 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).

# ES 2 249 035 T3

## DESCRIPCIÓN

Óxido ácido que presenta características micro y mesoporosas: ITQ-36.

### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al área de la química, en particular a materiales de interés catalítico.

### **Antecedentes**

10 La presente invención trata de un óxido mixto provisto de pilares que mantiene una separación entre las láminas, habiendo capas estructurales individuales, que tiene canales y cavidades microporosas.

15 Los materiales laminares tales como arcillas, fosfatos, hidroxicarbonatos, ácidos silícicos (kanemita, magadiita, kenaiita, etc.), sulfuros de metales de transición, grafito, hidróxidos laminares y otros, son capaces de hincharse en presencia de agua y/o de cationes interlaminares adecuados. Las láminas individuales de estos materiales se mantienen juntas por medio de fuerzas débiles del tipo de enlaces de hidrógeno y/o de interacciones electrostáticas. Estos enlaces se rompen fácilmente cuando la fuerza de intercalación o la energía de solvatación de los cationes son mayores que las fuerzas de atracción interlaminares.

20 El interés de los materiales hinchados es que hacen accesible el espacio interlaminar a las moléculas reactivas y, por consiguiente, la superficie interna, incrementando considerablemente la superficie activa accesible al reactivo. Cuando se elimina el material intercalado entre las láminas del óxido mixto mediante calcinación, el compuesto laminar hinchado se colapsa, recuperando la distancia interlaminar original.

25 Para prevenir el colapso interlaminar, se ha propuesto la intercalación de “pilares” compuestos por oxihidróxidos inorgánicos térmicamente estables en el material hinchado. Estos “pilares” están compuestos por hidróxidos poliméricos de Al, Si, Cr, Ni, Zr, etc..., que después del tratamiento de calcinación dan lugar a columnas del óxido correspondiente que están ancladas en la superficie de las láminas, manteniéndolas separadas y estabilizando el producto “apuntalado” final.

### **Objetos de la invención**

35 Es un objeto de la presente invención proporcionar un material “apuntalado” que consta de un óxido mixto, que mantiene una separación entre las láminas, habiendo capas estructurales individuales, que tiene canales y cavidades microporosas y que puede ser utilizado como catalizador en reacciones catalizadas por ácido.

40 Es un objeto adicional de la presente invención un método para preparar el sólido laminar y el tratamiento posterior del mismo, hasta obtener un material con pilares microporoso, sumamente accesible, con características ácidas capaz de ser utilizado como catalizador.

45 Es un objeto adicional de la invención la utilización del material microporoso con pilares en reacciones catalizadas por ácido tales como el craqueo y la isomerización de compuestos orgánicos, y preferiblemente de hidrocarburos, así como en procesos de hidroisomerización e hidrocrqueo.

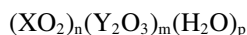
Es un objeto más de la invención proporcionar compuestos catalíticos que contengan el material micro o mesoporoso con pilares y una matriz, y su utilización en procesos de desparafinación e isodesparafinación.

50 Finalmente, es un objeto adicional de la invención composiciones catalíticas que comprendan el material micro o mesoporoso con pilares y una función hidrogenante.

### **Descripción de la invención**

55 La presente invención se refiere a un óxido que es un material con pilares, según se define en la reivindicación 1, denominado ITQ-36, con una estructura micro y mesoporosa y un área de la superficie externa importante, capaz de soportar centros ácidos de Brönsted y Lewis y que se caracteriza por su difractograma de rayos X y por su adsorción y sus propiedades catalíticas.

60 El material ITQ-36 tiene una composición química representada por la fórmula



65 en la que X representa, al menos, un elemento tetravalente seleccionado de entre silicio, titanio y germanio e Y representa, al menos, un elemento trivalente seleccionado de entre aluminio, hierro, boro, cromo y galio, siendo la relación atómica entre X e Y de al menos 5. En las realizaciones preferidas, la relación atómica entre X e Y es mayor de 10, o incluso mayor de 30. En una realización más preferida, dicha relación atómica es mayor de 30, o incluso mayor de 40. Los límites adecuados de dicha relación atómica pueden estar entre 30 y 500.

## ES 2 249 035 T3

El material ITQ-36 tiene un diagrama de difracción de rayos X con las distancias basales y las intensidades relativas resumidas en la Tabla 1.

TABLA 1

5

d(Å)	I/I <sub>0</sub> *100
37,01	Mp
18,77	D
7,01	D
6,51	D
3,95	D
3,50	D
2,62	D
2,35	D

10

15

20

25

En esta descripción, y a no ser que se especifique de otro modo, las intensidades relativas de los picos de difracción de rayos X estarán representadas por los símbolos y significados presentados a continuación en la presente:

30

d	débil	0-20% de intensidad relativa
m	media	20-40%
p	potente	40-60%
mp	muy potente	60-100%

35

El proceso de preparación del óxido con pilares ITQ-36 consta de:

40

- una primera etapa que comprende la síntesis de un precursor que es un material laminar que puede hincharse,
- una segunda etapa en la que el material laminar obtenido es hinchado mezclando el mismo con una solución de hinchamiento, teniendo como resultado un material laminar hinchado que es un óxido mixto laminar hinchado,
- una tercera etapa en la que el material laminar hinchado es lavado y secado dando lugar a un material laminar hinchado secado y
- una cuarta etapa en la que el material laminar secado hinchado es “apuntalado”, lavado, secado y calcinado para obtener el óxido mixto “apuntalado”, ITQ-36, de la invención.

45

50

En la primera etapa, se lleva a cabo la síntesis de un sólido que es un material laminar, mezclando en un autoclave una fuente de al menos un elemento tetravalente seleccionado de entre silicio, titanio y germanio, una fuente de al menos un elemento trivalente seleccionado de entre aluminio, hierro, boro, cromo y galio, una sal fluoruro y un ácido de fluoruro tal como por ejemplo fluoruro de amonio y fluoruro de hidrógeno; un compuesto orgánico tal como 1,4-diaminobutano, etiléndiamina, 1,4-dimetilpiperazina, 1,4-diaminociclohexano, hexametenimina y pirrolidina, preferiblemente, 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; y agua en proporciones adecuadas. La fuente del elemento tetravalente en el caso del silicio puede ser, por ejemplo, una fuente de sílice tal como AEROSIL, LUDOX, CABOSIL, tetraetilortosilicato (TEOS) o cualquier otra conocida; una fuente de un elemento trivalente; la fuente del elemento trivalente en el caso del aluminio puede ser una fuente seleccionada de entre boehmita, pseudoboehmita, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> o cualquier otra.

55

60

65

La síntesis de dicho material sólido tiene lugar a temperaturas entre 100 y 200C con agitación permanente del gel y una duración de entre 1 y 30 días y, preferiblemente, entre 1 y 18 días, y más preferiblemente entre 2 y 12 días. Después de este tiempo, el producto de reacción, un sólido blanco con un pH de entre 9 y 10, es lavado con agua destilada, filtrado y secado.

## ES 2 249 035 T3

5 Durante la segunda etapa tiene lugar el hinchamiento del material sólido obtenido mediante la preparación de una suspensión del mismo en una solución que denominaremos solución de “hinchamiento”, formada por un compuesto orgánico de cadena hidrocarbonada larga que tiene un grupo aceptor de protones, tal como por ejemplo un alquilamnio cuaternario, una amina o un alcohol con más de tres carbonos en la cadena, al cual se añade una cantidad controlada de un compuesto capaz de proporcionar  $\text{OH}^-$  al medio de reacción, tal como por ejemplo un hidróxido de alquilamnio cuaternario, hasta obtener un pH mayor de 10. El compuesto orgánico utilizado como fuente de  $\text{OH}^-$  puede ser cualquier amina o cualquier compuesto de alquilamnio cuaternario, preferiblemente hidróxido de cetiltrimetilamnio ( $\text{CTMA}^+\text{OH}^-$ ).

10 La solución de “hinchamiento” preparada es mezclada con el material sólido de la primera etapa previamente descrito, en una proporción en peso de solución de hinchamiento respecto al material laminar sólido de entre 4 y 200. La suspensión resultante es mantenida bajo reflujo y agitación permanente entre 20 y 200°C, y preferiblemente entre 40 y 120°C, durante un tiempo no inferior a 1 hora hasta obtener el material laminado hinchado.

15 Durante la tercera etapa, el material laminar hinchado es lavado exhaustivamente con agua destilada y secado a temperaturas inferiores a 300°C, y preferiblemente inferiores a 150°C. De este modo se obtiene un material laminar secado hinchado.

20 Una vez lavado y secado, el material secado hinchado tiene un diagrama de difracción de rayos X característico cuyas distancias basales e intensidades relativas están resumidas en la Tabla 2.

TABLA 2

d(Å)	I/I <sub>0</sub> *100
28,20	Mp
14,45	P
9,81	D
6,46	D
4,31	M
4,10	M
3,93	M
3,65	D
3,49	M
2,87	D
2,62	D

50 Posteriormente tiene lugar el proceso de “apuntalamiento” durante la cuarta etapa. Para este fin, se prepara una suspensión del material secado hinchado en un agente de “apuntalamiento”, preferiblemente tetraetilortosilicato (TEOS), en una proporción en peso variable de entre 2 y 20. Esta suspensión es mantenida bajo reflujo y agitación constante a una temperatura entre 30 y 150°C, y preferiblemente entre 50 y 80°C, durante un tiempo no inferior a 1 hora y con flujo de nitrógeno permanente hasta la obtención del material “apuntalado”.

55 Durante la cuarta etapa, el material “apuntalado” obtenido es lavado y secado a temperaturas inferiores a 300°C. Una vez seco, es calcinado a temperaturas entre 300 y 800°C y, preferiblemente entre 400 y 600°C, dando lugar al producto ITQ-36.

60 Los agentes de “apuntalamiento” incluyen óxidos poliméricos de elementos del grupo IVA de la Tabla Periódica de los elementos, tales como silicio, germanio o estaño, o del grupo IVB tales como titanio, circonio, etc., aunque se eligen normalmente pilares que incluyen sílice polimérica. Los óxidos de “apuntalamiento” podrían incluir también un elemento que proporcione sitios ácidos catalíticamente activos en los pilares, preferiblemente aluminio, galio, una tierra rara o mezclas de los mismos.

65 El ITQ-36 tiene, junto con su naturaleza laminar y su difractograma de rayos X, algunas propiedades de textura características como resultado de tener una parte microporosa, y un área importante de la superficie externa como

## ES 2 249 035 T3

resultado de las cavidades formadas por la intercalación de pilares entre las láminas. De este modo, la Tabla 3 resume los valores obtenidos para una muestra de ITQ-36 mediante la aplicación de la ecuación BET a la isoterma de adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido.

5

TABLA 3

10

	S <sub>TOT</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>MIC</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>TOT</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MIC</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
ITQ-36	716	68	648	0,7094	0,2734
S <sub>EXT</sub> : superficie externa específica, S <sub>MIC</sub> : superficie de los microporos, S <sub>TOT</sub> : superficie total, V <sub>TOT</sub> : volumen total y V <sub>MIC</sub> significa volumen de los microporos					

15

El material ITQ-36 puede experimentar una etapa posterior de calcinación hidrotérmica o una post-calcinación en presencia de flúor o de un compuesto de flúor, o un tratamiento con un compuesto de fósforo.

20

Este material ITQ-36 es capaz de ser utilizado como catalizador en reacciones de catálisis ácida tales como craqueo e isomerización de compuestos orgánicos, y preferiblemente de hidrocarburos, así como en hidroisomerización e hidrocraqueo, para las cuales se introduce junto con la función ácida una función hidrogenante-deshidrogenante tal como por ejemplo platino, paladio, níquel, rodio, rutenio o mezclas de los mismos.

25

La invención se refiere también a una composición catalítica que comprende un material óxido tal como ITQ-36 y una función hidrogenante tal como Pt, Pd, Ru, Ni, Co, Mo, V, W, Rh o cualquier combinación de los mismos, ya estén depositados en el material óxido o en un soporte de superficie grande tal como alúmina, sílice o sílice-alúmina.

30

La invención se refiere además a la utilización de una composición catalítica, según se definió en el párrafo precedente, en un proceso de isodesparafinación de parafinas que comprende la puesta en contacto del hidrocarburo añadido junto con hidrógeno a temperaturas entre 250 y 400°C, a presiones entre 10 y 90 atmósferas, con la composición catalítica, así como la utilización de dicha composición catalítica como catalizador de desparafinación.

35

La invención se refiere adicionalmente a un compuesto catalítico formado por un material óxido como ITQ-36 y una matriz, que puede ser un óxido refractario.

40

La invención se refiere también a la utilización de dicho compuesto catalítico en un proceso para la isomerización catalítica de n-butenos en isobutenos, que implica la puesta en contacto del hidrocarburo con el compuesto catalítico a temperaturas entre 300 y 500°C, así como a la utilización de dicho compuesto catalítico en un proceso de craqueo de hidrocarburos que comprende la puesta en contacto de los hidrocarburos con dicho compuesto catalítico a temperaturas superiores a 400°C, y que puede ser o no en presencia de vapor.

### Breve descripción de las figuras

45

La Figura 1 representa el diagrama de difracción de rayos X característico del material secado hinchado y la Figura 2 representa un difractograma de ITQ-36.

### Ejemplos

50

Ejemplo 1

50

(i) *Preparación del óxido mixto laminar hinchado*

55

Este ejemplo describe la preparación de un óxido mixto laminar con una relación molar Si/Al, en el gel de partida, de 5. El óxido laminar fue preparado mezclando en un autoclave 10 gramos de SiO<sub>2</sub> (Aerosil 200, Degussa), 2,3 gramos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (boehmita, Catapal B, Vista Corp., con un 73,7% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 9,2 gramos de fluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>F, Aldrich, de un 98% de pureza), 3,1 gramos de ácido fluorhídrico (HF, Aldrich, a una concentración del 49,8%), 26 gramos de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (Fluka, de un 98% de pureza) y 27,9 gramos de agua desionizada en MiliQ. El gel de síntesis, con un pH de entre 8 y 9, fue mantenido con agitación vigorosa durante una hora a temperatura ambiente. La mezcla resultante fue introducida en un autoclave y mantenida a 175°C durante cinco días, después de lo cual el producto resultante fue filtrado y lavado con 3 litros de agua desionizada hasta un pH ≤ 9, secándolo posteriormente en una estufa a 60°C.

65

Un gramo (1 g) del material laminar obtenido es intercambiado con una solución preparada con 20 gramos de CTMA<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> (solución al 29%), 6 gramos de hidróxido de tetrapropilamonio (TPA<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>, solución al 40%) y 4 gramos de agua desionizada. La solución obtenida es mantenida, bajo reflujo y agitación vigorosa, durante 16 horas a 95°C. Finalmente, la suspensión es lavada exhaustivamente con agua antes de que la fase líquida se separe del sólido obtenido. El material hinchado (1,8 gramos) tiene el diagrama de difracción resumido en la Tabla 2.

## ES 2 249 035 T3

### (ii) Preparación del material laminar apuntalado descrito en la invención

Se forma una suspensión compuesta por 1,5 g del material laminar hinchado junto con 3 g de tetraetilortosilicato, TEOS (Merck). Esta mezcla es tratada bajo reflujo con agitación constante a una temperatura de 60°C durante 16 horas, siempre bajo una atmósfera de nitrógeno inerte. Posteriormente el sólido es recuperado mediante centrifugación (12000 rpm durante 25 minutos). El material obtenido es secado a 60°C durante una noche y es finalmente calcinado a 580°C durante 7 horas en presencia de aire, para producir un material, de acuerdo con la presente invención (1 gramo), con un diagrama de difracción similar al de la Figura 2, con las intensidades relativas resumidas en la Tabla 1.

#### 10 Ejemplo 2

Se repitió el proceso seguido en el Ejemplo 1, exceptuando el hecho de que se variaron las cantidades de los reactivos de la Etapa (i) con el fin de obtener un gel con una relación molar Si/Al de 30.

15 El óxido obtenido al final de la Etapa (ii) tiene un diagrama de difracción similar al de la Figura 2 e intensidades similares a las de la Tabla 1.

#### Ejemplo 3

20 Se repitió el proceso seguido en el Ejemplo 1, excepto en que en la Etapa (ii) se formó una suspensión compuesta por 1,5 g del material hinchado y 15 g de tetraetilortosilicato (TEOS), manteniendo la mezcla bajo reflujo durante 24 horas a 80°C con una atmósfera de nitrógeno. Una vez calcinado, se obtuvo un producto que tenía un diagrama de difracción similar al de la Figura 2.

#### 25 Ejemplo 4

Se repitió el proceso seguido en el Ejemplo 1 exceptuando el hecho de que en la Etapa (i) se utilizó N,N-tetradecilamonio (solución al 29%) en lugar de hidróxido de cetiltrimetilamonio (CTMA<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>). Se obtuvo el material hinchado que tiene un difractograma similar al de la Figura 1 e intensidades relativas comparables a las de la Tabla 2.

#### 30 Ejemplo 5

### Experimentos Catalíticos

35 Se añadió un 0,05% en peso de platino por impregnación con PtCl<sub>6</sub> a una muestra de ITQ-36 con una proporción Si/Al de 30. El material final, después de ser calcinado a 500°C durante 3 horas, fue reducido en un reactor de lecho fijo pasando H<sub>2</sub> (300 ml·minuto<sup>-1</sup>), siendo la relación molar H<sub>2</sub>/n-hexadecano de 50. Las condiciones de reacción fueron: 40 atmósferas de presión total y temperaturas de reacción entre 290°C y 350°C. Los resultados obtenidos, que se presentan en la Tabla 4, muestran que el catalizador basado en ITQ-36 es adecuado para llevar a cabo la desparafinación de hidrocarburos.

TABLA 4

45	Temperatura °C	% Conversión	% Isomerización	% Craqueo	% Mono-ramificados	% Di-ramificados	% Tri-ramificados
	294	20,72	2,67	18,05	2,67	0,19	0
50	310	72,53	3,51	69,02	3,51	0	0
	322	88,91	3,26	85,65	3,26	0,67	0,07
55	335	96,64	2,36	94,29	2,36	0,67	0-17

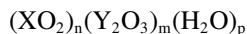
60

65

# ES 2 249 035 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un material óxido laminar apuntalado intercalado con pilares de al menos un óxido polimérico, constando dicho material óxido de al menos un elemento tetravalente y al menos un elemento trivalente de la Tabla Periódica y con una composición química representada por la fórmula



en la que X representa uno o más elementos tetravalentes seleccionados de entre silicio, germanio y titanio e Y representa uno o más elementos trivalentes seleccionados de entre aluminio, boro, hierro, boro, cromo y galio, siendo la relación atómica entre X e Y de al menos 5, y que tiene, en su forma calcinada, un difractograma de rayos X con distancias basales e intensidades relativas correspondientes a:

d(Å)	I/I <sub>0</sub> *100
37,01	60-100%
18,77	0-20%
7,01	0-20%
6,51	0-20%
3,95	0-20%
3,50	0-20%
2,62	0-20%
2,35	0-20%

2. Un material óxido, de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene en su forma calcinada características de superficie según sigue:

$$S_{TOT} 716 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$S_{MIC} 68 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$S_{EXT} 648 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$V_{TOT} 0,7094 \text{ cm}^3/\text{g y}$$

$$V_{MIC} 0,2734 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

3. Un material óxido, de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación atómica de X respecto a Y es mayor de 10.

4. Un material óxido, de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación atómica de X respecto a Y es mayor de 30.

5. Un material óxido, de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación atómica de X respecto a Y es mayor de 40.

6. Un material óxido, de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación atómica de X respecto a Y está en el rango de entre 30 y 500.

7. Un material óxido, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4, 5 ó 6, en el que X representa silicio.

8. Un material óxido, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4, 5 ó 6, en el que Y representa aluminio.

9. Un material óxido, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4, 5 ó 6, en el que X representa silicio e Y representa aluminio.

10. Un proceso para la preparación de un material óxido, como el definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y que comprende,

- una primera etapa en la que se prepara un precursor laminar capaz de ser hinchado, mezclando una fuente de al menos un elemento tetravalente seleccionado de entre silicio, titanio y germanio, una fuente de al menos un elemento trivalente seleccionado de entre aluminio, boro, hierro, cromo y galio, una sal fluoruro

## ES 2 249 035 T3

y un ácido de fluoruro, un compuesto orgánico seleccionado entre 1,4-diaminobutano, etiléndiamina, 1,4-dimetilpiperazina, 1,4-diaminociclohexano, hexametenimina, pirrolidina y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; y agua, en un autoclave, siendo la mezcla agitada continuamente a temperaturas entre 100°C y 200°C durante un periodo de entre 1 y 30 días, hasta la obtención de un sólido que es lavado y secado a una temperatura inferior a 300°C y que es capaz de ser hinchado,

- una segunda etapa en la que el sólido capaz de ser hinchado es mezclado con una solución de “hinchamiento” en una proporción en peso de solución de hinchamiento respecto al material laminar precursor de entre 4 y 200, siendo la suspensión resultante mantenida bajo reflujo y agitación permanente entre 20 y 200°C durante un tiempo no inferior a 1 hora, donde la solución de hinchamiento tiene un pH mayor de 10 y comprende un compuesto orgánico de cadena hidrocarbonada larga con un grupo aceptor de protones y un grupo donador de OH<sup>-</sup>, obteniendo un material laminar hinchado,
- una tercera etapa en la que el material laminar hinchado es lavado exhaustivamente y secado dando lugar a un material laminar secado hinchado que tiene un diagrama de difracción de rayos X característico con distancias basales e intensidades relativas correspondientes a:

d(Å)	I/I <sub>0</sub> *100
28,20	60-100%
14,45	40-60%
9,81	0-20%
6,46	0-20%
4,31	20-40%
4,10	20-40%
3,93	20-40%
3,65	0-20%
3,49	20-40%M
2,87	0-20%
2,62	0-20%

y

- una cuarta etapa en la que el material laminar secado hinchado es apuntalado por medio de agentes de apuntalamiento, utilizando una suspensión del material secado hinchado en un agente de apuntalamiento con una proporción en peso entre 2 y 20, manteniendo dicha suspensión bajo reflujo y flujo de nitrógeno durante al menos una hora, lavando el material apuntalado obtenido, secándolo y calcinándolo, para obtener el óxido mixto provisto de pilares ITQ-36.

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la fuente del elemento tetravalente es una fuente de silicio y la fuente del elemento trivalente es una fuente de aluminio.

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la fuente de silicio es una fuente de sílice seleccionada entre AEROSIL, LUDOX, CABOSIL y tetraetilortosilicato (TEOS).

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la fuente de aluminio es seleccionada entre boehmita, pseudoboehmita, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que las fuentes de sal fluoruro y ácido de fluoruro son fluoruro de amonio y fluoruro de hidrógeno, respectivamente.

15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el compuesto orgánico de la primera etapa es 4-amino-2,2,6,6-tetrametil-piperidina.

16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la primera etapa se lleva a cabo durante un periodo de entre 2 y 12 días a una presión autógena en un autoclave.

17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el sólido obtenido en la primera etapa tiene un pH de entre 9 y 10.

18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el sólido obtenido en la primera etapa es secado a una temperatura inferior a 200°C.



## ES 2 249 035 T3

19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el compuesto orgánico de la solución de hinchamiento es seleccionado de entre un alquilamonio cuaternario, una amina y un alcohol con más de tres carbonos en la cadena.

5 20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la fuente de grupos OH<sup>-</sup> en la solución de hinchamiento es hidróxido de cetiltrimetilamonio.

21. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que en la segunda etapa el material sólido capaz de ser hinchado es mantenido en la solución de hinchamiento a una temperatura entre 40°C y 120°C.

10 22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el material laminar hinchado es secado a una temperatura inferior a 150°C.

15 23. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que los agentes de apuntalamiento son óxidos poliméricos de elementos seleccionados entre elementos del grupo IVA y elementos del grupo IVB de la Tabla Periódica.

24. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que los agentes de apuntalamiento contienen además elementos que proporcionan sitios ácidos catalíticamente activos en los pilares.

20 25. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 24, en el que los elementos que proporcionan sitios ácidos catalíticamente activos en los pilares son seleccionados entre aluminio, galio, tierras raras y mezclas de los mismos.

26. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 ó 23, en el que el agente de apuntalamiento es tetraetilortosilicato.

25 27. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que en la cuarta etapa el material laminar apuntalado es calcinado a temperaturas entre 300 y 800°C.

30 28. Un proceso, de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el material ITQ-36 experimenta una etapa posterior de calcinación hidrotérmica.

29. Un proceso, de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el material ITQ-36 experimenta una post-calcinación en presencia de flúor o de un compuesto de flúor.

35 30. Un proceso, de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el material ITQ-36 experimenta un tratamiento con un compuesto de fósforo.

40 31. Una composición catalítica que comprende un material óxido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y una función hidrogenante tal como Pt, Pd, Ru, Ni, Co, Mo, V, W, Rh o cualquier combinación de los mismos, ya estén depositados en el material óxido o en un soporte de gran superficie tal como alúmina, sílice o sílice-alúmina.

32. La utilización de una composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 31 en un proceso para la isodesparafinación de parafinas que comprende la puesta en contacto del hidrocarburo añadido junto con hidrógeno a temperaturas entre 250 y 400°C, a presiones entre 10 y 90 atmósferas, con la composición catalítica.

45 33. La utilización de una composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 31 como catalizador de desparafinación.

50 34. Un compuesto catalítico formado por un material óxido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y una matriz.

35. Un compuesto catalítico, de acuerdo con la reivindicación 34, en el que la matriz es un óxido refractario.

55 36. Utilización de un compuesto catalítico de acuerdo con la reivindicación 34 ó 35 en un proceso para la isomerización catalítica de n-butenos en isobutenos, que implica la puesta en contacto del hidrocarburo con el compuesto catalítico a temperaturas entre 300 y 500°C.

60 37. Utilización de un compuesto catalítico de acuerdo con la reivindicación 34 ó 35 en un proceso de craqueo de hidrocarburos que comprende la puesta en contacto de los hidrocarburos con el compuesto catalítico a temperaturas superiores a 400°C, y que puede ser o no en presencia de vapor.

65

FIGURA 1

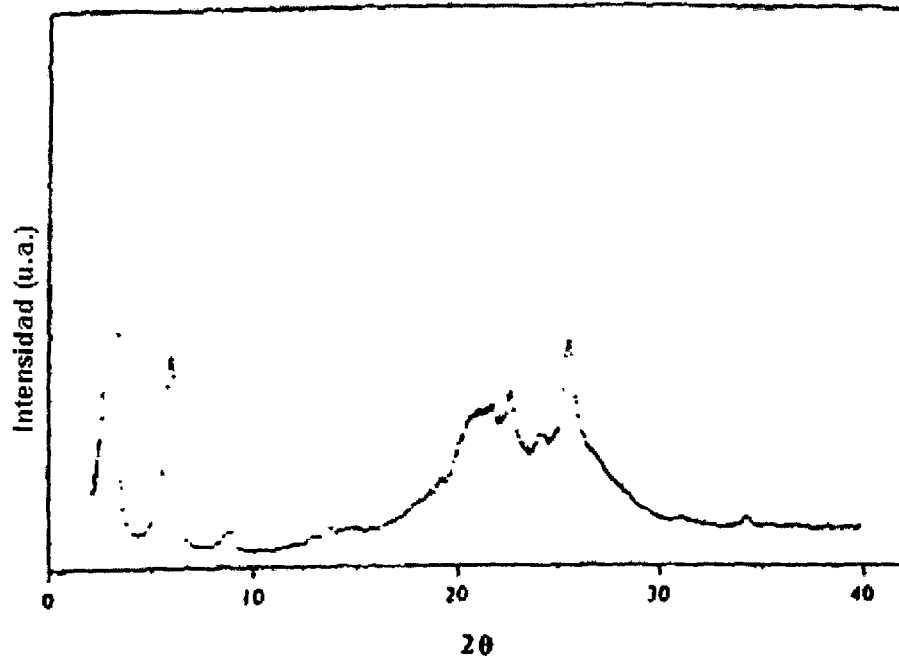


FIGURA 2

