

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 812**

51 Int. Cl.:
C01B 37/02 (2006.01)
C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08870855 .7**
96 Fecha de presentación: **17.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2219999**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2010**

54 Título: **SÓLIDO CRISTALIZADO IZM-3 Y PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN CORRESPONDIENTE.**

30 Prioridad:
26.11.2007 FR 0708297

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.11.2011

73 Titular/es:
IFP ENERGIES NOUVELLES
1 & 4 AVENUE DE BOIS-PRÉAU
92852 RUEIL MALMAISON CÉDEX, FR

72 Inventor/es:
FECANT, Antoine y
BATS, Nicolas

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 368 812 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sólido cristalizado IZM-3 y procedimiento de preparación correspondiente

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un nuevo sólido microporoso cristalizado denominado de aquí en adelante IZM-3 así como al procedimiento de preparación de dicho sólido.

10 Antecedentes de la invención

Los materiales microporosos cristalizados, como las zeolitas o los silicoaluminofosfatos, son unos sólidos que se utilizan mucho en la industria petrolera como catalizadores, soportes de catalizador, adsorbentes o agentes de separación. Aunque se hayan descubierto numerosas estructuras cristalinas microporosas, la industria del refinado y de la petroquímica siempre está a la búsqueda de nuevas estructuras cristalizadas que presenten propiedades particulares para aplicaciones como la purificación o la separación de los gases, la conversión de sustancias carbonadas o de otro tipo.

Entre las estructuras cristalizadas, las zeolitas ocupan un lugar importante. Entre las zeolitas sintetizadas desde hace unos cuarenta años, un determinado número de sólidos ha permitido realizar progresos significativos en los campos de la adsorción y de la catálisis. Entre estas, se puede citar la zeolita Y (US 3 130 007) y la zeolita ZSM-5 (US 3 702 886). El número de nuevos tamices moleculares, que recubren a las zeolitas, que se sintetizan cada año se encuentra en una progresión constante. Para obtener una descripción más completa de los diferentes tamices moleculares que se han descubierto, resulta útil hacer referencia a la siguiente publicación: "Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W. M. Meier y D.H. Olson, Fifth Revised Edition, 2001, Elsevier. Se puede citar la zeolita NU-87 (US-5 178 748), la zeolita MCM-22 (US-4 954 325) o incluso el galofosfato (cloverita) con una estructura de tipo CLO (US-5 420 279), o incluso las zeolitas ITQ-12 (US-6 471 939), ITQ-13 (US-6 471 941), CIT-5 (US-6 043 179), ITQ-21 (WO-02/092511), SSZ-59 (Burton, A. y otros, Chemistry: a Eur. Journal, 2003, 9, 5737), SSZ-58 (Burton, A. y otros, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 1633) y UZM-5 (Blackwell, C. S. y otros, Angew Chem., Int. Ed., 2003, 42, 17.37).

Varias de las zeolitas que se han citado con anterioridad se han sintetizado en un medio fluoruro en el que el agente movilizador no es el ión hidróxido habitual, sino el ión fluoruro de acuerdo con un procedimiento inicialmente descrito por Flanigen y otros (US-4 073 865), y luego desarrollado por J.-L. Guth y otros (Proc. Int. Zeol. Conf., Tokyo, 1986, p. 121). Los pH de los medios de síntesis están de manera habitual próximos a la neutralidad. Una de las ventajas de estos sistemas reactivos fluorados es que permiten la obtención de zeolitas puramente silícicas que contienen menos defectos que las zeolitas que se obtienen en el medio OH⁻ tradicional (J. M. Chézeau y otros, Zeolites, 1991, 11, 598). Otra ventaja decisiva ligada a la utilización de medios reactivos fluorados es que permite la obtención de nuevas topologías de estructura silícica que contienen unos ciclos dobles de cuatro tetraedros (D4R), como en el caso de las zeolitas ITQ-7, ITQ-12 e ITQ-13. Por otra parte, la utilización conjunta de fuentes de germanio y de silicio en los medios de síntesis también puede permitir la obtención de nuevas estructuras de este tipo, es decir que contengan unas unidades D4R, tanto en el medio básico clásico no fluorado como en un medio fluorado, como en el caso de las zeolitas ITQ-17 e ITQ-21 (A. Corma y otros, Chem. Comm., 2001, 16, 1486; Chem. Comm., 2003, 9, 1050) o IM-12 (J.-L. Paillaud y otros, Science, 2004, 304, 990).

45 Descripción de la invención

La presente invención tiene por objeto un nuevo sólido cristalizado, denominado sólido cristalizado IZM-3, que presenta una nueva estructura cristalina. Dicho sólido presenta una composición química que se expresa en una base anhidra, en términos de moles de óxidos, definida por la fórmula general siguiente: $a\text{SiO}_2 ; b\text{YO}_2 : c\text{R} : d\text{F}$, en la que Y representa al menos un elemento tetravalente distinto del silicio, R representa al menos una sustancia orgánica nitrogenada y F es el flúor; a, b, c y d representan respectivamente el número de moles de SiO₂, YO₂, R y F, y a está comprendido entre 0,1 y 1, b está comprendido entre 0 y 0,9, c está comprendido entre 0,01 y 0,5, y d está comprendido entre 0 y 0,5.

El sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con la invención presenta un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las rayas inscritas en la tabla 1. Este nuevo sólido cristalizado IZM-3 presenta una nueva estructura cristalina.

Este diagrama de difracción se obtiene mediante análisis radiocristalográfico por medio de un difractorómetro utilizando el método clásico de polvo con la radiación K α_1 del cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A partir de la posición de los picos de difracción representada por el ángulo 2θ , se calculan, mediante la ley de Bragg, las equidistancias reticulares d_{hkl} características de la muestra. El error de medición $\Delta(d_{hkl})$ respecto de d_{hkl} se calcula por medio de la ley de Bragg en función del error absoluto $\Delta(2\theta)$ asignado a la medición de 2θ . Se admite de manera general un error absoluto $\Delta(2\theta)$ igual a $\pm 0,02^\circ$. La intensidad relativa I_{rel} asignada a cada valor de d_{hkl} se mide de acuerdo con la altura del pico de difracción correspondiente. El diagrama de difracción de rayos X del sólido cristalizado IZM-3 de

acuerdo con la invención consta al menos de las rayas en los valores de d_{hkl} que se ofrecen en la tabla 1. En la columna de los d_{hkl} se han indicado los valores medios de las distancias inter-reticulares en Angstroms (Å). Cada uno de estos valores debe tener asignado el error de medición $\Delta(d_{hkl})$ comprendido entre $\pm 0,6$ Å y $\pm 0,01$ Å.

5 Tabla 1: Valores medios de los d_{hkl} e intensidades relativas medidas en un diagrama de difracción de rayos X del sólido cristalizado IZM-3 sintetizado brutos

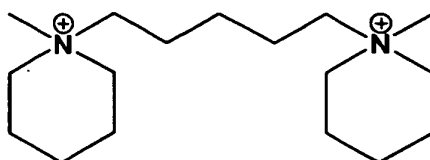
2 theta (°)	d_{hkl} (Å)	I_{rel}	2 theta (°)	d_{hkl} (Å)	I_{rel}
5,59	15,80	FF	25,09	3,55	ff
8,56	10,32	ff	26,00	3,42	ff
10,36	8,53	ff	26,73	3,33	ff
11,16	7,92	ff	27,40	3,25	ff
12,93	6,84	ff	28,17	3,16	ff
13,56	6,53	ff	28,61	3,12	ff
15,79	5,61	ff	29,74	3,00	ff
16,77	5,28	ff	31,31	2,85	ff
18,70	4,74	ff	32,62	2,74	ff
19,20	4,62	ff	33,86	2,65	ff
20,15	4,40	ff	37,10	2,42	ff
20,87	4,25	ff	38,18	2,36	ff
22,37	3,97	f	42,09	2,15	ff
24,29	3,66	ff			

en la que FF = muy fuerte ; F = fuerte ; m = medio ; mf = medio débil ; f = débil ; ff = muy débil. La intensidad relativa I_{rel} se da en relación con una escala de intensidad relativa en la que se atribuye un valor de 100 a la raya más intensa del diagrama de difracción de rayos X: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

10 El sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con la invención presenta una nueva estructura cristalina con una base o topología que se caracteriza por su diagrama de difracción de rayos X que se ofrece en la figura 1. La figura 1 se ha establecido a partir de un sólido cristalizado IZM-3 en su forma bruta de síntesis.

15 Dicho sólido IZM-3 presenta una composición química que se expresa en una base anhidra, en términos de moles de óxidos, definida por la fórmula general siguiente: $aSiO_2 : bYO_2 : cR : dF$, en la que Y representa al menos un elemento tetravalente distinto del silicio, R representa al menos una sustancia orgánica nitrogenada y F es el flúor.
 20 En esta fórmula que se acabada de dar, a representa el número de moles de SiO_2 y está comprendido entre 0,1 y 1, de preferencia comprendido entre 0,5 y 1, y de manera muy preferente entre 0,8 y 0,99. b representa el número de moles de YO_2 y está comprendido entre 0 y 0,9, de preferencia entre 0 y 0,5, y de manera muy preferente entre 0,01 y 0,2. c representa el número de moles de R y está comprendido entre 0,01 y 0,5, de preferencia entre 0,01 y 0,2, y de manera muy preferente entre 0,02 y 0,05. d representa el número de moles de F y está comprendido entre 0 y 0,5, de preferencia entre 0 y 0,2, y de manera muy preferente entre 0,01 y 0,05.

25 De acuerdo con la invención, Y se selecciona de manera preferente entre el germanio, el titanio, el estaño y la mezcla de al menos dos de estos elementos tetravalentes, de forma muy preferente Y es el germanio. R es una sustancia orgánica nitrogenada que consta al menos de un átomo de nitrógeno cuaternario, de preferencia R consta de dos átomos de nitrógeno cuaternario y de forma muy preferente R es el 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano cuya fórmula desarrollada se da continuación. F es el flúor.



30 Cuando el silicio está presente mezclado con un elemento Y, el sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con la invención es entonces un metasilicato cristalizado que presenta un diagrama de difracción de rayos X idéntico al que se ha descrito en la tabla 1 cuando se encuentra en su forma bruta de síntesis. Cuando Y es el germanio, el sólido

5 cristalizado IZM-3 de acuerdo con la invención es un germanosilicato cristalizado que presenta un diagrama de difracción de rayos X idéntico al que se ha descrito en la tabla 1 cuando se encuentra en su forma bruta de síntesis. En ausencia de un elemento Y en la composición del sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con la invención, este es un sólido plenamente silícico, el cual es entonces un silicato cristalizado que presenta un diagrama de difracción de rayos X idéntico al que se ha descrito en la tabla 1 cuando se encuentra en su forma bruta de síntesis.

10 De una manera más general, dicho sólido IZM-3 de acuerdo con la invención en su forma bruta de síntesis presenta una composición química que se expresa con la fórmula general siguiente: $a\text{SiO}_2 : b\text{YO}_2 : c\text{R} : d\text{F} : e\text{H}_2\text{O}$ (1) en la que R representa una sustancia orgánica nitrogenada que consta al menos de un átomo de nitrógeno cuaternario, Y representa al menos un elemento tetravalente distinto del silicio, F representa el flúor; a, b, c, d y e representando respectivamente el número de moles de SiO_2 , YO_2 , R, F y H_2O , y a está comprendido entre 0,1 y 1, de preferencia comprendido entre 0,5 y 1, y de manera muy preferente entre 0,8 y 0,99; b está comprendido entre 0 y 0,9, de preferencia entre 0 y 0,5, y de manera muy preferente entre 0,01 y 0,2; c está comprendido entre 0,01 y 0,5, de preferencia entre 0,01 y 0,2, y de manera muy preferente entre 0,02 y 0,05; d está comprendido entre 0 y 0,5, de preferencia entre 0 y 0,2, y de manera muy preferente entre 0,01 y 0,05, y e está comprendido entre 0 y 2, y de preferencia entre 0,01 y 0,5.

20 En su forma bruta de síntesis, es decir directamente salido de la síntesis y de forma previa a cualquier etapa de extracción de la sustancia orgánica nitrogenada bien conocida por el experto en la materia, dicho sólido IZM-3 consta al menos de la sustancia orgánica nitrogenada R que tiene al menos un átomo de nitrógeno cuaternario como la que se describe a continuación o incluso sus productos de descomposición o incluso sus precursores. De acuerdo con un modo preferente de la invención, en la fórmula (1) que se ha dado con anterioridad, el elemento R es el 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano.

25 La presente invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación del sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con la invención en el que se hace reaccionar una mezcla acuosa que consta al menos de un fuente de silicio, eventualmente al menos de una fuente de al menos un óxido YO_2 , al menos de una sustancia orgánica nitrogenada R que consta al menos de un átomo de nitrógeno cuaternario, al menos de una fuente de flúor, presentando la mezcla la siguiente composición molar:

30 SiO_2/YO_2 : al menos 0,1, de preferencia al menos 1, de manera más preferente de 3 a 100;
 $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{YO}_2)$: de 1 a 100, de preferencia de 10 a 70, de manera más preferente de 20 a 50;
 $\text{R}/(\text{SiO}_2 + \text{YO}_2)$: de 0,02 a 2, de preferencia de 0,1 a 1;
 $\text{F}/(\text{SiO}_2 + \text{YO}_2)$: de 0,01 a 4, de preferencia de 0,02 a 2, de manera más preferente de 0,1 a 2,

35 en la que Y es uno o varios elemento(s) tetravalente(s) seleccionado(s) dentro del grupo formado por los siguientes elementos: germanio, titanio, estaño, de preferencia el germanio, en la que F es el flúor.

40 De conformidad con el procedimiento de acuerdo con la invención, R es una sustancia orgánica nitrogenada que tiene al menos un átomo de nitrógeno cuaternario, de preferencia R consta de dos átomos de nitrógeno cuaternario, que hacen la función de estructurante orgánico. De manera preferente, R es el compuesto nitrogenado 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano. Los aniones asociados a los cationes de amonio cuaternario presentes en la sustancia orgánica estructurante para la síntesis del sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con la invención se seleccionan entre el anión acetato, el anión sulfato, el anión carboxilato, el anión tetrafluoroborato, los aniones halogenuros como el fluoruro, el cloruro, el bromuro, el yoduro, el anión hidróxido y una combinación de varios de estos. De manera preferente, los aniones asociados a los cationes de amonio cuaternario presentes en la sustancia estructurante para la síntesis del sólido cristalizado IZM-3 se seleccionan entre el anión hidróxido y el anión bromuro, y de manera más preferente se trata del anión hidróxido. Dicha sustancia orgánica nitrogenada utilizada como agente estructurante del sólido cristalizado IZM-3 se sintetiza mediante cualquier método conocido por el experto en la materia. Para la síntesis del dibromuro de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano, se procede a la mezcla de un mol de 1,5-dibromopentano y de al menos 2 moles de N-metilpiperidina en el etanol. De forma general, la mezcla se somete a reflujo durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 horas. Tras la filtración, la precipitación por medio de un disolvente etéreo como el dietil éter y a continuación la cristalización de nuevo en una mezcla de etanol/éter, se obtienen del dibromuro de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano. El dihidróxido de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano se obtiene de manera preferente mediante tratamiento a temperatura ambiente de una solución acuosa de dibromuro de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano mediante óxido de plata Ag_2O .

60 La fuente de silicio, que se emplea para la aplicación del procedimiento de preparación del sólido cristalizado IZM-3, puede ser cualquier compuesto que comprenda el elemento silicio y que pueda liberar este elemento dentro de una solución acuosa en una forma reactiva. La fuente de silicio puede ser una cualquiera de las que se utilizan de forma habitual en la síntesis de las zeolitas, por ejemplo sílice sólida en polvo, ácido silícico, sílice coloidal, sílice disuelta o tetraetoxisilano (TEOS). Entre las sílices en polvo, se pueden utilizar las sílices precipitadas, en particular las que se obtienen mediante precipitación a partir de una solución de silicato de metal alcalino, como las sílices aerosil, sílices pirogenadas, por ejemplo "CAB-O-SIL" y geles de sílice. Se pueden utilizar unas sílices coloidales que presentan diferentes tamaños de partículas, por ejemplo con un diámetro equivalente medio comprendido entre 10 y 15 nm o entre 40 y 50 nm como las que se comercializan con las marcas registradas, como "LUDOX". De manera preferente,

la fuente de silicio es el LUDOX AS-40. La fuente del elemento Y, que se emplea eventualmente para la aplicación del procedimiento de preparación del sólido cristalizado IZM-3 puede ser cualquier compuesto que comprenda el elemento Y que pueda liberar este elemento dentro de una solución acuosa en una forma reactiva. En el caso preferente en el que Y es el germanio, la fuente de germanio es de preferencia óxido de germanio amorfo. En el caso en que Y es el titanio, la fuente de titanio se selecciona de forma ventajosa entre el acetato de titanio $Ti(CH_3CO_2)_4$, el etóxido de titanio $Ti(OC_2H_5)_4$, el isopropóxido de titanio $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ y el óxido de titanio amorfo TiO_2 . En el caso en el que Y es el estaño, la fuente de estaño se selecciona de forma ventajosa entre el acetato de estaño $Sn(CH_3CO_2)_4$ y el óxido de estaño amorfo SnO_2 .

El flúor se puede introducir en forma de sales de metales alcalinos o de amonio como, por ejemplo, NaF , NH_4F , NH_4HF_2 o en forma de ácido fluorhídrico o incluso en forma de un compuesto hidrolizable que puede liberar aniones fluoruros en el agua, como el fluoruro de silicio SiF_4 o los fluorosilicatos de amonio $(NH_4)_2SiF_6$ o de sodio Na_2SiF_6 . De preferencia, la fuente de flúor es el ácido fluorhídrico.

Para la aplicación del procedimiento de preparación del sólido IZM-3 de acuerdo con la invención, se prefiere que la mezcla acuosa que consta al menos de una fuente de silicio, eventualmente al menos de una fuente de al menos un óxido YO_2 , al menos de una fuente de flúor, al menos de una sustancia orgánica nitrogenada R que tiene al menos un átomo de nitrógeno cuaternario, también consta al menos de una fuente de iones hidróxidos. Dicha fuente de iones hidróxidos procede de forma ventajosa de la sustancia orgánica estructurante nitrogenada R cuando esta se encuentra en su forma de hidróxido, por ejemplo cuando R es el dihidróxido de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano.

También, de acuerdo con un modo de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, se hace reaccionar una mezcla acuosa que consta de un óxido de silicio, eventualmente un óxido de germanio, ácido fluorhídrico y dihidróxido de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano.

El procedimiento de acuerdo con la invención consiste en preparar una mezcla reactiva acuosa denominada gel y que contiene al menos una fuente de un óxido de silicio SiO_2 , eventualmente al menos una fuente de al menos un óxido YO_2 , al menos una fuente de flúor y al menos una sustancia orgánica nitrogenada R. Las cantidades de dichos reactivos se ajustan de tal modo que se confiere a este gel una composición que permite su cristalización en sólido cristalizado IZM-3 en su forma bruta de síntesis con una fórmula general (I) $aSiO_2 : bYO_2 : cR : dF : eH_2O$, en la que a, b, c, d y e responden a los criterios que se han definido más arriba. A continuación el gel se somete a un tratamiento hidrotermal hasta que se forme el sólido cristalizado IZM-3. El gel se pone de forma ventajosa en condiciones hidrotermales a una presión de reacción autógena, eventualmente añadiendo gas, por ejemplo nitrógeno, a una temperatura comprendida entre $120\text{ }^\circ\text{C}$ y $200\text{ }^\circ\text{C}$, de preferencia entre $140\text{ }^\circ\text{C}$ y $180\text{ }^\circ\text{C}$, y de manera aun más preferente entre $160\text{ }^\circ\text{C}$ y $175\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la formación de los cristales de sólido IZM-3 en su forma bruta de síntesis. El tiempo necesario para obtener la cristalización varía de forma general entre 1 día y varios meses en función de la composición de los reactivos dentro del gel, de la agitación y de la temperatura de reacción. De preferencia el tiempo de cristalización varía entre 2 y 21 días, y de preferencia entre 5 y 14 días. La reacción se realiza de forma general con agitación o en ausencia de agitación, de preferencia en presencia de agitación.

Puede resultar ventajoso añadir unos gérmenes a la mezcla reactiva con el fin de reducir el tiempo necesario para la formación de los cristales y/o el tiempo total de cristalización. También puede resultar ventajoso utilizar unos gérmenes con el fin de favorecer la formación del sólido cristalizado IZM-3 en detrimento de impurezas. Estos gérmenes comprenden unos sólidos cristalizados, en particular unos cristales de sólido IZM-3. Los gérmenes de cristalización se añaden de forma general en una proporción comprendida entre un 0,01 y un 10 % de la masa de óxidos $SiO_2 + YO_2$ que se utiliza en la mezcla reactiva.

Al finalizar la etapa de tratamiento hidrotermal que conduce a la cristalización del sólido IZM-3, la fase sólida se filtra, se lava y a continuación se seca.

Al finalizar dicha etapa de secado, el sólido IZM-3 que se obtiene se encuentra de manera preferente desprovisto de agua y es el que presenta el diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las rayas inscritas en la tabla 1.

El sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con la invención, tras la extracción de la sustancia orgánica nitrogenada R, se utiliza de manera ventajosa como adsorbente para el control de la contaminación, como tamiz molecular para la separación o incluso como adsorbente. Cuando se utiliza como adsorbente, dicho sólido se dispersa de manera general en una fase matricial inorgánica que contiene unos canales y unas cavidades que permiten el acceso del fluido que hay que separar al sólido cristalizado. Estas matrices son de manera preferente óxidos minerales, por ejemplo sílices, alúminas, sílice-alúminas o arcillas. La matriz representa, de manera general, entre un 2 y un 25 % en masa del adsorbente formado de este modo.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no presentan, en ningún caso, un carácter excluyente.

Ejemplo 1: preparación del dibromuro de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano

Se añaden 50 g de 1,5-dibromopentano (0,22 mol, 99 %, Alfa Aesar) en un matraz de 1 l que contiene 50 g de

5 N-metilpiperidina (0,51 mol, 99 %, Alfa Aesar) y 200 ml de etanol. El medio reactivo se agita y se somete a reflujo durante 5 horas. La mezcla se enfría a continuación a temperatura ambiente y luego se filtra. La mezcla se vierte en 300 ml de dietil éter frío y a continuación el precipitado formado se filtra y se lava con 100 ml de dietil éter. El sólido que se obtiene se cristaliza de nuevo dentro de una mezcla de etanol/éter. El sólido que se obtiene se seca al vacío durante 12 h. Se obtienen 75 g de un sólido blanco (esto es, un rendimiento de un 80 %).

El producto posee el espectro ^1H RMN esperado. ^1H RMN (D_2O , ppm/TMS) : 1,29 (2H,q) ; 1,51 (4H,q) ; 1,70 (12H,m); 2,88 (6H,s) ; 3,19 (8H,t) ; 3,20 (4H,t).

10 Ejemplo 2: preparación del dihidróxido de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano

15 Se añaden 18,9 g de Ag_2O (0,08 mol, 99 %, Aldrich) en un vaso de precipitados de teflón de 250 ml que contiene 30 g del dibromuro de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano (0,07 mol) y 100 ml de agua desionizada. El medio reactivo se agita protegido de la luz, a 20 °C, durante 12 h. A continuación se filtra la mezcla. El filtrado que se obtiene se compone de una solución acuosa de dihidróxido de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano. La dosificación de esta sustancia se realiza mediante RMN del protón utilizando el ácido fórmico como referencia.

Ejemplo 3: preparación de un sólido IZM-3 de acuerdo con la invención

20 Se incorporan 3,530 g de una suspensión coloidal de sílice, conocida con la denominación comercial Ludox AS-40 comercializada por Aldrich, en una solución compuesta por 0,615 g de óxido de germanio amorfo (Aldrich), por 14,374 g de una solución acuosa con un 30,9 % másico de dihidróxido de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano, por 0,745 g de una solución acuosa con un 39,5 % másico de ácido fluorhídrico y por 0,736 g de agua desionizada. La composición molar de la mezcla es la siguiente: 0,8 SiO_2 ; 0,2 GeO_2 ; 0,5 R ; 0,5 HF; 25 H_2O . La mezcla se agita de manera enérgica durante una media hora. A continuación se transfiere la mezcla, tras la homogeneización, dentro de un autoclave. El autoclave se calienta durante 10 días a 170 °C sometido a agitación (200 vueltas/minuto). El producto cristalizado que se obtiene se filtra, se lava con agua desionizada (para conseguir un pH neutro) y a continuación se seca durante una noche a 100 °C.

30 El producto sólido sintetizado bruto se ha analizado mediante la difracción de rayos X y se ha considerado que está constituido por sólido IZM-3. El diagrama de difracción realizado sobre el sólido IZM-3 sintetizado bruto lo proporciona la figura 1.

Ejemplo 4: preparación de un sólido IZM-3 de acuerdo con la invención

35 Se incorporan 3,156 g de una suspensión coloidal de sílice, conocida con la denominación comercial Ludox AS-40 comercializada por Aldrich, en una solución compuesta por 0,245 g de óxido de germanio amorfo (Aldrich), por 11,425 g de una solución acuosa con un 30,9 % másico de dihidróxido de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano, por 0,592 g de una solución acuosa con un 39,5 % másico de ácido fluorhídrico y por 4,583 g de agua desionizada. La composición molar de la mezcla es la siguiente: 0,9 SiO_2 ; 0,1 GeO_2 ; 0,5 R ; 0,5 HF; 35 H_2O . La mezcla se agita de manera enérgica durante una media hora. A continuación se transfiere la mezcla, tras la homogeneización, dentro de un autoclave. El autoclave se calienta durante 7 días a 170 °C sometido a agitación (200 vueltas/minuto). El producto cristalizado que se obtiene se filtra, se lava con agua desionizada (para conseguir un pH neutro) y a continuación se seca durante una noche a 100 °C.

45 El producto sólido sintetizado bruto se ha analizado mediante la difracción de rayos X y se ha considerado que está constituido por sólido IZM-3. El diagrama de difracción realizado sobre el sólido IZM-3 sintetizado bruto lo proporciona la figura 1.

50 Ejemplo 5: preparación de un sólido IZM-3 de acuerdo con la invención

55 Se incorporan 3,525 g de una suspensión coloidal de sílice, conocida con la denominación comercial Ludox AS-40 comercializada por Aldrich, en una solución compuesta por 11,485 g de una solución acuosa con un 30,9 % másico de dihidróxido de 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano, por 0,595 g de una solución acuosa con un 39,5 % másico de ácido fluorhídrico y por 4,395 g de agua desionizada. La composición molar de la mezcla es la siguiente: 1 SiO_2 ; 0,5 R ; 0,5 HF; 35 H_2O . La mezcla se agita de manera enérgica durante una media hora. A continuación se transfiere la mezcla, tras la homogeneización, dentro de un autoclave. El autoclave se calienta durante 7 días a 170 °C sometido a agitación (200 vueltas/minuto). El producto cristalizado que se obtiene se filtra, se lava con agua desionizada (para conseguir un pH neutro) y a continuación se seca durante una noche a 100 °C.

60 El producto sólido sintetizado bruto se ha analizado mediante la difracción de rayos X y se ha considerado que está constituido por sólido IZM-3. El diagrama de difracción realizado sobre el sólido IZM-3 sintetizado bruto lo proporciona la figura 1.

REIVINDICACIONES

1. Sólido cristalizado IZM-3 que presenta un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las rayas inscritas en la siguiente tabla:

5

2 theta (°)	d _{hkl} (Å)	I _{rel}	2 theta (°)	d _{hkl} (Å)	I _{rel}
5,59	15,80	FF	25,09	3,55	ff
8,56	10,32	ff	26,00	3,42	ff
10,36	8,53	ff	26,73	3,33	ff
11,16	7,92	ff	27,40	3,25	ff
12,93	6,84	ff	28,17	3,16	ff
13,56	6,53	ff	28,61	3,12	ff
15,79	5,61	ff	29,74	3,00	ff
16,77	5,28	ff	31,31	2,85	ff
18,70	4,74	ff	32,62	2,74	ff
19,20	4,62	ff	33,86	2,65	ff
20,15	4,40	ff	37,10	2,42	ff
20,87	4,25	ff	38,18	2,36	ff
22,37	3,97	f	42,09	2,15	ff
24,29	3,66	ff			

en la que FF = muy fuerte ; F = fuerte ; m = medio ; mf = medio débil ; f = débil ; ff = muy débil, y que presenta una composición química que se expresa en una base anhidra, en términos de moles de óxidos, definida por la fórmula general siguiente: aSiO₂ : bYO₂ : cR : dF, en la que Y representa al menos un elemento tetravalente distinto del silicio, R representa al menos una sustancia orgánica nitrogenada y F es el flúor; a, b, c y d representando respectivamente el número de moles de moles de SiO₂, YO₂, R y F; y a está comprendido entre 0,1 y 1, b está comprendido entre 0 y 0,9, c está comprendido entre 0,01 y 0,5, y d está comprendido entre 0 y 0,5.

2. Sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con la reivindicación 1 en el que Y se selecciona entre el germanio, el titanio, el estaño y la mezcla de al menos dos de estos elementos tetravalentes.

10 3. Sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con la reivindicación 2 en el que Y es el germanio.

4. Sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el que a está comprendido entre 0,5 y 1.

15 5. Sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en el que b está comprendido entre 0,01 y 0,2.

6. Sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 en el que c está comprendido entre 0,02 y 0,05.

20 7. Sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en el que d está comprendido entre 0,01 y 0,05.

25 8. Procedimiento de preparación de un sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende:

- la mezcla en un medio acuoso de al menos una fuente de silicio, eventualmente de al menos una fuente de al menos un óxido YO₂, de al menos una sustancia orgánica nitrogenada R que consta al menos de un átomo de nitrógeno cuaternario, al menos de una fuente de flúor en la que la composición molar de la mezcla reactiva es tal que:

30

- SiO₂/YO₂: al menos 0,1;
- H₂O/(SiO₂ + YO₂): de 1 a 100;
- R/(SiO₂ + YO₂): de 0,02 a 2;
- F/(SiO₂ + YO₂): de 0,01 a 4;

35 - el tratamiento hidrotermal de dicha mezcla hasta que se forma dicho sólido cristalizado IZM-3.

9. Procedimiento de preparación de un sólido cristalizado IZM-3 de acuerdo con la reivindicación 8 en la que R es el compuesto nitrogenado 1,5-bis(metilpiperidinio)pentano.

FIG.1

