

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 593**

51 Int. Cl.:
C01B 37/00 (2006.01)
C01B 37/02 (2006.01)
C01B 39/06 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08870944 .9**
96 Fecha de presentación: **17.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2219998**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2010**

54 Título: **SÓLIDO CRISTALIZADO IM-18 Y SU PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN.**

30 Prioridad:
12.11.2007 FR 0707928

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.01.2012

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

72 Inventor/es:
**LORGUILLOUX, Yannick;
PAILLAUD, Jean-Louis;
CAULLET, Philippe;
PATARIN, Joël y
BATS, Nicolas**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 371 593 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 IM-18 y su procedimiento de preparación

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un nuevo sólido cristalizado, denominado en lo sucesivo en este documento IM-18, que presenta una nueva estructura cristalina así como al procedimiento de preparación de dicho sólido.

10 **Técnica anterior**

La búsqueda de nuevos tamices moleculares microporosos a lo largo de los últimos años ha conducido a la síntesis de una gran diversidad de este tipo de productos. Como consecuencia, se ha desarrollado una gran variedad de aluminosilicatos con estructura zeolítica particularmente caracterizados por su composición química, el diámetro de los poros que contienen y la forma y geometría de su sistema microporoso.

Entre las zeolitas sintetizadas desde hace unos cuarenta años, una determinada cantidad de sólidos ha permitido realizar progresos significativos en los campos de la adsorción y la catálisis. Entre ellos, pueden citarse la zeolita Y (US 3.130.007) y la zeolita ZSM-5 (US 3.702.886). La cantidad de nuevos tamices moleculares, que recubren las zeolitas, que se sintetizan cada año está en progresión constante. Para tener una descripción más completa de los diferentes tamices moleculares descubiertos, se puede consultar convenientemente la siguiente obra de referencia: "Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D. H. Olson, Fifth Revised Edition, 2001, Elsevier. Puede citarse la zeolita NU-87 (US-5.178.748), la zeolita MCM-22 (US-4.954.325) o bien incluso el galofosfato (cloverita) de tipo estructural CLO (US-5.420.279), o también 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), ITQ-22 (Corma, A. et al, Nature Materials 2003, 2, 493), SSZ-53 (Burton, A., et al, Chemistry: a Eur. Journal, 2003, 9, 5737), SSZ-59 (Burton, A., et al, Chemistry: a Eur. Journal, 2003, 9, 5737), SSZ-58 (Burton, A., et al, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 1633) y UZM-5 (Blackwell, C.S. et al, Angew. Chem., Int. Ed., 2003, 42, 1737).

Muchas de las zeolitas anteriormente mencionadas se sintetizan en medio fluoruro en el que el agente movilizador no es el ión hidróxido habitual, sino el ión fluoruro, de acuerdo con un procedimiento descrito inicialmente por Flanigen et al (US-4.073.865), y desarrollado después por J.-L. Guth et al. (Proc. Int. Zeol. Conf., Tokio, 1986, pág. 121). Típicamente, los pH de los medios de síntesis se aproximan a la neutralidad. Una de las ventajas de estos sistemas de reacción fluorados es permitir la obtención de zeolitas puramente silícicas que contienen menos defectos que las zeolitas obtenidas en un medio OH tradicional (J.M. Chézeau et al., Zeolites, 1991, 11, 598). Otra ventaja decisiva vinculada a la utilización de medios de reacción fluorados es permitir la obtención de nuevas topologías de armazón silícico que contienen 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 nuevos armazones de este tipo, es decir que contienen unidades D4R, tanto en medio básico clásico no fluorado como en medio fluorado, como en el caso de las zeolitas ITQ-17 e ITQ-21 (A. Corma et al, Chem. Commun., 2001, 16, 1486, Chem. Commun., 2003, 9, 1050), o IM-12 (JL. Paillaud et al, Science, 2004, 304, 990).

45 **Descripción de la invención**

La presente invención tiene por objeto un nuevo sólido cristalizado, denominado sólido cristalizado IM-18, que presenta una nueva estructura cristalina. Dicho sólido presenta una composición química expresada por la siguiente fórmula general: $mXO_2 \cdot nGeO_2 \cdot pZ_2O_3 \cdot qR \cdot sF \cdot wH_2O$ en la que R es una especie orgánica constituida por 4-dimetilaminopiridina, X representa uno o más elementos tetravalentes diferentes del germanio, Z representa al menos un elemento trivalente y F es el flúor, m, n, p, q, s y w representan respectivamente el número de moles de XO_2 , GeO_2 , Z_2O_3 , R, F y H_2O y m está comprendido entre 0,5 y 0,9, n está comprendido entre 0,1 y 0,5, p está comprendido entre 0 y 0,1, q está comprendido entre 0 y 0,2, s está comprendido entre 0 y 0,2 y w está comprendido entre 0 y 1.

55 El sólido cristalizado IM-18 presenta, de acuerdo con la invención, en su forma de síntesis en bruto, un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas inscritas en la tabla 1. El sólido cristalizado IM-18 presenta, de acuerdo con la presente invención, en su forma calcinada, un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas inscritas en la tabla 2. Este nuevo sólido cristalizado IM-18 presenta una nueva estructura cristalina.

60 Estos diagramas de difracción se obtienen por análisis radiocristalográfico mediante un difractor utilizando el clásico método de polvos con radiación $K\alpha_1$, de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A partir de la posición de los picos de difracción representados por el ángulo 2θ , se calcula, mediante la relación de Bragg, las equidistancias reticulares d_{hkl} características de la muestra. El error de medición $\Delta(d_{hkl})$ de d_{hkl} se calcula gracias a la relación de Bragg en función del error absoluto $\Delta(2\theta)$ asignado a la medición de 2θ . Comúnmente se admite un error absoluto $\Delta(2\theta)$ igual a $\pm 0,02^\circ$. La intensidad relativa I/I_0 asignada a cada valor de d_{hkl} se mide a partir de la altura del pico de difracción

correspondiente. El diagrama de difracción de rayos X del sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención, en su forma de síntesis en bruto, comprende al menos las líneas para los valores d_{hkl} proporcionados en la tabla 1. El diagrama de difracción de rayos X del sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención, en su forma calcinada, comprende al menos las líneas para los valores de d_{hkl} proporcionados en la tabla 2. En la columna de las d_{hkl} , se indican los valores medios de las distancias inter-reticulares en Angströms (Å). A cada uno de estos valores se le debe asignar el error de medición $\Delta(d_{hkl})$ comprendido entre $\pm 0,2\text{Å}$ y $\pm 0,001\text{Å}$.

Tabla 1: Valores medios de las d_{hkl} e intensidades relativas medidas sobre un diagrama de difracción de rayos X del sólido cristalizado IM-18 de síntesis en bruto.

2 teta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀	2 teta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀
7,87	11,33	md	30,28	2,95	dd
8,74	10,11	dd	31,81	2,81	d
10,39	8,50	d	33,46	2,68	d
15,77	5,62	FF	36,03	2,49	dd
17,61	5,03	d	40,00	2,25	dd
18,52	4,79	dd	41,93	2,15	dd
20,86	4,26	d	43,80	2,07	dd
21,25	4,18	dd	45,27	2,00	dd
23,01	3,86	d	47,05	1,93	dd
23,76	3,74	md	48,24	1,89	dd
24,04	3,70	D	50,37	1,81	dd
25,98	3,43	md	51,47	1,77	dd
26,81	3,32	md	52,42	1,74	dd
29,72	3,00	dd	55,11	1,67	dd

Tabla 2 Valores medios de las d_{hkl} e intensidades relativas medidas sobre un diagrama de difracción de rayos X del sólido cristalizado IM-18 calcinado

2 teta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀	2 theta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀
7,88	11,21	dd	26,92	3,31	md
8,92	9,91	dd	29,86	2,99	dd
10,63	8,31	dd	30,23	2,95	d
11,81	7,49	dd	31,84	2,81	d
15,78	5,61	FF	33,73	2,66	dd
17,89	4,95	md	36,18	2,48	dd
18,50	4,79	dd	36,66	2,45	dd
20,93	4,24	md	37,48	2,40	dd
21,68	4,10	dd	39,83	2,26	dd
23,26	3,82	d	42,49	2,13	dd
23,71	3,75	md	44,36	2,04	dd
24,09	3,69	d	45,22	2,00	dd
25,55	3,48	dd	47,56	1,91	dd
25,97	3,43	m	48,22	1,89	dd
26,16	3,40	dd	48,58	1,87	dd
26,61	3,35	dd	49,78	1,83	dd

En la que FF = muy fuerte; m = medio; d = débil; F = fuerte; md = medio débil; dd = muy débil.

La intensidad relativa I/I₀ viene dada con relación a una escala de intensidades relativas en la que se atribuye un valor de 100 a la línea más intensa del diagrama de difracción de rayos X: dd < 15; 15 ≤ d < 30; 30 ≤ md < 50; 50 ≤ m < 65; 65 ≤ F < 85; FF ≥ 85.

El sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención, presenta una nueva estructura cristalina con una base o topología que se caracteriza por sus diagramas de difracción X de las formas de síntesis en bruto y calcinada, proporcionadas en la figura 1 y la figura 2 respectivamente.

Dicho sólido IM-1 8 presenta una composición química definida por la siguiente fórmula general: mXO_2 : $nGeO_2$: pZ_2O_3 : qR : sF : wH_2O (l), en la que R es una especie orgánica constituida por 4-dimetilaminopiridina, X representa uno o más elementos tetravalentes diferentes del germanio, Z representa al menos un elemento trivalente y F es el flúor. En la fórmula (l), m, n, p, q, s y w representan respectivamente el número de moles de XO_2 , GeO_2 , Z_2O_3 , R, F y H_2O y m está comprendido entre 0,5 y 0,9, n está comprendido entre 0,1 y 0,5, p está comprendido entre 0 y 0,1, q está comprendido entre 0 y 0,2, s está comprendido entre 0 y 0,2 y w está comprendido entre 0 y 1.

Ventajosamente, la proporción molar X/Ge del armazón del sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención, está comprendida entre 1 y 10, preferentemente entre 1,5 y 5 y muy preferentemente, entre 2 y 3. La proporción molar $\{(n+m)/p\}$ es superior o igual a 10 y, de manera preferida, es superior o igual a 20. El valor de p está comprendido entre 0 y 0,1, muy preferentemente, está comprendido entre 0 y 0,05 y de manera aún más preferida, está comprendido entre 0,005 y 0,02. El valor de q está comprendido entre 0 y 0,2, ventajosamente, entre 0,02 y 0,2 y muy ventajosamente, entre 0,05 y 0,15. De acuerdo con la invención, s está comprendido entre 0 y 0,2, de manera preferida, s está comprendido entre 0,01 y 0,2 y de manera más preferida, s está comprendido entre 0,02 y 0,1. El valor que toma w, de acuerdo con la invención, está comprendido entre 0 y 1, preferentemente, está comprendido entre 0,3 y 0,5. En la forma seca y calcinada del sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención, los valores de q, s y w son nulos.

De conformidad con la invención, preferencialmente, X se selecciona entre silicio, estaño y titanio, muy preferencialmente, X es silicio, y Z se selecciona preferencialmente entre aluminio, boro, hierro, indio y galio y muy preferencialmente Z es aluminio. Preferentemente, X es silicio: el sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención, es entonces, cuando el elemento Z está presente, un metalosilicato de germanio cristalizado que presenta un diagrama de difracción de rayos X idéntico al descrito en la tabla 1, cuando se encuentra en su forma de síntesis en bruto, e idéntico al descrito en la tabla 2 cuando se encuentra en su forma calcinada. De manera aún más preferida, X es silicio y Z es aluminio: el sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención, es entonces un aluminosilicato de germanio cristalizado que presenta un diagrama de difracción de rayos X idéntico al descrito en la tabla 1, cuando se encuentra en su forma de síntesis en bruto, e idéntico al descrito en la tabla 2 cuando se encuentra en su forma calcinada.

En los casos en los que el sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención, se presenta en su forma de síntesis en bruto, es decir directamente obtenido de la síntesis y antes de cualquier etapa de calcinación (o calcinaciones) y/o de intercambio (o intercambios) de iones, bien conocida por el experto en la materia, dicho sólido IM-18 comprende al menos una especie orgánica R constituida por 4-dimetilaminopiridina. Dicha especie orgánica R, que desempeña la función de estructurante, puede eliminarse por las vías clásicas del estado de la técnica como tratamientos térmicos y/o químicos.

El sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención, es preferentemente un sólido zeolítico.

La invención también se refiere a un procedimiento de preparación del sólido cristalizado IM-18, en el que se hace reaccionar una mezcla acuosa que comprende al menos una fuente de al menos un óxido de germanio, al menos una fuente de al menos un óxido de XO_2 , opcionalmente al menos una fuente de al menos un óxido de Z_2O_3 , al menos una especie orgánica R constituida por 4-dimetilaminopiridina y al menos una fuente de iones fluoruro, presentando preferentemente, la mezcla, la siguiente composición molar:

$(XO_2+GeO_2)/Z_2O_3$: al menos 5, preferentemente, al menos 10,
 $H_2O/(XO_2+GeO_2)$: de 1 a 50, preferentemente, de 3 a 20,
 $R/(XO_2+GeO_2)$: de 0,1 a 3, preferentemente, de 0,5 a 1,
 XO_2/GeO_2 : 0,5 a 10, preferentemente, de 2 a 10, y de manera muy preferida, de 3 a 5,
 $F/(XO_2+GeO_2)$: de 0,1 a 2, preferentemente, de 0,2 a 1,

en la que X es uno o más elementos tetravalentes diferentes de germanio, preferentemente silicio, Z es uno o más elementos trivalentes seleccionados del grupo formado por los siguientes elementos: aluminio, hierro, boro, indio y galio, preferentemente, aluminio. De conformidad con el procedimiento de acuerdo con la invención, R es una especie orgánica que realiza la función de estructurante orgánico. R es el compuesto nitrogenado 4-dimetilaminopiridina.

La fuente del elemento X puede ser cualquier compuesto que comprenda el elemento X y que pueda liberar este elemento en solución acuosa en forma reactiva. Ventajosamente, cuando el elemento X es el silicio, la fuente de silicio puede ser cualquiera de las que se utilizan habitualmente en la síntesis de las zeolitas, por ejemplo, sílice sólida en polvo, ácido silícico, sílice coloidal o sílice disuelta o tetraetoxisilano (TEOS). De entre las sílices en polvo, pueden utilizarse las sílices precipitadas, particularmente las obtenidas por precipitación a partir de una solución de silicato de metal alcalino, tales como sílices aerosil, sílices pirógenas, por ejemplo "CAB-O-SIL" y geles de sílice. Pueden utilizarse sílices coloidales que presenten diferentes tamaños de partícula, por ejemplo, de un diámetro medio equivalente comprendido entre 10 y 15 nm o entre 40 y 50 nm, tales como las comercializadas con la marca registrada "LUDOX".

La fuente de germanio puede ser cualquier compuesto que comprenda el elemento germanio y que pueda liberar este elemento en solución acuosa en forma reactiva. La fuente de germanio puede ser un óxido de germanio cristalizado en las formas denominadas de cuarzo o rutilo. También pueden utilizarse fuentes de germanio tales como tetraetoxigeranio o el tetraisopropoxigeranio. La fuente de germanio puede ser preferentemente un óxido de germanio amorfo GeO_2 .

La fuente del elemento Z puede ser cualquier compuesto que comprenda el elemento Z y que pueda liberar dicho elemento en solución acuosa en forma reactiva. En el caso preferido en el que Z sea aluminio, la fuente de alúmina es preferentemente, el aluminato de sodio o una sal de aluminio, por ejemplo de cloruro, de nitrato, de hidróxido o de sulfato, un alcóxido de aluminio o de alúmina propiamente dicha, preferentemente en forma hidratada o hidratable, como por ejemplo alúmina coloidal, pseudobohemita, gamma alúmina o trihidrato alfa o beta. También pueden utilizarse mezclas de las fuentes citadas anteriormente.

El flúor puede introducirse 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 compuestos hidrolizables que puedan liberar aniones fluoruro en agua, como el fluoruro de silicio SiF_4 o los fluorosilicatos de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ o de sodio Na_2SiF_6 .

Según un modo de realización preferido del procedimiento, de acuerdo con la invención, se hace reaccionar una mezcla acuosa que comprenda sílice, opcionalmente alúmina, un óxido de germanio, 4-dimetilaminopiridina y una fuente de iones fluoruro.

El procedimiento, de acuerdo con la invención, consiste en preparar una mezcla de reacción denominada gel y que contiene al menos una fuente de al menos un óxido de GeO_2 , al menos una fuente de al menos un óxido de XO_2 , opcionalmente, al menos una fuente de al menos un óxido de Z_2O_3 , al menos una fuente de iones fluoruro, y al menos una especie orgánica R constituida por 4-dimetilaminopiridina. Las cantidades de dichos reactivos se ajustan para conferir a este gel una composición que permita que se cristalice en el sólido cristalizado IM-18 con la fórmula general $m\text{XO}_2$: $n\text{GeO}_2$: $p\text{Z}_2\text{O}_3$: $q\text{R}$: $s\text{F}$: $w\text{H}_2\text{O}$, en la que m, n, p, q, s y w responden a los criterios definidos anteriormente. A continuación el gel se somete a un tratamiento hidrotérmico hasta que se forma el sólido cristalizado IM-18. El gel, ventajosamente, se coloca en condiciones hidrotérmicas a una presión de reacción autógena, añadiendo opcionalmente gas, por ejemplo, nitrógeno, a una temperatura comprendida entre 120 °C y 200 °C, preferentemente, entre 140 °C y 180 °C, y de manera aún más preferida a una temperatura comprendida entre 150 °C y 175 °C hasta la formación de los cristales del sólido IM-18, de acuerdo con la invención. El tiempo necesario para obtener la cristalización varía generalmente entre 1 hora y varios meses, preferentemente, entre 10 horas y 20 días, en función de la composición de los reactivos en el gel, de la agitación y de la temperatura de reacción. La reacción puede efectuarse con o sin agitación.

Puede ser ventajoso añadir semillas a la mezcla de reacción para reducir el tiempo necesario para la formación de cristales y/o la duración total de la cristalización. También podría ser ventajoso utilizar semillas para favorecer la formación del sólido cristalizado IM-18 en detrimento de impurezas. Dichas semillas comprenden sólidos cristalizados, particularmente cristales de sólido IM-18. Las semillas cristalinas en general se añaden a una proporción comprendida entre el 0,01 y el 10 % de la masa de los óxidos ($\text{XO}_2 + \text{GeO}_2$), siendo XO_2 , preferentemente, el sílice que se utiliza en la mezcla de reacción.

Al final de la reacción, la fase sólida se filtra y se lava; a continuación está lista para etapas posteriores tales como secado, deshidratación y calcinación y/o intercambio de iones. Para estas etapas, pueden emplearse todos los métodos convencionales conocidos por el experto en la materia.

La etapa de calcinación se efectúa ventajosamente mediante una o más etapas de calentamiento a temperaturas que varían de 100 a 1000 °C durante tiempos que varían de unas horas a varios días. De manera preferida, para obtener la forma calcinada del sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención, el sólido cristalizado en su forma de síntesis en bruto experimental, en primer lugar, un calentamiento por barrido de un gas neutro, por ejemplo, un barrido de nitrógeno, a una temperatura comprendida, preferencialmente, entre 100 y 250 °C durante un tiempo comprendido, ventajosamente, entre 2 y 8 horas y a continuación una calcinación con una atmósfera de un gas neutro, por ejemplo de nitrógeno, a una temperatura comprendida, preferencialmente, entre 400 y 700 °C durante un tiempo comprendido, ventajosamente, entre 6 y 10 horas. Después de estos primeros tratamientos, el sólido cristalizado IM-18 obtenido se calcina a una temperatura comprendida entre 400 y 700 °C durante un tiempo comprendido entre 6 y 10 horas, con un caudal de aire y a continuación otra vez durante un tiempo comprendido, preferencialmente, entre 6 y 10 horas con un caudal de oxígeno.

La presente invención también se refiere a la utilización de dicho sólido cristalizado IM-18 como adsorbente. Preferentemente, cuando dicho sólido se utiliza como adsorbente, el sólido IM-18 se libera de la especie orgánica constituida por 4-dimetilaminopiridina. Cuando el sólido cristalizado IM-18 se utiliza como adsorbente, de acuerdo con la invención, generalmente se dispersa en una fase matricial inorgánica que contiene canales y cavidades que permiten la entrada del fluido para separar el sólido cristalizado. Estas matrices son preferencialmente óxidos de minerales, por ejemplo, de sílices, alúminas, sílices-alúminas o arcillas. La matriz representa, de manera general entre el 2 y el 25% en masa del adsorbente formado de esta manera.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: preparación de un sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención.

5 En un recipiente de Teflón de 20 ml de volumen interior, se añaden 2,967 g de 4-dimetilaminopiridina (Fluka) a 7,67 ml de agua destilada. A continuación, a esta solución se añaden 1,017 g de óxido de germanio (Aldrich). La mezcla se agita durante 15 minutos usando un agitador magnético. Después se introducen 8,667 ml (8,095 g) de TEOS (tetraetoxisilano, Fluka). A continuación la mezcla se agita durante 48 horas a temperatura ambiente, para evaporar el etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A continuación, se añaden 1,075 ml (1,215 g) de solución acuosa de HF (ácido fluorhídrico 40 % en masa, Carlo Erba). La mezcla se agita entonces durante 15 minutos. Después de pesar y ajustar el contenido de agua necesario, la composición molar de la mezcla obtenida es: 0,8 SiO₂: 0,2 GeO₂: 0,5 4-dimetilaminopiridina: 0,5 HF: 8 H₂O.

15 La camisa de Teflón que contiene la mezcla de síntesis (pH ~ 9) se introduce entonces en una autoclave, que se coloca en una estufa a 170 °C, durante 14 días sin agitación.

Después de la filtración, el producto obtenido se lava varias veces con agua destilada. A continuación se seca a 70 °C durante 24 horas. La masa en seco del producto seco es de aproximadamente 2,29 g.

20 El producto sólido seco se somete, en primer lugar, a un calentamiento por barrido de nitrógeno a la temperatura de 200 °C durante 4 horas y después, siempre con atmósfera de nitrógeno, a una calcinación a 550 °C durante 8 horas. Después de estos primeros tratamientos, el sólido obtenido se calcina a 550 °C durante 8 horas con un caudal de aire y a continuación otras 8 horas más con un caudal de oxígeno.

25 El sólido obtenido se analiza por difracción de rayos X y se identifica como constituido por el sólido cristalizado IM-18: en la figura 2 se proporciona el difractograma efectuado sobre el sólido IM-18 calcinado.

Ejemplo 2: preparación de un sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención

30 En un recipiente de Teflón de 20 ml de volumen interior, se añaden 8,477 g de 4-dimetilaminopiridina (Fluka) a 6,28 ml de agua destilada. A continuación, a esta solución se añaden 1,937 g de óxido de germanio (Aldrich). La mezcla se agita durante 15 minutos usando un agitador magnético. Después se introducen 16,509 ml (15,419 g) de TEOS (tetraetoxisilano, Fluka). A continuación se agita la mezcla durante 48 horas a temperatura ambiente, para evaporar el etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A continuación, se añaden 2,047 ml (2,314 g) de solución acuosa de HF (ácido fluorhídrico 40 % en masa, Carlo Erba). La mezcla se agita entonces durante 15 minutos. Después de pesar y ajustar el contenido de agua necesario, la composición molar de la mezcla obtenida es: 0,8 SiO₂: 0,2 GeO₂: 0,75 4-dimetilaminopiridina: 0,5 HF: 3 H₂O.

40 La camisa de Teflón que contiene la mezcla de síntesis (pH ~ 10) se introduce entonces en una autoclave, que se coloca en una estufa a 170 °C durante 14 días sin agitación.

Después de la filtración, el producto obtenido se lava varias veces con agua destilada. A continuación se seca a 70 °C durante 24 horas. La masa en seco del producto obtenido es de aproximadamente 3,88 g.

45 El producto sólido seco se somete, en primer lugar a un calentamiento por barrido de nitrógeno a la temperatura de 200 °C durante 4 horas y después, siempre con atmósfera de nitrógeno, a una calcinación a 550 °C durante 8 horas. Después de estos primeros tratamientos, el sólido obtenido se calcina a 550 °C durante 8 horas con un caudal de aire y a continuación otras 8 horas más con un caudal de oxígeno.

50 El sólido obtenido se analiza por difracción de rayos X y se identifica como constituido por el sólido cristalizado IM-18: en la figura 2 se proporciona el difractograma efectuado sobre el sólido IM-18 calcinado.

Ejemplo 3: preparación de un sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la invención

55 En un recipiente de Teflón de 20 ml de volumen interior, se añaden 2,967 g de 4-dimetilaminopiridina (Fluka) a 7,62 ml de agua destilada. A continuación, a esta solución se añaden 0,152 g de hidróxido de aluminio (del 63 al 67% en masa de Al₂O₃, Fluka) y 1,017 g de óxido de germanio (Aldrich). La mezcla se agita durante 1 hora usando un agitador magnético. Después se introducen aproximadamente 0,070 g del producto de la síntesis descrita en el ejemplo 1 previamente triturados (es decir el 2% de la masa de los óxidos SiO₂, GeO₂, Al₂O₃) en calidad de semillas, y la mezcla se agita durante 15 minutos. Después se introducen 8,667 ml (8,095 g) de TEOS (tetraetoxisilano, Fluka). A continuación se agita la mezcla durante 48 horas a temperatura ambiente, para evaporar el etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A continuación, se añaden 1,075 ml (1,215 g) de solución acuosa de HF (ácido fluorhídrico 40 % en masa, Carlo Erba). La mezcla se agita entonces durante 15 minutos. Después de pesar y ajustar el contenido de agua necesario, la composición molar de la mezcla obtenida es: 0,8 SiO₂: 0,2 GeO₂: 0,02 Al₂O₃: 0,5 4-dimetilaminopiridina: 0,5 HF: 8 H₂O (+ 2% en masa con respecto a los óxidos de las semillas).

ES 2 371 593 T3

La camisa de Teflón que contiene la mezcla de síntesis (pH ~ 9) se introduce entonces en una autoclave, que se coloca en una estufa a 170 °C durante 14 días sin agitación.

5 Después de la filtración, el producto obtenido se lava varias veces con agua destilada. A continuación se seca a 70 °C durante 24 horas. La masa en seco del producto obtenido es de aproximadamente 1,98 g.

10 El producto sólido seco se somete, en primer lugar a un calentamiento por barrido de nitrógeno a la temperatura de 200 °C durante 4 horas y después, siempre con atmósfera de nitrógeno, a una calcinación a 550 °C durante 8 horas. Después de estos primeros tratamientos, el sólido obtenido se calcina a 550 °C durante 8 horas con un caudal de aire y a continuación otras 8 horas más con un caudal de oxígeno.

El sólido obtenido se analiza por difracción de rayos X y se identifica como constituido por el sólido cristalizado IM-18: en la figura 2 se proporciona el difractograma efectuado sobre el sólido IM-18 calcinado

15 Ejemplo 4: preparación de un adsorbente que contiene el sólido cristalizado IM-18.

El sólido utilizado es el sólido calcinado del ejemplo 2.

20 En una mezcladora de brazo Z, se forman extruidos mezclando con bohemita (Pural SB3, Sasol) y la pasta obtenida se extruye con una extrusora de pistón. Después, los extruidos se secan a 120 °C durante 12 h con aire y se calcinan a 550 °C durante 2 horas con un caudal de aire en un horno de mufla.

25 El adsorbente preparado de esta manera se compone de un 80% en peso de sólido zeolítico IM-18 y de un 20% en peso de alúmina.

REIVINDICACIONES

1. Sólido cristalizado IM-18 que presenta, en su forma calcinada, un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas inscritas en la siguiente tabla:

5

2 teta (°)	dhkl (Å)	1/I0	2 teta (°)	dhkl (Å)	1/I0
7,88	11,21	dd	26,92	3,31	md
8,92	9,91	dd	29,86	2,99	dd
10,63	8,31	dd	30,23	2,95	d
11,81	7,49	dd	31,84	2,81	d
15,78	5,61	FF	33,73	2,66	dd
17,89	4,95	md	35,18	2,48	dd
18,50	4,79	dd	36,66	2,45	dd
20,93	4,24	md	37,48	2,40	dd
21,68	4,10	dd	39,83	2,26	dd
23,26	3,82	d	42,49	2,13	dd
23,71	3,75	md	44,36	2,04	dd
24,09	3,69	d	45,22	2,00	dd
25,55	3,48	dd	47,56	1,91	dd
25,97	3,43	m	48,22	1,89	dd
26,16	3,40	dd	48,58	1,87	dd
26,61	3,35	dd	49,78	1,83	dd

en la que FF = muy fuerte; m = medio; d = débil; F= fuerte; md = medio débil; dd = muy débil y que presenta una composición química expresada por la siguiente fórmula general: $mXO_2 \cdot nGeO_2 \cdot pZ_2O_3 \cdot qR \cdot sF \cdot wH_2O$ en la que R es una especie orgánica constituida por 4-dimetilaminopiridina, X representa uno o varios elementos tetravalentes diferentes del germanio, Z representa al menos un elemento trivalente y F es el flúor, m, n, p, q, s y w representan respectivamente el número de moles de XO_2 , GeO_2 , Z_2O_3 , R, F y H_2O y m está comprendido entre 0,5 y 0,9, n está comprendido entre 0,1 y 0,5, p está comprendido entre 0 y 0,1, q está comprendido entre 0 y 0,2, s está comprendido entre 0 y 0,2 y w está comprendido entre 0 y 1.

10

15 2. Sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la reivindicación 1 en el que X es silicio.

3. Sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que Z es aluminio.

20

4. Sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en la que la proporción molar $\{(n+m)/p\}$ es superior o igual a 10, p está comprendido entre 0,005 y 0,02, q está comprendido entre 0 y 0,2, s está comprendido entre 0 y 0,2 y w está comprendido entre 0 y 1.

25

5. Procedimiento de preparación de un sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que consiste en mezclar, en medio acuoso, al menos una fuente de al menos un óxido de GeO_2 , al menos una fuente de al menos un óxido de XO_2 , opcionalmente, al menos una fuente de al menos un óxido de Z_2O_3 , al menos una fuente de iones fluoruro, y al menos una especie orgánica R constituida por 4-dimetilaminopiridina, y a continuación proceder al tratamiento hidrotérmico de dicha mezcla hasta que se forme dicho sólido cristalizado IM-18.

30

6. Procedimiento de preparación de un sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la composición molar de la mezcla de reacción es tal como:

35

$(XO_2+GeO_2)/Z_2O_3$: al menos 5,
 $H_2O/(XO_2+GeO_2)$: 1 a 50,
 $R/(XO_2+GeO_2)$: 0,1 a 3,
 XO_2/GeO_2 : 0,5 a 10,
 $F/(XO_2+GeO_2)$: 0,1 a 2,

40

7. Procedimiento de preparación, de acuerdo con la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que se añaden semillas a la mezcla de reacción.

8. Utilización del sólido cristalizado IM-18, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, o preparado como adsorbente de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 7.

FIG.1

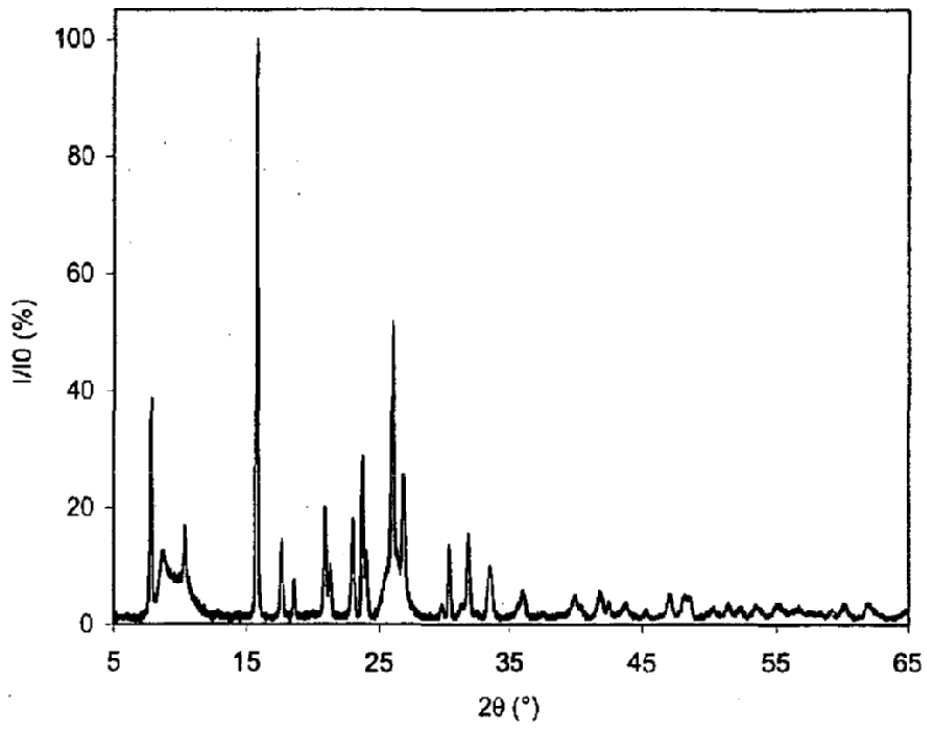


FIG.2

