

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 501**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08870849 .0**
96 Fecha de presentación: **17.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2219997**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2010**

54 Título: **Sólido cristalizado IM-17 y su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:
12.11.2007 FR 0707927

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.04.2012

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

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

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 379 501 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-17 y su procedimiento de preparación.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un nuevo sólido cristalizado denominado de aquí en adelante IM-17 que presenta una nueva estructura cristalina, así como al procedimiento de preparación de dicho sólido.

Antecedentes de la invención

10 La búsqueda de nuevos tamices moleculares microporosos ha conducido durante los últimos años a la síntesis de una gran variedad de esta clase de productos. Se ha desarrollado de este modo una gran variedad de aluminosilicatos con estructura zeolítica que se caracterizan en particular por su composición química, el diámetro de los poros que contienen, la forma y la geometría de su sistema microporoso.

15 Entre las zeolitas sintetizadas desde hace unos cuarenta años, un determinado número de sólidos han permitido realizar avances significativos en los campos de la adsorción y de la catálisis. Entre estas, se pueden 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 las zeolitas, sintetizados cada año está en constante aumento. Para tener una descripción más completa de los diferentes tamices moleculares descubiertos, se puede hacer una útil referencia a la siguiente publicación: "Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baclocher, 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 bien 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), TTQ-21 (WO-02/092511), ITQ-22 (Corma, A. y otros, Nature Materials, 2003, 2 pág. 493), SSZ-53 (Burton, A. y otros, Chemistry: a Eur. Journal, 2003, 9, pág. 5.737), SSZ-59 (Burton, A. y otros, Chemistry: a Eur. Journal, 2003, 9, pág. 5.737), SSZ-58 (Burton, A. y otros, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, pág. 1.633) y UZM-5 (Blackwell, C. S. y otros, Angew. Chem., Int. Ed., 2003, 42, pág. 1.737).

25 Varias de las zeolitas citadas en el párrafo anterior 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), posteriormente desarrollado por J.-L. Guth y otros (Proc. Int. Zeol. Conf., Tokio, 1986, pág. 121). Tradicionalmente los pH de los medios de síntesis están 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, pág. 598). Otra ventaja decisiva ligada a la utilización de medios reactivos fluorados es que permiten la obtención de nuevas topologías de estructura silícica que contienen unos dobles ciclos de cuatro tetraedros (D4R), como en el caso de las zeolitas TTQ-7, ITQ-12 y TTQ-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 contienen unas unidades D4R, tanto en el medio básico clásico no fluorado como en el medio fluorado, como en el caso de las zeolitas ITQ-17 e ITQ-21 (A. Corma y otros, Chem. Commun., 2001, 16, pág. 1.486; Chem. Commun., 2003, 9, pág. 1.050), o IM-12 (J. L. Paillaud y otros, Science, 2004, 304, pág. 990).

Descripción de la invención

40 La presente invención tiene por objeto un nuevo sólido cristalizado, denominado sólido cristalizado IM-17, que presenta una nueva estructura cristalina. Dicho sólido presenta una composición química que expresa la fórmula general siguiente: $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : wH_2O$ en la que R representa una especie orgánica formada por el catión decano-1,10-bis(trimetilamonio), X representa uno o varios elemento(s) tetravalente(s) diferente(s) del germanio y Z representa al menos un elemento trivalente, m, n, p, q y w representan respectivamente el número de moles de XO_2 , GeO_2 , Z_2O_3 , R y H_2O y m está comprendido entre 0,75 y 0,95, n está comprendido entre 0,05 y 0,25, p está comprendido entre 0 y 0,1, q está comprendido entre 0 y 0,1 y w está comprendido entre 0 y 0,2.

45 El sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención presenta, 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-17 de acuerdo con la invención presenta, 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-17 presenta una nueva estructura cristalina.

50 Estos diagramas de difracción se obtienen mediante análisis radiocristalográfico por medio de un difractor utilizando el método clásico del polvo con la radiación $K\alpha_1$ del cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A partir de la posición de los picos de difracción que representa el ángulo 2θ , se calculan, mediante la relación de Bragg, las equidistancias reticulares d_{hkl} características de la muestra. El error de medición $\Delta(d_{hkl})$ sobre d_{hkl} se calcula por medio de la relación de Bragg en función del error absoluto $\Delta(2\theta)$ asignado a la medición de 2θ . Se admite de manera habitual 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 según la altura del pico de difracción correspondiente. El diagrama de difracción de los rayos X del sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención, en su forma de síntesis en bruto, consta al menos de las líneas en los valores de d_{hkl} que se dan en la tabla 1. El diagrama de difracción de los rayos X del sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención, en su forma calcinada, consta de al menos las líneas en los valores de d_{hkl} que se dan en la tabla 2. En la columna de las

ES 2 379 501 T3

d_{hkl} se han indicado los valores medios de las distancias inter-reticulares en Ångströms (Å). Cada uno de estos valores debe tener asignado el error de medición $\Delta(d_{hkl})$ comprendido entre $\pm 0,2 \text{ \AA}$ y $\pm 0,003 \text{ \AA}$.

Tabla 1: Valores medios de las d_{hkl} e intensidades relativas medidas en un diagrama de difracción de rayos X del sólido cristalizado IM-17 bruto de síntesis

2 theta (°)	dhkl (Å)	I/I ₀	2 theta (°)	dhkl (Å)	I/I ₀
4,55	19,41	ff	19,65	4,51	ff
6,98	12,65	ff	20,20	4,39	ff
7,92	11,15	FF	21,00	4,23	mf
8,35	10,58	ff	21,19	4,19	mf
9,12	9,68	ff	22,54	3,94	mf
10,60	8,34	mf	22,93	3,88	ff
11,58	7,64	ff	24,12	3,69	f
12,13	7,29	ff	24,31	3,66	f
14,02	6,31	ff	25,44	3,50	ff
15,50	5,71	ff	27,59	3,23	ff
16,12	5,50	ff	28,09	3,17	ff
16,67	5,31	ff	29,07	3,07	ff
18,07	4,91	ff	29,66	3,01	ff
18,46	4,80	ff	30,00	2,98	ff

5

Tabla 2: Valores medios de las d_{hkl} e intensidades relativas medidas en un diagrama de difracción de rayos X del sólido cristalizado IM-17 calcinado

2 theta (°)	dhkl (Å)	I/I ₀	2 theta (°)	dhkl (Å)	I/I ₀
4,65	18,98	ff	19,61	4,52	ff
7,04	12,55	f	20,15	4,40	ff
7,94	11,12	FF	20,89	4,25	f
8,39	10,53	ff	21,07	4,21	ff
9,13	9,68	ff	21,15	4,20	ff
10,64	8,31	mf	21,34	4,16	ff
11,58	7,64	ff	22,53	3,94	f
12,11	7,31	ff	23,87	3,73	ff
13,65	6,48	ff	24,07	3,69	ff
13,80	6,41	ff	24,19	3,68	ff
14,04	6,30	ff	25,18	3,53	ff
16,01	5,53	ff	25,39	3,51	ff
16,15	5,48	ff	27,43	3,25	ff

ES 2 379 501 T3

16,42	5,39	ff	27,74	3,21	ff
16,63	5,33	ff	27,94	3,19	ff
17,48	5,07	ff	28,21	3,16	ff
18,06	4,91	ff	28,79	3,10	ff
18,21	4,87	ff	28,98	3,08	ff
18,42	4,81	ff	29,93	2,98	ff
donde FF = muy fuerte ; m = medio ; f = débil; F = fuerte; mf = medio débil; ff = muy débil					

La intensidad relativa I/I_0 se da en relación a una escala de intensidad relativa en la que se atribuye un valor de 100 a la línea más intensa del diagrama de difracción de los rayos X: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

- 5 El sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención presenta una nueva estructura cristalina de base o topología que se caracteriza por su diagrama de difracción X que muestra la figura 1. La figura 1 se ha establecido a partir de un sólido cristalizado IM-17 en su forma calcinada.

Dicho sólido IM-17 presenta una composición química que define la fórmula general siguiente: $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : wH_2O$ (1), donde R representa una especie orgánica formada por el catión decano-1,10-bis(trimetilammonio), X representa uno o varios elemento(s) tetravalente(s) diferente(s) del germanio y Z representa al menos un elemento trivalente. En la fórmula (1), m, n, p, q y w representan respectivamente el número de moles de XO_2 , GeO_2 , Z_2O_3 , R y H_2O , y m está comprendido entre 0,75 y 0,95, n está comprendido entre 0,05 y 0,25, p está comprendido entre 0 y 0,1, q está comprendido entre 0 y 0,1, y w está comprendido entre 0 y 0,2.

15 De manera ventajosa, la relación molar X/Ge de la estructura del sólido cristalino IM-17 de acuerdo con la invención está comprendida entre 3 y 20, de preferencia entre 3 y 10, y de manera más preferente entre 5 y 10. La relación molar $\{(n + m) / p\}$ es superior o igual a 10 y es de manera preferente superior o igual a 100. El valor de p está comprendido entre 0 y 0,1, de manera muy preferente comprendida entre 0 y 0,05 y de manera muy ventajosa comprendida entre 0,03 y 0,05. El valor que toma w está comprendido, de acuerdo con la invención, entre 0 y 0,2, de preferencia comprendido entre 0,41 y 0,1. En la forma seca y calcinada del sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención, los valores de q y de w son nulos.

25 De conformidad con la invención, X se selecciona de preferencia entre el silicio, el estaño y el titanio, de manera muy preferente X es el silicio, y Z se selecciona de preferencia entre el aluminio, el boro, el hierro, el indio y el galio, y de manera muy preferente Z es el aluminio. De manera preferente, X es el silicio: el sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención es entonces, cuando el elemento Z está presente, un metalogermanosilicato cristalizado que presenta un diagrama de difracción de los rayos X idéntico al que se describe en la tabla 1 cuando se encuentra en su forma de síntesis en bruto e idéntico al que se describe en la tabla 2 cuando se encuentra en su forma calcinada. De manera aun más preferente, X es el silicio y Z es el aluminio: el sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención es entonces un aluminogermanosilicato cristalizado que presenta un diagrama de difracción de los rayos X idéntico al que se describe en la tabla 1 cuando se encuentra en su forma de síntesis en bruto e idéntico al que se describe en la tabla 2 cuando se encuentra en su forma calcinada.

35 En el caso en el que el sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención se presenta en su forma de síntesis en bruto, es decir directamente salido de la síntesis y de forma previa a cualquier etapa de calcinación (calcinationes) y/o de intercambio(s) de iones bien conocidas por el experto en la materia, dicho sólido IM-17 consta al menos de una especie orgánica nitrogenada R formada por el catión decano-1,10-bis(trimetilammonio), comúnmente denominado catión decametonio, y que presenta la fórmula $(CH_3)_3-N^+-(CH_2)_{10}-N^+-(CH_3)_3$. Dicha especie orgánica nitrogenada R, que desempeña la función de estructurante, se puede eliminar mediante las vías clásicas del estado de la técnica como los tratamientos térmicos y/o químicos.

El sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención es, de preferencia, un sólido zeolítico.

40 La invención se refiere también a un procedimiento de preparación del sólido cristalizado IM-17 en el que se hace reaccionar una mezcla acuosa que consta al menos de una fuente de al menos un óxido de germanio, de al menos una fuente de al menos un óxido XO_2 , eventualmente de al menos una fuente de al menos un óxido Z_2O_3 y de al menos una especie orgánica R, la mezcla presentando de manera preferente la composición molar siguiente:

45 $(XO_2 + GeO_2) / Z_2O_3$: al menos 10, de preferencia al menos 20,
 $H_2O / (XO_2 + GeO_2)$: de 5 a 50, de preferencia de 10 a 40,
 $R / (XO_2 + GeO_2)$: de 0,1 a 1, de preferencia de 0,25 a 0,5,

XO_2 / GeO_2 : de 0,25 a 4, de preferencia de 1 a 4, y de manera más preferente de 1 a 2,

donde X es uno o varios elemento(s) tetravalente(s) diferente(s) del germanio, de preferencia el silicio, Z es uno o varios elemento(s) trivalente(s) seleccionado(s) dentro del grupo formado por los elementos siguientes: aluminio, hierro, boro, indio y galio, de preferencia el aluminio.

- 5 De conformidad con el procedimiento de acuerdo con la invención, R es una especie orgánica nitrogenada que desempeña la función de estructurante orgánico. R es el catión decano-1,10-bis(trimetilamonio), comúnmente denominado catión decametonio, y que presenta la fórmula $(CH_3)_3-N^+-(CH_2)_{10}-N^+-(CH_3)_3$. Para la síntesis del sólido IM-17 de acuerdo con la invención, se utiliza por lo general dicho catión en su forma hidróxida la cual se obtiene de forma general mediante intercambio del dibromuro de decametonio con una resina intercambiadora de iones en
10 forma OH o mediante tratamiento a temperatura ambiente de una solución acuosa de dibromuro de decametonio por óxido de plata Ag_2O .

- La fuente del elemento X puede ser cualquier compuesto que comprenda el elemento X y que pueda liberar este elemento en una solución acuosa en forma reactiva. De manera ventajosa, cuando el elemento X es el silicio, la fuente de sílice puede ser una cualquiera de las que se utilizan de manera habitual en la síntesis de las zeolitas, por
15 ejemplo sílice sólida en polvo, ácido salicílico, sílice coloidal o 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 aerosilo, sílices pirogenadas, por ejemplo "CAB-O-SIL" y los geles de sílice. Se pueden utilizar 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
20 comercializan bajo la marca registrada "LUDOX".

- La fuente de germanio puede ser cualquier compuesto que comprenda el elemento germanio y que pueda liberar este elemento en una solución acuosa en forma reactiva. La fuente de germanio puede ser un óxido de germanio cristalizado en las formas denominadas cuarzo o rutilo. También se pueden utilizar unas fuentes de germanio como el tetraetoxigeranio o el tetrakispropoxigeranio. La fuente de germanio puede ser, de preferencia, un óxido de
25 germanio amorfo GeO_2 .

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

De acuerdo con un modo de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, se hace reaccionar una mezcla acuosa que consta de sílice, eventualmente de alúmina, de un óxido de germanio y de hidróxido de decametonio.

- 35 El procedimiento de acuerdo con la invención consiste en preparar una mezcla reactiva acuosa denominada gel y que contiene al menos una fuente de al menos un óxido de germanio, al menos una fuente de al menos un óxido XO_2 , eventualmente al menos una fuente de al menos un óxido Z_2O_3 y al menos dicha especie orgánica R. Las cantidades de dichos reactivos se ajustan de tal modo que se confiera a este gel una composición que permita su cristalización en sólido cristalizado IM-17 de fórmula general: $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : wH_2O$, en la que m, n, p, q y w responden a los criterios que se han definido con anterioridad. A continuación se somete al gel a un
40 tratamiento hidrotermal hasta que se forma el sólido cristalizado IM-17. El gel se pone de manera ventajosa en condiciones hidrotermales a una presión de reacción autógena, eventualmente añadiendo gas, por ejemplo, nitrógeno, a una temperatura comprendida entre 120 °C y 200 °C, de preferencia entre 140 °C y 180 °C, y de manera aun más preferente a una temperatura comprendida entre 150 °C y 175 °C hasta la formación de los cristales de
45 sólido IM-17 de acuerdo con la invención. El tiempo necesario para obtener la cristalización varía de manera general entre 1 hora y varios meses, de preferencia 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. El proceso de reacción se realiza con agitación o sin 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 la duración total de la cristalización. También puede ser ventajoso utilizar gérmenes con el fin de favorecer la formación del sólido cristalizado IM-17 en detrimento de impurezas. Estos gérmenes comprenden unos sólidos cristalizados, en particular unos cristales de sólido IM-17. Los gérmenes cristalinos se añaden por lo general en una proporción comprendida entre un 0,01 y un 10 % de la masa de los óxidos ($XO_2 + GeO_2$), XO_2 siendo de preferencia sílice, utilizada en la mezcla reactiva.

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

La etapa de calcinación se realiza de manera ventajosa mediante una o varias etapas de calentamiento a unas temperaturas que van de 100 a 1.000 °C con unas duraciones que van desde varias horas a varios días. De manera preferente, para obtener la forma calcinada del sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención, el sólido en su forma de síntesis en bruto experimenta, en primer lugar, un calentamiento con barrido de un gas neutro, por ejemplo con barrido de nitrógeno, a una temperatura de preferencia comprendida entre 100 y 250 °C con una duración de manera ventajosa comprendida entre 2 y 8 horas, seguidamente una calcinación en atmósfera de un gas neutro, por ejemplo en atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de preferencia comprendida entre 400 y 700 °C con una duración comprendida de manera ventajosa entre 6 y 10 horas. Tras estos primeros tratamientos, el sólido cristalizado IM-17 obtenido se calcina a una temperatura, de preferencia, comprendida entre 400 y 700 °C con una duración comprendida de manera ventajosa entre 6 y 10 horas bajo un flujo de aire y luego de nuevo durante un tiempo comprendido, de preferencia, entre 6 y 10 horas bajo un flujo de oxígeno.

La presente invención se refiere también al uso de dicho sólido cristalizado IM-17 en calidad de adsorbente. De preferencia, dicho sólido IM-17, cuando se utiliza como adsorbente, se libera del espacio orgánico, de manera preferente del catión decametonio. Cuando se utiliza como adsorbente, el sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención se dispersa por lo general en una fase matricial inorgánica que contiene unos canales y 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, sílices-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 con los siguientes ejemplos.

20 Ejemplo 1: preparación de un sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención.

Se prepara una solución de dihidróxido de decametonio de la siguiente manera: 10,45 g de dibromuro de decametonio en forma sólida (Fluka), esto es 24,98 mmol, se introducen en un frasco de polipropileno de 1.000 ml (Nalgen). Se añaden alrededor de 100 ml de agua destilada para disolver con agitación el dibromuro de decametonio. A continuación se añaden a esta solución 50 g de resina Dowex SBR LC NG, OH Form (Supelco), luego 250 ml de agua destilada. Se agita la mezcla durante 16 horas utilizando un agitador magnético. Se separa la solución de la resina mediante filtración. Después de esta filtración, el volumen de la solución está próximo a 450 ml. El rendimiento del intercambio aniónico se verifica entonces comparando los resultados de una dosificación ácido-básica clásica mediante una solución de ácido clorhídrico con los de una dosificación mediante RMN ¹H en presencia de dioxano como referencia interna. La concentración de la solución en catión decametonio siendo solo de 0,052 mol.l⁻¹, la solución se concentra entonces utilizando un liofilizador de mesa (Cryo Rivoire) hasta que el volumen de la solución sea de alrededor de 40 ml. La concentración de la solución a continuación se determina de nuevo por medio de las técnicas que se han descrito anteriormente. La utilización de la RMN permite, además, verificar que el catión decametonio no se ha degradado. La concentración final en dihidróxido de decametonio de la solución es 0,67 mol.l⁻¹.

35 Se vierten 12,427 ml de una solución acuosa con 0,67 mol/l de dihidróxido de decametonio (2,436 g de R-(OH)₂) en un recipiente de Teflón de 20 ml de capacidad interna. Se añaden a continuación a esta solución 1,395 g de óxido de germanio (Aldrich). La mezcla se agita durante 15 min mediante un agitador magnético. Se introducen entonces 1,201 g de Aerosil 200 (sílice amorfa, Degussa). La mezcla se agita a continuación durante 14 horas a temperatura ambiente, para evaporar el exceso de agua. Después de la pesada y ajuste del contenido en agua requerido, la composición molar de la mezcla que se obtiene es: 0,6 SiO₂ : 0,4 GeO₂ : 0,25 decametonio : 10 H₂O.

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

Después de la filtración, el producto que se obtiene se lava varias veces con agua destilada. A continuación se seca a 70 °C durante 24 horas. La masa que se obtiene de producto seco es de alrededor de 1,96 g.

45 El producto sólido seco experimenta, en primer lugar, un calentamiento con barrido de nitrógeno a la temperatura de 200 °C durante 4 horas y a continuación una calcinación también en atmósfera de nitrógeno a 550 °C durante 8 horas. Tras estos primeros tratamientos, el sólido que se obtiene se calcina a 550 °C durante 8 horas con flujo de aire y a continuación 8 horas más con flujo de oxígeno.

50 El sólido que se obtiene se ha analizado mediante difracción de los rayos X y se ha identificado como que está formado por sólido cristalizado IM-17: el difractograma realizado sobre el sólido IM-17 calcinado se muestra en la figura 1.

Ejemplo 2: preparación de un sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención.

Se vierten 10,356 ml de una solución acuosa con 0,67 mol/l de dihidróxido de decametonio (2,030 g de R-(OH)₂) como la preparada en el ejemplo 1 en un recipiente de Teflón de 20 ml de capacidad interna. Se añaden a continuación a esta solución 1,162 g de óxido de germanio (Aldrich). La mezcla se agita durante 15 min utilizando un agitador magnético. Se introducen entonces 3,714 ml (3,469 g) de TEOS (tetraetoxisilano, Fluka). La mezcla se agita a continuación durante 48 horas a temperatura ambiente, para evaporar el etanol formado por la hidrólisis del TEOS

y eliminar el exceso de agua. Después de la pesada y ajuste del contenido en agua requerido, la composición molar de la mezcla que se obtiene es: 0,6 SiO₂ : 0,4 GeO₂ : 0,25 decametonio : 20 H₂O.

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

- 5 Después de la filtración, el producto que se obtiene se lava varias veces con agua destilada. A continuación se seca a 70 °C durante 24 horas. La masa que se obtiene de producto seco es de alrededor de 0,44 g.

El producto sólido seco experimenta, en primer lugar, un calentamiento con barrido de nitrógeno a la temperatura de 200 °C durante 4 horas y a continuación una calcinación también en atmósfera de nitrógeno a 550 °C durante 8 horas. Tras estos primeros tratamientos, el sólido que se obtiene se calcina a 550 °C durante 8 horas con flujo de aire y a continuación 8 horas más con flujo de oxígeno.

10 El sólido que se obtiene se ha analizado mediante difracción de los rayos X y se ha identificado como que está formado por sólido cristalizado IM-17: el difractograma realizado sobre el sólido IM-17 calcinado se muestra en la figura 1.

Ejemplo 3: preparación de un sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la invención.

- 15 En este ejemplo se utiliza una solución acuosa con 0,63 mol/l de dihidróxido de decametonio (2,436 g de R-(OH)₂) en calidad de especie estructurante. Para la preparación de esta solución, se reproduce con exactitud el protocolo de intercambio descrito en el ejemplo 1 para la preparación de la solución acuosa con 0,67 mol/l de dihidróxido de decametonio, excepto por la masa inicial de dibromuro de decametonio comprometida, que es igual a 10,27 g, esto es 24,55 mmol.

20 Se vierten 13,216 ml de una solución acuosa con 0,63 mol/l de dihidróxido de decametonio (2,436 g de R-(OH)₂) en un recipiente de Teflón de 20 ml de capacidad interno. Se añaden a continuación a esta solución 0,105 g de dihidróxido de aluminio (de un 63 a un 67 % en masa de Al₂O₃, Fluka) y 1,395 de óxido de germanio (Aldrich). La mezcla se agita durante 1 hora utilizando un agitador magnético. Se introducen entonces alrededor de 0,053 g del producto de la síntesis descrita en el ejemplo 1 previamente triturado (esto es un 2 % de la masa de los óxidos SiO₂, GeO₂ y Al₂O₃) en calidad de gérmenes, a continuación la mezcla se agita durante 15 minutos. Se introducen entonces 1,201 g de Aerosil 200 (sílice amorfa, Degussa). La mezcla se agita a continuación durante 14 horas a temperatura ambiente, para evaporar el exceso de agua. Después de la pesada y ajuste del contenido en agua requerido, la composición molar de la mezcla que se obtiene es: 0,6 SiO₂ : 0,4 GeO₂ : 0,02 Al₂O₃ : 0,25 decametonio : 10 H₂O (+ un 2 % en masa con respecto a los óxidos de gérmenes).

- 30 La camisa de Teflón que contiene la mezcla de síntesis (pH ~ 14) se introduce a continuación en un autoclave, que se coloca en un estufa a 170 °C con una duración de 14 días sin agitación.

Después de la filtración, el producto que se obtiene se lava varias veces con agua destilada. A continuación se seca a 70 °C durante 24 horas. La masa que se obtiene de producto seco es de alrededor de 1,41 g.

35 El producto sólido seco experimenta, en primer lugar, un calentamiento con barrido de nitrógeno a la temperatura de 200 °C durante 4 horas y a continuación una calcinación también en atmósfera de nitrógeno a 550 °C durante 8 horas. Tras estos primeros tratamientos, el sólido que se obtiene se calcina a 550 °C durante 8 horas con flujo de aire y a continuación 8 horas más con flujo de oxígeno.

40 El sólido que se obtiene se ha analizado mediante difracción de los rayos X y se ha identificado como que está formado por sólido cristalizado IM-17: el difractograma realizado sobre el sólido IM-17 calcinado se muestra en la figura 1.

Ejemplo 4: preparación de un adsorbente que contiene el sólido cristalizado IM-17.

El sólido utilizado es el sólido calcinado del ejemplo 2.

45 Se pone en forma de extruidos mediante amasado con boehmita (Pural SB3, Sasol) en un mezclador con brazos en Z y extrusión de la pasta obtenida con una extrusora de pistón. Los extruidos se secan entonces a 120 °C durante 12 h con aire y se calcinan a 550 °C durante 2 horas con flujo de aire en un horno de mufla.

El adsorbente preparado de este modo se compone de un 80 % en peso de sólido zeolítico IM-17 y de un 20 % en peso de alúmina.

REIVINDICACIONES

1. Sólido cristalizado IM-17 que presenta en su forma calcinada un diagrama de difracción de los rayos X que incluye al menos las líneas inscritas en la siguiente tabla:

2 theta (°)	dhkl (Å)	I/I0	2 theta (°)	dhkl (Å)	I/I0
4,65	18,98	ff	19,61	4,52	ff
7,04	12,55	f	20,15	4,40	ff
7,94	11,12	FF	20,89	4,25	f
8,39	10,53	ff	21,07	4,21	ff
9,13	9,68	ff	21,15	4,20	ff
10,64	8,31	mf	21,34	4,16	ff
11,58	7,64	ff	22,53	3,94	f
12,11	7,31	ff	23,87	3,73	ff
13,65	6,48	ff	24,07	3,69	ff
13,80	6,41	ff	24,19	3,68	ff
14,04	6,30	ff	25,18	3,53	ff
16,01	5,53	ff	25,39	3,51	ff
16,15	5,48	ff	27,43	3,25	ff
16,42	5,39	ff	27,74	3,21	ff
16,63	5,33	ff	27,94	3,19	ff
17,48	5,07	ff	28,21	3,16	ff
18,06	4,91	ff	28,79	3,10	ff
18,21	4,87	ff	28,98	3,08	ff
18,42	4,81	ff	29,93	2,98	ff

5

donde FF = muy fuerte; m = medio; f = débil; F = fuerte; mf = medio débil; ff = muy débil, y que presenta una composición química expresada por la fórmula general siguiente: $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : wH_2O$ en la que R representa una especie orgánica formada por el catión decano-1,10-bis(trimetilamonio), X representa uno o varios elemento(s) tetravalente(s) diferente(s) del germanio y Z representa al menos un elemento trivalente, m, n, p, q y w representando respectivamente el número de moles de XO_2 , GeO_2 , Z_2O_3 , R y H_2O , y m está comprendido entre 0,75 y 0,95, n está comprendido entre 0,05 y 0,25, p está comprendido entre 0 y 0,1, q está comprendido entre 0 y 0,1, y w está comprendido entre 0 y 0,2.

10

2. Sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la reivindicación 1 en el que X es el silicio.

3. Sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que Z es el aluminio.

15

4. Sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la relación molar $\{(n + m) / p\}$ es superior o igual a 10, p está comprendido entre 0,005 y 0,01, q está comprendido entre 0 y 0,1, y w está comprendido entre 0 y 0,2.

20

5. Procedimiento de preparación de un sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 que consiste en proceder a la mezcla, en un medio acuoso, de al menos una fuente de al menos un óxido de germanio, de al menos una fuente de al menos un óxido XO_2 , eventualmente de al menos una fuente de al menos un óxido Z_2O_3 y de al menos una especie orgánica R formada por el catión decano-1,10-bis(trimetilamonio), y a continuación proceder al tratamiento hidrotermal de dicha mezcla hasta que este sólido cristalizado IM-17 se forme.

6. Procedimiento de preparación de un sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con la reivindicación 5 de tal modo que la composición molar de la mezcla reactiva es tal que:

5	$(\text{XO}_2 + \text{GeO}_2) / \text{Z}_2\text{O}_3$:	al menos 10,
	$\text{H}_2\text{O} / (\text{XO}_2 + \text{GeO}_2)$:	de 5 a 50,
	$\text{R} / (\text{XO}_2 + \text{GeO}_2)$:	de 0,1 a 1,
	$\text{XO}_2 / \text{GeO}_2$:	de 0,25 a 4.

7. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 5 o la reivindicación 6 de tal modo que se añaden unos gérmenes a la mezcla reactiva.

10 8. Uso como adsorbente del sólido cristalizado IM-17 de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 o preparado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7.

FIG.1

