(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 421 890**

(51) Int. CI.:

C01B 37/02 (2006.01)
C01B 39/48 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2008 E 08828013 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2170768**

(54) Título: **Sólido cristalizado IM-16 y su procedimiento de preparación**

(30) Prioridad:

20.07.2007 FR 0705315

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.09.2013

(73) Titular/es:

IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4 AVENUE DE BOIS-PRÉAU
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX, FR

(72) Inventor/es:

LORGOUILLOUX, YANNICK;
PAILLAUD, JEAN-LOUIS;
CAULLET, PHILIPPE;
PATARIN, JOËL y
BATS, NICOLAS

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

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-16 y su procedimiento de preparación

Campo técnico

La presente invención se relaciona con un nuevo sólido cristalizado, en adelante denominado IM-16, que presenta una nueva estructura cristalina, así como con el procedimiento de preparación de dicho sólido.

Técnica anterior

La búsqueda de nuevas cribas moleculares microporosas ha dado lugar, en el curso de los últimos años, a la síntesis de una gran variedad de esta clase de productos. Se ha desarrollado así una gran variedad de aluminosilicatos con estructura zeolítica especialmente caracterizados por su composición química, por el diámetro de los poros que contienen, por la forma y por geometría de su sistema microporoso.

Entre las zeolitas sintetizadas desde hace unos cuarenta años, un cierto número de sólidos han permitido realizar progresos significativos en los campos de la adsorción y de la catálisis. Entre éstas, se pueden citar la zeolita Y (EE.UU. 3.130.007) y la zeolita ZSM-5 (EE.UU. 3.702.886). El número de nuevas cribas moleculares, que recubren las zeolitas, sintetizadas cada año está en constante progresión. Para tener una descripción más completa de las diferentes cribas moleculares descubiertas, se puede hacer referencia útilmente a la obra siguiente: "Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, Fifth Revised Edition, 2001, Elsevier. Se puede citar la zeolita NU-87 (EE.UU.-5.178.748), la zeolita MCM-22 (EE.UU.-4.954.325) o también el galofosfato (cloverita) de tipo estructural CLO (EE.UU.-5.420.279), o también las zeolitas ITQ-12 (EE.UU.-6.471.939), ITQ-13 (EE.UU.-6.471.941), CIT-5 (EE.UU.-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).

Algunas de las zeolitas antes citadas fueron sintetizadas en medio de fluoruro, en el cual el agente movilizador no es el ion hidróxido habitual, sino el ion fluoruro, según un procedimiento inicialmente descrito por Flanigen *et al.* (EE.UU.-4.073.865) y luego desarrollado por J.-L. Guth *et al.* (Proc. Int. Zeol. Conf., Tokyo, 1986, p. 121). Los pH de los medios de síntesis están típicamente próximos 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 medio OH^- tradicional (J.M. Chézeau *et al.*, Zeolites, 1991, 11, 598). Otra ventaja decisiva ligada a la utilización de medios de reacción fluorados es permitir la obtención de nuevas topologías de esqueleto silícico con dobles anillos de cuatro tetraedros (D4R), como en el caso de las zeolitas ITQ-7, ITQ-12 e ITQ-13. Por otro lado, la utilización conjunta de fuentes de germanio y de silicio en los medios de síntesis puede también permitir la obtención de nuevos esqueletos de este tipo, es decir, que contengan 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. Corm *et al.*, Chem. Commun., 2001, 16, 1486, Chem. Commun., 2003, 9, 1050), o IM-12 (JL. Paillaud *et al.*, Science, 2004, 304, 990).

Descripción de la invención

La presente invención tiene por objeto un nuevo sólido cristalizado, llamado sólido cristalizado IM-16, que presenta una nueva estructura cristalina. Dicho sólido presenta una composición química expresada por la fórmula general siguiente: $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : sF : wH_2O$, donde R representa una o más especies orgánicas, X representa uno o más elementos tetravalentes diferentes del germanio, Z representa al menos un elemento trivalente y F es flúor, representando m, n, p, q, s y w, respectivamente, el número de moles de XO_2, GeO_2, Z_2O_3, R, F y H_2O, y m está comprendido entre 0,2 y 1, n está comprendido entre 0 y 0,8, 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 0,2.

El sólido cristalizado IM-16 según 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 IM-16 presenta una nueva estructura cristalina.

Este diagrama de difracción es obtenido por análisis radiocristalográfico por medio de un difractómetro utilizando el método clásico de los polvos con la radiación $K_{\alpha 1}$ del cobre (λ = 1,5406 Å). A partir de la posición de los picos de difracción representada por el ángulo 2θ, se calculan, por la relación de Bragg, las equidistancias reticulares d_{hkl} características de la muestra. Se calcula el error de medición $\Delta(d_{hkl})$ sobre d_{hkl} gracias a la relación de Bragg en función del error absoluto $\Delta(2\theta)$ encontrado en la medición de 2θ. Comúnmente, se admite un error absoluto $\Delta(2\theta)$ igual a $\pm$ 0,02°. Se mide la intensidad relativa I/I_0 correspondiente a cada valor de d_{hkl} según la altura del pico de difracción correspondiente. El diagrama de difracción de los rayos X del sólido cristalizado IM-16 según la invención lleva al menos las rayas en los valores de d_{hkl} dados en la tabla 1. En la columna de las d_{hkl}, se han indicado los

valores medios de las distancias interreticulares en Angstroms (Å). Cada uno de estos valores debe estar afectado por el error de medición $\Delta(d_{hkl})$ comprendido entre $\pm$ 0,2 Å y $\pm$ 0,003 Å. Se realizó el diagrama DRX que permitió establecer la tabla 1 a partir de un sólido cristalizado IM-16 en su forma bruta de síntesis.

Tabla 1: Valores medios de las d_{hkl} e intensidades relativas medidas en un diagrama de difracción de rayos X del sólido cristalizado IM-16

2 theta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 theta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
7,55	11,70	ff	24,45	3,64	ff
8,73	10,12	FF	24,68	3,60	ff
9,81	9,01	f	24,94	3,57	f
10,74	8,23	ff	25,25	3,52	f
11,59	7,63	ff	25,46	3,50	ff
13,15	6,73	ff	26,39	3,37	f
14,53	6,09	ff	26,96	3,31	ff
15,13	5,85	f	28,61	3,12	ff
15,30	5,79	ff	29,74	3,00	ff
15,75	5,62	ff	30,88	2,89	ff
15,92	5,56	ff	31,05	2,88	ff
17,51	5,06	ff	31,81	2,81	ff
17,64	5,02	ff	32,16	2,78	ff
19,70	4,50	ff	34,61	2,59	ff
20,12	4,41	ff	35,29	2,54	ff
23,32	3,81	f	35,49	2,53	ff
23,73	3,75	f	36,86	2,44	ff
24,08	3,69	mf			
donde FF = muy fuerte, m = medio, f = débil, F = fuerte, mf = medio débil, ff = muy débil.					

Se da la intensidad relativa I/I_0 con respecto a una escala de intensidad relativa donde se atribuye un valor de 100 a la raya 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.

El diagrama de difracción de los rayos X del sólido cristalizado IM-16 según la invención no lleva ninguna raya que tenga una intensidad relativa I/I_0 fuerte (F) y media (m).

El sólido cristalizado IM-16 según la invención presenta una nueva estructura cristalina de base o topología que se caracteriza por su diagrama de difracción X dado por la figura 1. La figura 1 fue establecida a partir de un sólido cristalizado IM-16 en su forma bruta de síntesis.

Dicho sólido IM-16 presenta una composición química definida por la fórmula general siguiente: $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : sF : wH_2O$ (I), donde R representa una o más especies orgánicas, X representa uno o más elementos tetravalentes diferentes del germanio, Z representa al menos un elemento trivalente y F es flúor. En la fórmula (I), 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 0,2 y 1, n está comprendido entre 0 y 0,8, 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 0,2. Ventajosamente, la razón X/Ge del esqueleto del sólido cristalizado IM-16 según la invención está comprendida entre 0,25 y ∞, preferentemente entre 0,5 y 1,5 y muy preferiblemente entre 0,7 y 1. El valor de n está preferiblemente comprendido entre 0,05 y 0,8. La razón {(n+m)/p} es superior o igual a 10 y es preferiblemente superior o igual a 20. El valor de p está comprendido entre 0 y 0,1, muy preferiblemente entre 0 y 0,05 y aún más preferiblemente entre 0,01 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. Según la invención, s está comprendido entre 0 y 0,2; preferiblemente, s está comprendido entre 0,01 y 0,2, y muy preferiblemente s está comprendido entre 0,02 y 0,1. El valor tomado por w está comprendido, según la invención, entre 0 y 0,2, preferentemente entre 0 y 0,1.

Según la invención, X es preferentemente seleccionado entre el silicio, el estaño y el titanio; muy preferiblemente, X es silicio; Z es preferiblemente seleccionado entre el aluminio, el boro, el hierro, el indio y el galio, y muy preferiblemente Z es aluminio. Preferiblemente, X es silicio: el sólido cristalizado IM-16 según la invención es entonces, cuando están presentes el óxido de germanio y el elemento Z, un metalogermanosilicato cristalizado que presenta un diagrama de difracción de los rayos X idéntico al descrito en la tabla 1, en particular cuando se encuentra en su forma bruta de síntesis. Aún más preferiblemente, X es silicio y Z es aluminio: el sólido cristalizado IM-16 según la invención es entonces un aluminogermanosilicato cristalizado que presenta un diagrama de difracción de los rayos X idéntico al descrito en la tabla 1, en particular cuando se encuentra en su forma bruta de

síntesis.

En caso de que el sólido cristalizado IM-16 según la invención se presente en su forma bruta de síntesis, es decir, directamente procedente de la síntesis y previamente a cualquier etapa de calcinación(es) y/o de intercambio(s) de iones bien conocida por el experto en la técnica, dicho sólido IM-16 lleva al menos una especie orgánica tal como se describe más adelante o sus productos de descomposición, o también sus precursores. En forma bruta de síntesis, la (o las) especie(s) orgánica(s) R presente(s) en la fórmula general que define el sólido IM-16 es (son) al menos en parte, y preferentemente en su totalidad, dicha(s) especie(s) orgánica(s). Según un modo preferido de la invención, R es el catión 1-etil-3-metilimidazolio. Dicha especie orgánica R, que desempeña el papel de estructurante, puede ser eliminada por las vías clásicas del estado de la técnica, como tratamientos térmicos y/o químicos.

El sólido cristalizado IM-16 según la invención es preferentemente un sólido zeolítico.

La invención se relaciona igualmente con un procedimiento de preparación del sólido cristalizado IM-16, en el cual se hace reaccionar una mezcla acuosa que lleva al menos una fuente de al menos un óxido XO_2, eventualmente al menos una fuente de al menos un óxido Z_2O_3, eventualmente al menos una fuente de al menos un óxido de germanio, al menos una especie orgánica R y al menos una fuente de iones fluoruro, presentando la mezcla preferiblemente la composición molar siguiente:

$(XO_2+GeO_2)/Z_2O_3$: al menos 5, preferentemente al menos 10,
$H_2O/(XO_2+GeO_2)$: de 1 a 50, preferentemente de 2 a 30,
$R/(XO_2+GeO_2)$: de 0,1 a 3, preferentemente de 0,25 a 1,
XO_2/GeO_2: de 0,5 a ∞, preferentemente de 1 a 10 y muy preferiblemente de 1,5 a 4,
$F/(XO_2+ GeO_2)$: de 0,1 a 2, preferentemente de 0,2 a 1,

donde X es uno o más elementos tetravalentes diferentes del germanio, preferentemente el silicio, y Z es uno o más elementos trivalentes seleccionados entre el grupo formado por los elementos siguientes: aluminio, hierro, boro, indio y galio, preferentemente el aluminio. Preferiblemente, dicha mezcla acuosa lleva al menos una fuente de un óxido de germanio.

Conforme al procedimiento según la invención, R es una especie orgánica que desempeña el papel de estructurante orgánico. Preferentemente, R es el compuesto nitrogenado 1-etil-3-metilimidazolio.

La fuente del elemento X puede ser cualquier compuesto que incluya 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 sílice puede ser cualquiera de las habitualmente utilizadas en la síntesis de las zeolitas, por ejemplo sílice sólida en polvo, ácido silícico, sílice coloidal o sílice disuelta o tetraetoxisilano (TEOS). Entre las sílices en polvo, se pueden utilizar las sílices precipitadas, especialmente las obtenidas por precipitación a partir de una solución de silicato de metal alcalino, tales como sílices Aerosil, sílices pirogenizadas, por ejemplo "CAB-O-SIL", y geles de sílice. Se pueden utilizar sílices coloidales que presenten diferentes tamaños de partícula, por ejemplo de diámetro equivalente medio comprendido entre 10 y 15 nm o entre 40 y 50 nm, tales como las comercializadas bajo la marca registrada "LUDOX".

La fuente de germanio puede ser cualquier compuesto que incluya 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 bajo las formas denominadas de cuarzo o de rutilo. También se pueden utilizar fuentes de germanio tales como el tetraetoxigermanio o el tetraisopropoxigermanio. La fuente de germanio es preferentemente un óxido de germanio amorfo GeO_2.

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

El flúor puede ser introducido en forma de sales de metales alcalinos o de amonio, como por ejemplo NaF, NH_4F o NH_4HF_2, o en forma de ácido fluorhídrico, o también en forma de compuestos hidrolizables que puedan liberar aniones fluoruro al agua, como el fluoruro de silicio SiF_4 o los fluorosilicatos de amonio $(NH_4)_2SiF_6$ o de sodio Na_2SiF_6.

Según un modo de realización preferido del procedimiento según la invención, se hace reaccionar a una mezcla acuosa que lleva sílice, eventualmente alúmina, un óxido de germanio, hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio y una

fuente de iones fluoruro.

El procedimiento según la invención consiste en preparar una mezcla de reacción acuosa llamada gel y que contiene al menos una fuente de al menos un óxido XO_2, eventualmente al menos una fuente de al menos un óxido GeO_2, eventualmente al menos una fuente de al menos un óxido Z_2O_3, al menos una fuente de iones fluoruro y al menos una especie orgánica R. Preferiblemente, dicha mezcla de reacción acuosa contiene al menos una fuente de al menos un óxido GeO_2. Las cantidades de dichos reactivos son ajustadas para conferir a este gel una composición que permita su cristalización en sólido cristalizado IM-16 de fórmula general $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : sF : wH_2O$, donde m, n, p, q, s y w responden a los criterios definidos anteriormente. Se somete luego el gel a un tratamiento hidrotérmico hasta que se forma el sólido cristalizado IM-16. Se pone ventajosamente el gel en condiciones hidrotérmicas bajo una presión de reacción autógena, eventualmente añadiendo gas, por ejemplo nitrógeno, a una temperatura comprendida entre 120°C y 200°C, preferentemente entre 140°C y 180°C, y aún más preferentemente a una temperatura que no pase de 175°C, hasta la formación de los cristales de sólido IM-16 según la invención. El tiempo necesario para obtener la cristalización varía generalmente entre 1 hora y varios meses en función de la composición de los reactivos del gel, de la agitación y de la temperatura de reacción. La reacción se efectúa bajo agitación o en ausencia de agitación.

Puede ser ventajoso añadir gérmenes a la mezcla de reacción con el fin de reducir el tiempo necesario para la formación de los cristales y/o el tiempo total de cristalización. Puede ser igualmente ventajoso utilizar gérmenes con el fin de favorecer la formación del sólido cristalizado IM-16 en detrimento de las impurezas. Tales gérmenes incluyen sólidos cristalizados, especialmente cristales de sólido IM-16. Los gérmenes cristalinos son generalmente añadidos en una proporción comprendida entre el 0,01 y el 10% de la masa de los óxidos (XO_2+GeO_2), siendo XO_2 preferentemente sílice, utilizada en la mezcla de reacción.

Al final de la reacción, se filtra y se lava la fase sólida; ésta está entonces lista para etapas ulteriores, tales como el secado, la deshidratación y la calcinación y/o el intercambio de iones. Para estas etapas, se pueden emplear todos los métodos convencionales conocidos por el experto en la técnica.

La presente invención se relaciona igualmente con la utilización de dicho sólido IM-16 como adsorbente. Preferentemente, dicho sólido IM-16 está desprovisto de la especie orgánica, preferentemente del catión 1-etil-3-metilimidazolio, cuando se utiliza como adsorbente. Cuando se utiliza como adsorbente, el sólido cristalizado IM-16 según la invención está generalmente disperso en una fase matricial inorgánica que contiene canales y cavidades que permiten el acceso del fluido que se ha de separar al sólido cristalizado. Estas matrices son preferiblemente óxidos minerales, por ejemplo sílices, alúminas, silicoalúminas o arcillas. La matriz representa, en general, entre un 2 y un 25% en masa del adsorbente así formado.

La invención es ilustrada por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1: preparación de un sólido IM-16 según la invención.

Se prepara primeramente una solución de hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio como sigue: se vierten 20 g de una solución acuosa al 50% en masa de bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio (Solvionic), o sea, 52,33 mmol, en un frasco de polipropileno de 500 ml (Nalgen). Se añaden a esta solución 52,33 g de resina Dowex SBR LC NG, forma OH (Supelco) y luego 100 ml de agua destilada. Se agita la mezcla durante 16 horas con ayuda de un agitador magnético. Se separa la solución de la resina por filtración. Se verifica entonces el rendimiento del intercambio aniónico comparando los resultados de una titulación acidobásica clásica con ayuda de una solución de ácido clorhídrico con los de una titulación por ^1H RMN en presencia de dioxano como referencia interna. Al no ser entonces la concentración de la solución en catión 1-etil-3-metilimidazolio más que de 0,36 mol.l^{-1}, se concentra la solución con ayuda de un liofilizador de mesa (Cryo Rivoire) hasta que el volumen de la solución sea de aproximadamente 20 ml. Se titula luego de nuevo la concentración de la solución con ayuda de las técnicas descritas anteriormente. La utilización de la RMN permite además verificar que el catión 1-etil-3-metilimidazolio no se ha degradado. La concentración final de hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio de la solución es de 2,41 mol.l^{-1}.

Se vierten 9,597 ml de una solución acuosa a razón de 2,41 mol/l de hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio (2,967 g de R-OH) en un recipiente de teflón de 20 ml de volumen interior. Se añaden luego a esta solución 1,937 g de óxido de germanio (Aldrich). Se agita la mezcla durante 15 minutos con ayuda de un agitador magnético. Se introducen entonces 6,193 ml (5,782 g) de TEOS (tetraetoxisilano, Fluka). Se agita después la mezcla durante 48 horas a temperatura ambiente con el fin de evaporar el etanol formado por la hidrólisis del TEOS y de eliminar el exceso de agua. Se añaden a continuación 1,024 ml (1,157 g) de solución acuosa de HF (ácido fluorhídrico al 40% en masa, Carlo Erba). Se agita entonces la mezcla durante 15 minutos. Después de pesar y de ajustar el contenido en agua requerido, la composición molar de la mezcla obtenida es: 0,6 SiO_2 : 0,4 GeO_2 : 0,5 1-etil-3-metilimidazolio : 0,5 HF : 8 H_2O. Se introduce luego la camisa de teflón que contiene la mezcla de síntesis (pH ~ 7,5) en un autoclave, que se pone en una estufa a 170°C durante un tiempo de 14 días en ausencia de agitación.

Tras filtración, se lava el producto obtenido varias veces con agua destilada. Se seca después a 70°C durante 24 horas. La masa de producto seco obtenida es de aproximadamente 0,81 g.

Se analizó el producto sólido seco por difracción de los rayos X y se identificó que estaba constituido por sólido IM-16.

Ejemplo 2: preparación de un sólido IM-16 según la invención

Se vierten 9,597 ml de una solución acuosa a razón de 2,41 mol/l de hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio (2,967 g de R-OH), preparada según el método descrito en el ejemplo 1, en un recipiente de teflón de 20 ml de volumen interior. Se añaden luego a esta solución 0,969 g de óxido de germanio (Aldrich). Se agita la mezcla durante 15 minutos con ayuda de un agitador magnético. Se introducen entonces 8,253 ml (7,709 g) de TEOS (tetraetoxisilano, Fluka). Se agita después la mezcla durante 48 horas a temperatura ambiente con el fin de evaporar el etanol formado por la hidrólisis del TEOS y de eliminar el exceso de agua. Se añaden a continuación 1,024 ml (1,157 g) de solución acuosa de HF (ácido fluorhídrico al 40% en masa, Carlo Erba). Se agita entonces la mezcla durante 15 minutos. Después de pesar y de ajustar el contenido en agua requerido, la composición molar de la mezcla obtenida es: 0,8 SiO_2 : 0,2 GeO_2 : 0,5 1-etil-3-metilimidazolio : 0,5 HF : 8 H_2O.

Se introduce entonces la camisa de teflón que contiene la mezcla de síntesis (pH ~ 8) en un autoclave, que se pone en una estufa a 170°C durante un tiempo de 14 días en ausencia de agitación.

Tras filtración, se lava el producto obtenido varias veces con agua destilada. Se seca a continuación a 70°C durante 24 horas. La masa de producto seco obtenida es de aproximadamente 0,88 g.

Se analizó el producto sólido seco por difracción de los rayos X y se identificó que estaba constituido por sólido IM-16.

Ejemplo 3: preparación de un sólido IM-16 según la invención

Se vierten 14,395 ml de una solución acuosa a razón de 2,41 mol/l de hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio (4,447 g de R-OH), preparada según el método descrito en el ejemplo 1, en un recipiente de teflón de 20 ml de volumen interior. Se añaden luego 0,0109 g de hidróxido de aluminio (de un 63 a un 67% en masa de Al_2O_3, Fluka) y 1,453 g de óxido de germanio (Aldrich) a esta solución. Se agita la mezcla durante 1 hora con ayuda de un agitador magnético. Se introducen entonces aproximadamente 0,055 g del producto de síntesis obtenido en el ejemplo 1 previamente triturado (o sea, un 2% de la masa de los óxidos SiO_2, GeO_2 y Al_2O_3) como gérmenes y se agita después la mezcla durante 15 minutos. Se introducen luego 4,643 ml (4,337 g) de TEOS (tetraetoxisilano, Fluka). Se agita a continuación la mezcla durante 48 horas a temperatura ambiente con el fin de evaporar el etanol formado por la hidrólisis del TEOS y de eliminar el exceso de agua. Se añaden luego 0,768 ml (0,868 g) de solución acuosa de HF (ácido fluorhídrico al 40% en masa, Carlo Erba) y se agita después la mezcla durante 15 minutos. Tras pesar y ajustar el contenido en agua requerido, la composición molar de la mezcla obtenida es: 0,6 SiO_2 : 0,4 GeO_2 : 0,02 Al_2O_3 : 1 1-etil-3-metilimidazolio : 0,5 HF : 8 H_2O (+ 2% en masa de gérmenes con respecto a SiO_2, GeO_2 y Al_2O_3).

Se introduce entonces la camisa de teflón que contiene la mezcla de síntesis (pH ~ 9) en un autoclave, que se pone en una estufa a 170°C durante un tiempo de 14 días en ausencia de agitación.

Tras filtración, se lava el producto obtenido varias veces con agua destilada. Se seca a continuación a 70°C durante 24 horas. La masa del producto seco obtenido es de aproximadamente 1,21 g.

Se analizó el producto sólido seco por difracción de los rayos X y se identificó que estaba constituido por sólido IM-16.

Ejemplo 4: preparación de un adsorbente que contiene el sólido cristalizado IM-16.

El sólido utilizado es el sólido bruto de síntesis del ejemplo 2 y que incluye la especie orgánica 1-etil-3-metilimidazolio. Este sólido sufre primeramente un calentamiento bajo barrido de nitrógeno a una temperatura de 200°C durante 4 horas y luego una calcinación siempre bajo atmósfera de nitrógeno a 550°C durante 8 horas. A continuación de estos primeros tratamientos, se calcina el sólido obtenido a 550°C durante 8 horas bajo flujo de aire y luego durante 8 horas más bajo flujo de oxígeno. Se da entonces forma al sólido obtenido de extrusionados por amasado con boehmita (Pural SB3, Sasol) en una amasadora de brazo en Z y extrusión de la pasta obtenida con un extrusor de pistón. Se secan luego los extrusionados a 120°C durante 12 h bajo aire y se calcinan a 550°C durante 2 horas bajo flujo de aire en un horno de mufla.

El adsorbente así preparado está compuesto por un 80% del sólido zeolítico IM-16 y por un 20% de alúmina.

REIVINDICACIONES

1. Sólido cristalizado IM-16 que presenta un diagrama de difracción de los rayos X que incluye al menos las rayas inscritas en la tabla siguiente:

2 theta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 theta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
7,55	11,70	ff	24,45	3,64	ff
8,73	10,12	FF	24,68	3,60	ff
9,81	9,01	f	24,94	3,57	f
10,74	8,23	ff	25,25	3,52	f
11,59	7,63	ff	25,46	3,50	ff
13,15	6,73	ff	26,39	3,37	f
14,53	6,09	ff	26,96	3,31	ff
15,13	5,85	f	28,61	3,12	ff
15,30	5,79	ff	29,74	3,00	ff
15,75	5,62	ff	30,88	2,89	ff
15,92	5,56	ff	31,05	2,88	ff
17,51	5,06	ff	31,81	2,81	ff
17,64	5,02	ff	32,16	2,78	ff
19,70	4,50	ff	34,61	2,59	ff
20,12	4,41	ff	35,29	2,54	ff
23,32	3,81	f	35,49	2,53	ff
23,73	3,75	f	36,86	2,44	ff
24,08	3,69	mf			

donde FF = muy fuerte, m = medio, f = débil, F = fuerte, mf = medio débil y ff = muy débil, y que presenta una composición química expresada por la fórmula general siguiente: $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : sF : wH_2O$, en la cual R representa una o más especies orgánicas, X representa uno o más elementos tetravalentes diferentes del germanio, Z representa al menos un elemento trivalente y F es el flúor, representando m, n, p, q, s y w, respectivamente, el número de moles de XO_2, GeO_2, Z_2O_3, R, F y H_2O, y m está comprendido entre 0,2 y 1, n está comprendido entre 0 y 0,8, 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 0,2.

2. Sólido cristalizado IM-16 según la reivindicación 1, donde X es el silicio.

3. Sólido cristalizado IM-16 según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde Z es aluminio.

4. Sólido cristalizado IM-16 según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde la razón {(n+m)/p} es superior o igual a 10, n está comprendido entre 0,05 y 0,8, 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 0,2.

5. Procedimiento de preparación de un sólido cristalizado IM-16 según una de las reivindicaciones 1 a 4, consistente en proceder a la mezcla, en medio acuoso, 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, eventualmente de al menos una fuente de al menos un óxido GeO_2, de al menos una fuente de iones fluoruro y de al menos una especie orgánica R constituida por el catión 1-etil-3-metilimidazolio, y en proceder luego al tratamiento hidrotérmico de dicha mezcla hasta que se forme dicho sólido cristalizado IM-16.

6. Procedimiento de preparación de un sólido cristalizado IM-16 según la reivindicación 5 tal que la composición molar de la mezcla de reacción es tal que:

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

7. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 5 a 6, tal que se añaden gérmenes a la mezcla de reacción.

8. Utilización del sólido cristalizado IM-16 según una de las reivindicaciones 1 a 4 o preparado según una de las reivindicaciones 5 a 7 como adsorbente.
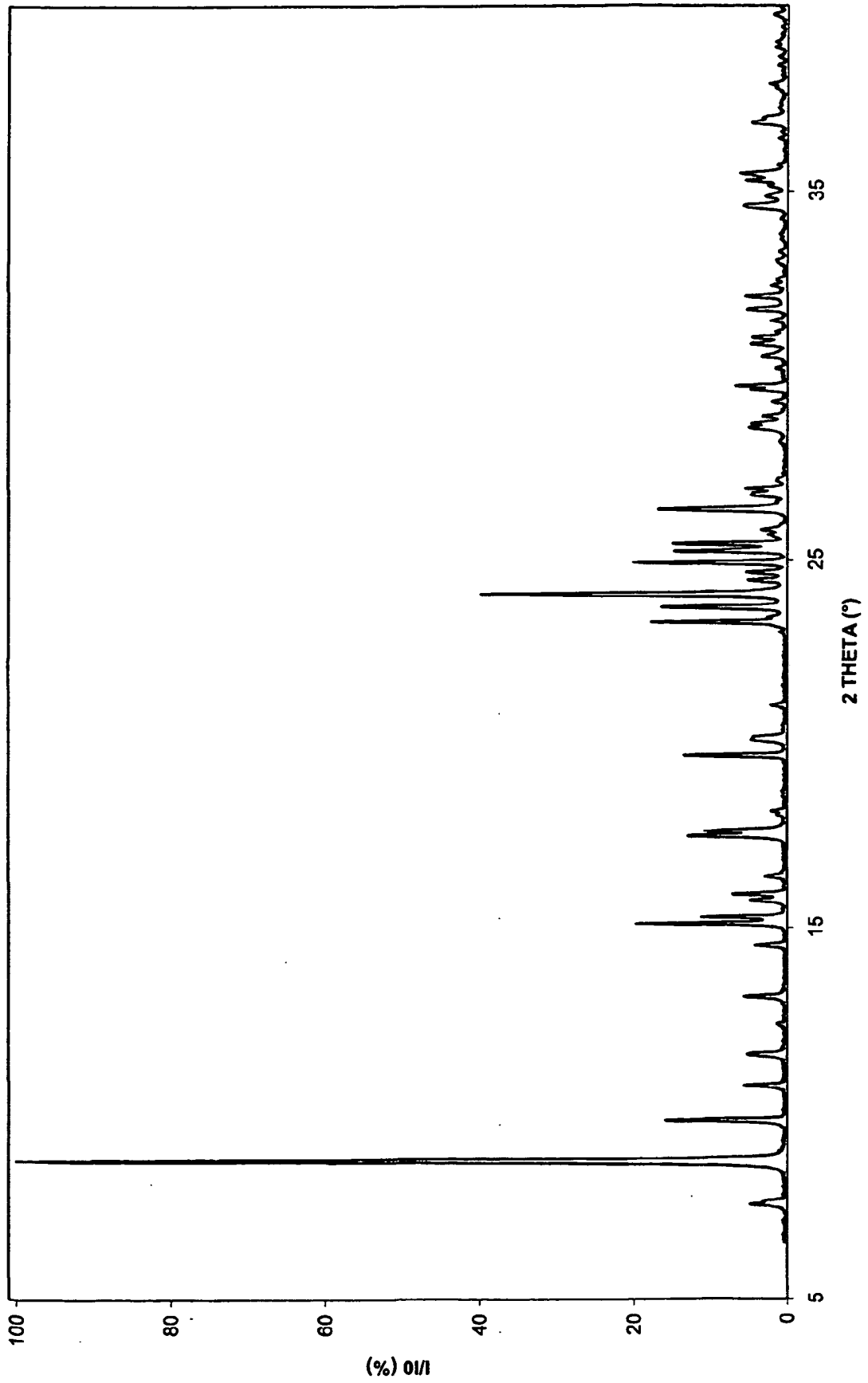
FIG.1