(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 430 404**

(21) Número de solicitud: 201230579

(51) Int. CI.:

C01B 39/48 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación:

18.04.2012

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

20.11.2013

Fecha de la concesión:

22.09.2014

(45) Fecha de publicación de la concesión:

29.09.2014

(73) Titular/es:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
Serrano nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES y
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA (50.0%)

(72) Inventor/es:

CORMA CANÓS, Avelino;
REY GARCÍA, Fernando;
HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ, Manuel y
JORDÁ MORET, José Luis

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

(54) Título: **Material ITQ-49, su procedimiento de obtención y su uso**

(57) Resumen:
En la presente invención, se presenta un material cristalino microporoso, su procedimiento de preparación y uso, que tiene una composición:
$x\ X_2O_3 : z\ ZO_2 : y\ YO_2$
en la que X es un elemento trivalente tal como Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de estos, donde (y+z)/x puede tomar valores entre 9 e infinito; Z corresponde a un elemento tetravalente seleccionado entre Si y Ge o mezclas de ellos; Y corresponde a un elemento tetravalente tal como Ti, Sn, Zr, V o mezclas de ellos, donde z/y puede tomar valores entre 10 e infinito.

ES 2 430 404 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Material ITQ-49, su procedimiento de obtención y su uso

Campo de la invención

Esta patente se refiere a un material zeolítico denominado ITQ-49 y a su método de preparación.

Estado de la técnica anterior a la invención

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que han encontrado importantes aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Estos materiales zeolíticos tienen estructuras bien definidas que forman canales y cavidades en su interior de tamaño y forma uniforme que permiten la adsorción de determinadas moléculas, mientras que impiden el paso al interior del cristal de otras moléculas de tamaño demasiado grande para difundir a través de los poros. Esta característica confiere a estos materiales propiedades de tamiz molecular. Estos tamices moleculares pueden incluir en la red, además de Si, otros elementos del grupo IIIA del sistema periódico, todos ellos tetraédricamente coordinados. La carga negativa generada por los elementos del grupo IIIA tetraédricamente coordinados en posiciones de red está compensada por la presencia en el cristal de cationes, como por ejemplo cationes alcalinos o alcalinotérreos. Estos cationes pueden ser intercambiados total o parcialmente por otro tipo de cationes mediante técnicas de intercambio iónico, pudiendo variar así las propiedades de un silicato dado seleccionando los cationes deseados.

Muchas zeolitas han sido sintetizadas en presencia de una molécula orgánica que actúa como agente director de estructura. Las moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de estructura (ADE) contienen generalmente nitrógeno en su composición, y pueden dar lugar a cationes orgánicos estables en el medio de reacción.

Desde un punto de vista de sus posibles aplicaciones, las zeolitas que contienen sistemas de canales con distintas aperturas de poro son especialmente deseables ya que aportan selectividades en los procesos catalíticos que no pueden obtenerse con materiales con canales con aperturas idénticas en todos ellos. Es por ello, que se ha desarrollado una importante actividad científica en este sentido.

Descripción de la invención

En la presente invención, se describe un material cristalino microporoso sintético denominado ITQ-49. La estructura de este material presenta una red microporosa constituida por canales con aperturas formadas por 7 y 8 tetraedros TO_4 que se cruzan entre sí dando lugar a cavidades no esféricas, a las que se accede a través de cuatro ventanas formadas por 7 tetraedros y otras dos de 8 tetraedros, con un estrechamiento formado por 10 tetraedros, siendo estas cavidades accesibles a moléculas de interés en catálisis, en procesos de adsorción o de separación. Además, presenta unidades estructurales de menor tamaño con forma de cubo, que no son accesibles dado que solo poseen ventanas formadas por cuatro tetraedros.

La estructura de la zeolita ITQ-49 puede describirse por su celda unidad, que es la unidad estructural más pequeña que contiene todos los elementos estructurales de este material y cuyas proyecciones a lo largo de los ejes cristalográficos se muestran en las figuras 1 a 3. La tabla 1 muestra la lista de posiciones atómicas de todos los átomos en coordinación tetraédrica en una celda unidad. Todos estos átomos están conectados entre sí a través de oxígenos puente que unen átomos tetraédricos contiguos dos a dos. En total, cada celda unidad contiene 92 átomos en coordinación tetraédrica, denominados T1, T2, T3, T4 hasta T92, distintos de oxígeno, que están localizados en las posiciones cristalográficas con coordenadas atómicas cartesianas *x*, *y* y *z* que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Coordenadas atómicas	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)
T1	4,6	2,2	3,0
T2	14,4	11,3	11,2
T3	15,0	16,1	3,0
T4	5,2	7,0	11,2
T5	4,6	16,1	13,6
T6	14,4	7,0	5,3
T7	15,0	2,2	13,6
T8	5,2	11,3	5,3
T9	15,0	16,1	13,6
T10	5,2	7,0	5,3

T11	4,6	2,2	13,6
T12	14,4	11,3	5,3
T13	15,0	2,2	3,0
T14	5,2	11,3	11,2
T15	4,6	16,1	3,0
T16	14,4	7,0	11,2
T17	3,2	7,0	3,0
T18	13,0	16,1	11,2
T19	16,4	11,4	3,0
T20	6,6	2,2	11,2
T21	3,2	11,4	13,6
T22	13,0	2,2	5,3
T23	16,4	7,0	13,6
T24	6,6	16,1	5,3
T25	16,4	11,4	13,6
T26	6,6	2,2	5,3
T27	3,2	7,0	13,6
T28	13,0	16,1	5,3
T29	16,4	7,0	3,0
T30	6,6	16,1	11,2
T31	3,2	11,4	3,0
T32	13,0	2,2	11,2
T33	0,0	2,6	1,5
T34	9,8	11,8	9,8
T35	0,0	15,7	1,5
T36	9,8	6,5	9,8
T37	0,0	15,7	15,0
T38	9,8	6,5	6,8
T39	0,0	2,6	15,0
T40	9,8	11,8	6,8
T41	2,7	4,3	1,6
T42	12,5	13,5	9,9
T43	16,9	14,0	1,6
T44	7,1	4,8	9,9
T45	2,7	14,0	14,9
T46	12,5	4,8	6,7
T47	16,9	4,3	14,9
T48	7,1	13,5	6,7
T49	16,9	14,0	14,9
T50	7,1	4,8	6,7
T51	2,7	4,3	14,9
T52	12,5	13,5	6,7
T53	16,9	4,3	1,6
T54	7,1	13,5	9,9
T55	2,7	14,0	1,6
T56	12,5	4,8	9,9
T57	1,6	9,2	4,3
T58	11,4	0,0	12,5
T59	18,0	9,2	4,3
T60	8,2	0,0	12,5
T61	1,6	9,2	12,3
T62	11,4	0,0	4,0
T63	18,0	9,2	12,3
T64	8,2	0,0	4,0
T65	4,9	0,0	6,7
T66	14,7	9,2	15,0
T67	14,7	0,0	6,7
T68	4,9	9,2	15,0
T69	4,9	0,0	9,8
T70	14,7	9,2	1,6
T71	14,7	0,0	9,8
T72	4,9	9,2	1,6

T73	2,9	0,0	4,4
T74	12,7	9,2	12,6
T75	16,7	0,0	4,4
T76	6,9	9,2	12,6
T77	2,9	0,0	12,2
T78	12,7	9,2	3,9
T79	16,7	0,0	12,2
T80	6,9	9,2	3,9
T81	3,5	9,2	6,7
T82	13,3	0,0	15,0
T83	16,1	9,2	6,7
T84	6,3	0,0	15,0
T85	3,5	9,2	9,8
T86	13,3	0,0	1,5
T87	16,1	9,2	9,8
T88	6,3	0,0	1,5
T89	0,0	0,0	3,4
T90	9,8	9,2	11,7
T91	0,0	0,0	13,1
T92	9,8	9,2	4,9

Cada uno de los átomos T de la Tabla 1 se encuentra rodeado por cuatro átomos de oxígeno como primeros vecinos y otros cuatro átomos T como segundos vecinos, de tal forma que los átomos T quedan conectados dos a dos a través de oxígenos puente formando enlaces T-O-T. La presencia de cationes o la diferente naturaleza de los átomos T pueden modificar los valores presentados en la Tabla 1, por lo que cada coordenada cristalográfica puede modificarse hasta 1 Å del valor dado en la Tabla 1.

La zeolita ITQ-49 tiene en su forma sin calcinar un diagrama de difracción de rayos X cuyos picos de difracción más importantes vienen dados en la tabla 2, y en la tabla 3 para su forma calcinada.

Tabla 2

$2\theta^a$	Intensidad Relativa
7,0	d
9,0	mf
9,7	m
10,7	m
11,5	md
11,9	md
12,6	md
13,2	d
14,0	d
14,4	mf
15,2	md
15,5	md
16,7	d
17,1	d
17,5	m
18,0	md
18,7	md
19,4	md
19,9	md
20,6	md
21,1	md
21,5	md
22,2	md
22,7	md
23,2	d
23,7	md
24,0	m
24,8	d

25,4	md
25,7	md
26,0	md
26,7	md
27,3	md
27,9	md
28,4	md
28,8	md
29,1	md
30,0	md

[a] (± 0.5)

Tabla 3

$2\theta^{a}$	Intensidad Relativa
7,0	mf
7,2	md
9,0	f
9,6	m
10,7	d
11,5	md
11,9	d
12,6	md
13,2	md
14,0	md
14,4	d
15,2	md
15,5	md
16,8	md
17,0	md
17,5	d
18,0	md
18,6	md
19,4	md
19,5	md
19,9	md
20,5	md
21,1	md
21,5	md
22,2	md
22,5	md
23,3	md
23,6	md
24,0	d
24,7	md
25,3	md
25,7	md
25,9	md
26,5	md
27,4	md
27,9	md
28,2	md
28,4	md
28,8	md
29,1	md
29,4	md
29,9	md

[a] (± 0.5)

Estos difractogramas de Rayos X se obtuvieron con un difractómetro Panalytical X'Pert Pro equipado con una rendija de divergencia fija utilizando la radiación K_{α} del cobre. La intensidad relativa de las líneas se calcula como

el porcentaje respecto del pico más intenso, y se considera muy fuerte (mf)= 80-100, fuerte (f)=60-80, media (m)= 40-60, débil (d)=20-40, y muy débil (md)= 0-20.
Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción listados para estas muestras como líneas sencillas o únicas, pueden estar formados por múltiples solapamientos o superposición de reflexiones que, en ciertas condiciones, tales como diferencias en la composición química, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Generalmente, los cambios en la composición química pueden originar variaciones en los parámetros de la celda unidad y/o cambios en la simetría del cristal, sin que se produzca un cambio en la estructura. Estas modificaciones, que incluyen también cambios en intensidades relativas pueden deberse también a diferencias en el tipo y cantidad de cationes de compensación, composición de red, tamaño de cristal y forma de los mismos, orientación preferente o al tipo de tratamientos térmicos o hidrotérmicos sufridos.

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso denominado ITQ-49, que puede poseer una composición química:

$$x\ X_2O_3 : y\ YO_2 : z\ ZO_2$$

donde:

- X es un elemento trivalente seleccionado entre Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de estos;
- Y es un elemento tetravalente seleccionado entre Ti, Sn, Zr, V o mezclas de ellos, preferentemente entre Ti, Sn, Zr, o mezclas de los mismos;
- Z es un elemento tetravalente seleccionado entre Si, Ge o mezclas de ellos, preferentemente Si;
- el valor de (y+z)/x está comprendido entre 9 e infinito, preferentemente entre 20 e infinito;
- el valor de z/y está comprendido entre 10 e infinito, preferentemente entre 15 e infinito.

De los valores dados se deduce claramente que el material cristalino ITQ-49 se puede obtener en ausencia de elementos trivalentes añadidos.

Según una realización particular de la presente invención, el valor de x puede ser igual a cero por lo que puede poseer una composición química:

$$y\ YO_2 : z\ ZO_2$$

Según otra realización particular, el valor de y es igual a cero por lo que puede poseer una composición química:

$$x\ X_2O_3 : z\ ZO_2$$

donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito, y más preferentemente entre 20 e infinito.

Según una realización preferente, el material de la presente invención, ITQ-49, posee una composición química:

$$t\ P_2O_5 : x\ X_2O_3 : y\ YO_2 : z\ ZO_2$$

donde:

- X es un elemento trivalente seleccionado entre Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de estos;
- Y es un elemento tetravalente seleccionado entre Ti, Sn, Zr, V o mezclas de ellos, preferentemente entre Ti, Sn, Zr, o mezclas de los mismos;
- Z es un elemento tetravalente seleccionado entre Si, Ge o mezclas de ellos, preferentemente Si;
- P se refiere a fósforo proveniente del agente director de estructura;
- el valor de (y+z)/x está comprendido entre 9 e infinito, preferentemente entre 20 e infinito;
- el valor de z/y está comprendido entre 10 e infinito, preferentemente entre 15 e infinito.
- el valor de t/(x+y+z) puede estar comprendido entre 1 y 0.

De los valores dados se deduce claramente que el material cristalino ITQ-49 se puede sintetizar en ausencia de elementos trivalentes añadidos. El difractograma de Rayos X de la zeolita en su forma calcinada presenta los picos de difracción que se listan en la Tabla 3.

Según una realización particular, x puede ser 0 y el material ITQ-49 puede poseer una composición química:

$$t\ P_2O_5 : y\ YO_2 : z\ ZO_2$$

donde:

- t/(y+z) puede estar comprendido entre 1 y 0.

Según otra realización particular, y puede ser 0 y el material ITQ-49 puede poseer una composición química:

$$t\ P_2O_5 : x\ X_2O_3 : z\ ZO_2$$

donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito, preferentemente entre 20 e infinito.
- t/(x+z) puede estar comprendido entre 1 y 0.

El material cristalino calcinado ITQ-49 puede ser sometido a uno o varios procesos de extracción química o lavado en medio acuoso, alcohólico, orgánico o mezcla de ellos para eliminar los residuos inorgánicos P_2O_5 provenientes de la eliminación del agente director de estructura. Este tratamiento de extracción o lavado puede ser realizado en medio ácido, neutro o alcalino.

Según otra realización preferente, el material de la presente invención, ITQ-49, posee una composición química:

$$n\ R : x\ X_2O_3 : z\ ZO_2 : y\ YO_2$$

donde:

- X es un elemento trivalente seleccionado entre Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de estos;
- Y es un elemento tetravalente seleccionado entre Ti, Sn, Zr, V o mezclas de ellos, preferentemente entre Ti, Sn, Zr, o mezclas de los mismos;
- Z es un elemento tetravalente seleccionado entre Si, Ge o mezclas de ellos, preferentemente Si;
- el valor de (y+z)/x está comprendido entre 9 e infinito, preferentemente entre 20 e infinito;
- el valor de z/y está comprendido entre 10 e infinito, preferentemente entre 15 e infinito.
- R es un agente director de estructura, preferentemente dicho R contiene P, más preferentemente R es una sal de un catión alquilfosfonio, y más preferentemente está seleccionado entre hidróxido de 1,4-butanodiil-bis(tritertbutil fosfonio) o una de sus sales;
- el valor de n/(x+y+z) está comprendido entre 1 y 0,001.

De los valores dados se deduce claramente que el material cristalino ITQ-49 se puede sintetizar en ausencia de elementos trivalentes añadidos. La relación n/z puede estar comprendida entre 1 y 0.001 en el material ITQ-49 según se sintetiza. El difractograma de rayos X de la zeolita en su forma sintetizada presenta los picos de difracción que se listan en la Tabla 2.

Según una realización particular, x puede ser 0 y el material ITQ-49 puede poseer una composición química:

$$n\ R : y\ YO_2 : z\ ZO_2$$

donde:

- el valor de n/(y+z) está comprendido entre 1 y 0,001.

Según otra realización particular, y puede ser 0 y el material ITQ-49 puedeposeer una composición química

$$n\ R : x\ X_2O_3 : z\ ZO_2$$

donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito, preferentemente entre 20 e infinito.
- el valor de n/(x+z) está comprendido entre 1 y 0,001.

El material cristalino ITQ-49 calcinado y/o calcinado y lavado pueden ser sometidos a uno o varios procesos post-síntesis de incorporación o intercambio de elementos trivalentes empleando disoluciones que contengan elementos trivalentes X que pueden estar seleccionados entre Al, Ga, B, Cr, Fe, In y mezclas de los mismos en medio acuoso, alcohólico, orgánico o mezcla de ellos. En este proceso se pueden eliminar los residuos inorgánicos P_2O_5 provenientes de la eliminación del agente director de estructura y/o incorporar los elementos trivalentes de las disoluciones. Este tratamiento de incorporación de metales trivalentes y/o lavado puede ser realizado en medio ácido, neutro o alcalino. El material cristalino con metales trivalentes incorporados mediante tratamientos post-síntesis tiene una composición molar en su estado anhidro que viene dado por la ecuación:

$$x\ X_2O_3 : y\ YO_2 : z\ ZO_2$$

en la que X es un elemento trivalente tal como Al, B, Fe, In, Ga, Cr o mezclas de estos, Y es un elemento tetravalente tal como Ti, Sn, Zr, V o mezclas de ellos, y Z corresponde a un elemento seleccionado entre Si o Ge, o mezclas de ellos. El valor de (y+z)/x es al menos 9, y puede estar comprendido entre 20 e infinito y el valor z/y es de al menos 10. De los valores dados se deduce claramente que el material cristalino ITQ-49 se puede sintetizar en ausencia de elementos trivalentes añadidos. El difractograma de Rayos X de la zeolita tras el tratamiento post-síntesis para incorporar elementos trivalentes en su estructura presenta los picos de difracción característicos del material ITQ-49

El componente orgánico presente en el material ITQ-49 según se sintetiza se puede eliminar, por ejemplo por extracción y/o por tratamiento térmico calentando a temperatura por encima de 200º C durante un periodo de tiempo que puede estar comprendido entre 2 minutos y 25 horas.

Los cationes de compensación en el material en su forma sin calcinar, o después de un tratamiento térmico, pueden intercambiarse, en el caso de estar presentes, por otros cationes tales como iones metálicos, H^+ y precursores de H^+ como por ejemplo NH^+_4. Entre los cationes que pueden introducirse por intercambio iónico se prefieren aquellos que pueden tener un papel positivo en la actividad del material como catalizador, y más específicamente se prefieren cationes tales como H^+, cationes de tierras raras, y metales del grupo VIII, así como del grupo IIA, IIIA, IVA, Va, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB de la tabla periódica de los elementos.

Asimismo, es posible introducir cationes en la red de la zeolita ITQ-49 mediante tratamientos post-síntesis. Estos tratamientos consisten en suspender la muestra de ITQ-49 calcinada o calcinada y lavada en una disolución acuosa, alcohólica, orgánica o mezclas de ambos que contiene el elemento trivalente que se desea incorporar a temperatura entre 0 y 200ºC durante periodos comprendidos entre 1 hora y 15 días.

Con el fin de preparar catalizadores, el material cristalino de la presente invención puede combinarse íntimamente con componentes hidrogenantes-deshidrogenantes como platino, paladio, níquel, renio, cobalto, tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, manganeso, hierro y combinaciones de los mismos. La introducción de estos elementos se puede llevar a cabo en la etapa de cristalización, por intercambio (si ha lugar), y/o por impregnación o por mezcla física. Estos elementos pueden ser introducidos en su forma catiónica y/o a partir de sales u otros compuestos que por descomposición generen el componente metálico u óxido en su forma catalítica adecuada.

Además, la presente invención se refiere al procedimiento de obtención del material ITQ-49 descrito anteriormente.

Según la presente invención, el procedimiento de preparación del material ITQ-49 puede comprender al menos un primer paso de preparación de una mezcla que contiene H_2O, una fuente de iones fluoruro, un óxido u otra fuente del material tetravalente Z y un agente director de estructura (R), una fuente del elemento trivalente X, un óxido u otra fuente del material tetravalente Y, donde la mezcla de síntesis tiene una composición molar de óxidos en los siguientes rangos:

$(YO_2+ZO_2)/X_2O_3$	mayor de 2, preferentemente mayor de 5.
$H_2O/(YO_2+ZO_2)$	1-50, preferentemente 2-30.
$R/(YO_2 + ZO_2)$	0.05-3.0, preferentemente entre 0.05-1.
$F^-/(YO_2 + ZO_2)$	0.01-3.0, preferentemente entre 0.05-1.
ZO_2/YO_2	mayor de 5, preferentemente entre 8-25.
SiO_2/GeO_2	mayor de 1, preferentemente mayor de 5.

Un segundo paso en el que se puede mantener la mezcla a una temperatura entre 80 y 200ºC hasta que se formen los cristales del material y un paso posterior de recuperación del material cristalino.

Según una realización preferente de la presente invención, Z es una mezcla de Si y Ge.

Según otra realización preferente, el agente director de estructura R puede ser un compuesto que contiene P, más preferentemente R es una sal de un catión alquilfosfonio, y más preferentemente está seleccionado entre hidróxido de 1,4-butanodiil-bis(tritertbutil fosfonio) o una de sus sales.

Este material se puede preparar según una realización particular, a partir de una mezcla de reacción que contiene H_2O, una fuente de aniones fluoruro, opcionalmente un óxido o una fuente del elemento trivalente X, como por ejemplo Al y/o B, un óxido o una fuente del elemento o elementos tetravalentes Y, como por ejemplo Si, una fuente de Ge, como por ejemplo GeO_2 y un agente orgánico director de estructura (R) generalmente un catión orgánico, que puede contener átomos distintos de C, H y N en su composición. Pueden utilizarse como agentes directores de estructura compuestos del tipo alquilfosfonio, y más preferentemente es el hidróxido de 1,4-butanodiil-bis(tritertbutil fosfonio) o una de sus sales.

La composición de la mezcla de reacción tiene la siguiente composición en términos de relaciones molares de óxidos:

Reactivos	Útil	Preferido
$(YO_2+ZO_2)/X_2O_3$	mayor de 2	mayor de 5
$H_2O/(YO_2+ZO_2)$	1-50	2-30
$R/(YO_2 + ZO_2)$	0.05-3.0	0.05-1.0
$F^-/(YO_2 + ZO_2)$	0.01-3.0	0.05-1.0
ZO_2/YO_2	mayor de 5	8-25
SiO_2/GeO_2	mayor de 1	mayor de 5

La cristalización del material se puede llevar a cabo en agitación, en autoclaves a temperatura comprendida entre 80 y 200°C, a tiempos suficientes para conseguir la cristalización, por ejemplo entre 12 horas y 30 días.

Al finalizar la etapa de cristalización, se separan los cristales del material de las aguas madres, y se recuperan. Debe tenerse en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de distintas fuentes, y dependiendo de estos pueden variar tiempos y condiciones de cristalización. Con el fin de facilitar la síntesis, se pueden añadir cristales del mismo material o de este material calcinado como semillas, en cantidades de hasta 15% en peso respecto del total de óxidos, a la mezcla de síntesis. Estas pueden ser adicionadas previamente o durante la cristalización.

Según una realización particular, el procedimiento de preparación del material ITQ-49 puede comprender un paso de calcinación del material cristalino obtenido, calcinación que se puede llevar a cabo a vacío, en aire, nitrógeno, hidrógeno, argón, helio o cualquier otro gas y a una temperatura superior a 200ºC e inferior a 1200ºC, preferentemente entre 200 y 1000ºC durante un tiempo que puede ser entre 2 minutos y 25 horas. El material ITQ-49 tras la calcinación, posee un sistema de poros libre de materia orgánica, cuyo difractograma de Rayos X presenta los picos que se listan en la Tabla 2. Durante esta calcinación pueden quedar en el interior de los canales o sobre la superficie del material residuos inorgánicos provenientes del agente director de estructura. Estos residuos pueden ser eliminados mediante un tratamiento posterior de lavado con agua, cualquier alcohol con menos de seis carbonos o mezclas de ellos, así como por disoluciones acuosas o alcohólicas de sales inorgánicas.

Según una realización particular, dicho proceso o procesos de lavado puede comprender al menos la siguiente etapa:

a) suspensión del material en una disolución de un compuesto seleccionado entre un ácido, una base, una sal amónica, una sal sódica, de cualquier metal alcalino, cualquier metal alcalino-terreo o mezclas de ellos. De manera preferente dicha disolución es una disolución acuosa, alcohólica, orgánica o mezcla de ambas.

El proceso de lavado se lleva a cabo a una temperatura preferentemente comprendida entre 0ºC y 200ºC. El diagrama de difracción del material resultante presenta los picos de difracción característicos de este material ITQ-49.

Además, el material ITQ-49 calcinado o el material ITQ-49 calcinado y lavado puede ser sometido a uno o más tratamientos post-síntesis. Dichos tratamientos pueden consistir de manera preferente en tratar la ITQ-49 con disoluciones acuosas, alcohólicas, orgánicas o mezclas de ellas que contenga elementos trivalentes X, seleccionados preferentemente entre Al, Ga, B, Cr, Fe In, y mezclas de ellos con el fin de incorporarlos a la red zeolítica. Este tratamiento post-síntesis se puede realizar a pHs alcalinos, ácidos o neutros a temperaturas comprendidas preferentemente entre 0 y 200ºC durante un tiempo preferido entre 1 hora a 15 días. El material resultante presenta los picos de difracción característicos de este material ITQ-49.

Posteriormente se puede recuperar del sólido lavado mediante filtración, centrifugación o cualquier técnica de separación de sólidos de líquidos y puede ser posteriormente activado mediante calcinación a temperaturas superiores a 200ºC.

Según una realización particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material que posee, además un tratamiento post-síntesis comprende al menos:

a) suspender el material en una disolución que contiene al menos un elemento trivalente X seleccionado entre Al, Ga, B, Cr, Fe, In o mezclas de ellos;
b) recuperación del sólido mediante filtración, centrifugación o cualquier técnica de separación de sólidos de líquidos;
c) activación del material mediante calcinación a temperaturas superiores a 200ºC.

De manera preferente, la disolución está seleccionada entre una disolución acuosa, alcohólica, orgánica o mezcla de ambas. Además, dicho tratamiento post-síntesis se lleva a cabo a una temperatura preferente entre 0 y 200ºC.

El material ITQ-49 puede ser empleado como catalizador en procesos de conversión de hidrocarburos, alcoholes a otros de mayor valor añadido, en la eliminación de compuestos nitrogenados de corrientes gaseosas o líquidas así como en procesos de separación.

Según una realización particular, el material ITQ-49 puede ser empleado como catalizador en procesos de conversión de hidrocarburos, en procesos de desparafinado de hidrocarburos, en procesos de conversión de alcoholes, en procesos de conversión de alcoholes con menos de cuatro carbonos en olefinas, en procesos de eliminación de contaminantes nitrogenados en corrientes gaseosas o líquidas, en procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno de corrientes gaseosas, en procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno de corrientes gaseosas en presencia de gases reductores, en procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno de corrientes

gaseosas en presencia de amoníaco como reductor, en procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno de corrientes gaseosas en presencia de hidrocarburos como reductores y combinaciones de los mismos.

Según otra realización particular, el material ITQ-49 puede ser utilizado como adsorbente. De manera preferente, puede ser utilizado como adsorbente selectivo en procesos de separación de CO_2 y metano, en procesos de separación de propano y propeno, en procesos de separación de olefinas lineales de la fracción C4 y combinaciones de los mismos.

Descripción de las figuras

Figura 1.- Vista de la estructura de la zeolita ITQ-49 a lo largo del eje a (oxígenos omitidos para mayor claridad.

Figura 2.- Vista de la estructura de la zeolita ITQ-49 a lo largo del eje b (oxígenos omitidos para mayor claridad).

Figura 3.- Vista de la estructura de la zeolita ITQ-49 a lo largo del eje c (oxígenos omitidos para mayor claridad).

Figura 4.- Afinamiento de Rietveld del diagrama de difracción de rayos X de una muestra de ITQ-49 calcinada a 923K, medido usando la radiación K alfa del cobre. Los puntos muestran el diagrama experimental. La línea a lo largo de los mismos muestra el diagrama calculado para la estructura propuesta. La diferencia entre ambos se muestra debajo. Las líneas verticales bajo los diagramas señalan las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Ejemplos

***Ejemplo 1- Preparación del hidróxido de* 1,4-butanodiilbis(tri-tertbutilfosfonio).**

20.2 g de tri-tertbutilfosfina se disuelven en 250 mL de acetonitrilo. A esta disolución se le adiciona lentamente una disolución de 61.5 g de 1,4-diiodobutano en 150 mL de acetonitrilo. La mezcla se mantiene en agitación a 90ºC durante 12 horas, y a continuación se enfría hasta temperatura ambiente.

La mezcla resultante se filtra, el sólido obtenido se lava con acetonitrilo y con éter dietílico, y se seca a vacío. Este sólido, tras disolverlo en metanol, se convierte en el hidróxido correspondiente empleando una resina de intercambio aniónico, en agitación, durante 12 horas.

Ejemplo 2- Preparación de la zeolita ITQ-49

A 28.69 g de una disolución acuosa (0.7 M) de hidróxido de 1,4-butanodiil-bis(tritertbutil fosfonio), se le añaden 1,9 g GeO_2 y 13 g de tetraetilortosilicato. La mezcla se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente hasta la total evaporación del etanol formado durante la hidrólisis del tetraetilortosilicato. Posteriormente se añaden 1.67 g de HF (48%) y la suficiente cantidad de agua para alcanzar la relación H_2O/Si de 7.

El gel obtenido se homogeniza y se trasvasa a autoclaves de acero recubiertos de teflón y se introducen en una estufa con agitación a 125ºC durante 16 días.

Transcurrido el tiempo de síntesis, el sólido obtenido se lava con agua destilada a 85ºC, se centrifuga para separar el sólido y se seca a 100 ºC durante 12 horas.

El sólido resultante presenta un diagrama de difracción de Rayos X que contiene los picos característicos del material ITQ-49.

Ejemplo 3- Preparación de la zeolita ITQ-49 en su forma calcinada.

Un sólido preparado tal y como se describe en el ejemplo 2 se introduce en un horno de mufla y se calcina en aire a 700ºC durante 5 horas para descomponer la materia orgánica retenida en su interior.

El sólido resultante presenta un diagrama de difracción de Rayos X que contiene los picos característicos del material ITQ-49 calcinado.

Ejemplo 4- Preparación de la zeolita ITQ-49

A 28.69 g de una disolución acuosa (0.7 M) de hidróxido de 1,4-butanodiil-bis(tritertbutil fosfonio), se le añaden 1,4 g GeO_2 y 14 g de tetraetilortosilicato. La mezcla se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente hasta la total evaporación del etanol formado durante la hidrólisis del tetraetilortosilicato. Posteriormente se añaden 1.67 g de HF (48%) y la suficiente cantidad de agua para alcanzar la relación H_2O/Si de 7.

El gel obtenido se homogeniza y se trasvasa a autoclaves de acero recubiertos de teflón y se introducen en una estufa con agitación a 125ºC durante 18 días.

Transcurrido el tiempo de síntesis, el sólido obtenido se lava con agua destilada a 85ºC, se centrifuga para separar el sólido y se seca a 100 ºC durante 12 horas.

El sólido resultante presenta un diagrama de difracción de Rayos X que contiene los picos característicos del material ITQ-49.

Ejemplo 5- Refinamiento de la estructura de ITQ-49 según el método de Rietveld.

La estructura de una muestra de la zeolita ITQ-49 puede ser satisfactoriamente refinada empleando el método de Rietveld aplicado a un diagrama de difracción de Rayos X obtenido de una muestra preparada según se describe en el ejemplo 3. El ajuste entre el diagrama experimental y el simulado se muestra en la Figura 4. El grupo espacial, los parámetros del refinamiento y las posiciones atómicas de la zeolita ITQ-49 se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Grupo espacial:

I m m m

Parámetros de celda unidad:

a= 19.6007(8) angstroms
b= 18.3274(7) angstroms
c= 16.5335(6) angstroms
alpha=beta=gamma=90º

Posiciones atómicas:

Posición	x	y	z	Ocupación
Si1	0.2357(3)	0.1189(3)	0.1786(4)	0.78(1)
Ge1	0.2357(3)	0.1189(3)	0.1786(4)	0.22(1)
Si2	0.1640(3)	0.3802(4)	0.1797(4)	0.77(1)
Ge2	0.1640(3)	0.3802(4)	0.1797(4)	0.23(1)
Si3	0	0.1436(4)	0.0908(5)	0.89(1)
Ge3	0	0.1436(4)	0.0908(5)	0.11(1)
Si4	0.1389(4)	0.2365(4)	0.0960(4)	0.91(1)
Ge4	0.1389(4)	0.2365(4)	0.0960(4)	0.09(1)
Si5	0.0812(4)	½	0.2575(5)	0.83(1)
Ge5	0.0812(4)	½	0.2575(5)	0.17(1)
Si6	0.2487(4)	0	0.4062(4)	0.66(1)
Ge6	0.2487(4)	0	0.4062(4)	0.34(1)
Si7	0.1481(4)	0	0.2636(4)	0.78(1)
Ge7	0.1481(4)	0	0.2636(4)	0.22(1)
Si8	0.1806(4)	½	0.4067(4)	0.90(1)
Ge8	0.1806(4)	½	0.4067(4)	0.10(1)
Si9	0	0	0.2061(6)	0.92(1)
Ge9	0	0	0.2061(6)	0.08(1)
O1	0.2854(10)	0.1493(7)	0.2501(10)	1.0
O2	0.1695(7)	0.0724(7)	0.2126(11)	1.0
O3	0.2005(7)	0.1898(7)	0.1354(11)	1.0
O4	0.2665(7)	0.0671(6)	0.1070(8)	1.0
O5	0.0965(6)	0.4320(7)	0.1950(9)	1.0
O6	0.2144(8)	0.4210(6)	0.1153(9)	1.0
O7	0.1245(8)	0.3199(6)	0.1240(10)	1.0
O8	0	0.1096(11)	0	1.0
O9	0.0698(6)	0.1891(8)	0.1079(11)	1.0
O10	0	0.0663(7)	0.1392(10)	1.0
O11	0.1468(13)	0.2247(13)	0	1.0
O12	0.1151(8)	½	0.3473(8)	1.0
O13	0	½	0.268(2)	1.0
O14	0.1749(7)	0	0.3581(7)	1.0
O15	0.2169(11)	0	½	1.0
O16	0.0655(4)	0	0.2650(10)	1.0
O17	0.1596(14)	½	½	1.0

REIVINDICACIONES

1.- Un material cristalino microporoso, caracterizado porque posee una composición química:

$$x\ X_2O_3 : y\ YO_2 : z\ ZO_2$$

donde:

- X es un elemento trivalente seleccionado entre Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de estos;
- Y es un elemento tetravalente seleccionado entre Ti, Sn, Zr, V o mezclas de ellos;
- Z es un elemento tetravalente seleccionado entre Si, Ge o mezclas de ellos;
- el valor de (y+z)/x está comprendido entre 9 e infinito;
- el valor de z/y está comprendido entre 10 e infinito;

y porque tiene un patrón de difracción rayos X representado en la tabla 3.

2.- Un material cristalino microporoso según la reivindicación 1, caracterizado porque

- Y está seleccionado entre Ti, Sn, Zr, o mezclas de los mismos;
- el valor de (y+z)/x está comprendido entre 20 e infinito;
- el valor de z/y está comprendido entre 15 e infinito;

3.- Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque Z es Si.

4.- Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque x es igual a cero y posee una composición química:

$$y\ YO_2 : z\ ZO_2$$

5.- Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque y es igual a cero y posee una composición química:

$$x\ X_2O_3 : z\ ZO_2$$

donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito.

6.- Un material cristalino microporoso según la reivindicación 5, caracterizado porque el valor de z/x está comprendido entre 20 e infinito.

7.- Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque posee una composición química:

$$t\ P_2O_5 : x\ X_2O_3 : y\ YO_2 : z\ ZO_2$$

donde:

- el valor de t/(x+y+z) está comprendido entre 1 y 0;

y porque tiene un patrón de rayos X representado en la tabla 3.

8.- Un material cristalino microporoso según la reivindicación 7, caracterizado porque x es igual a cero y posee una composición química:

$$t\ P_2O_5 : y\ YO_2 : z\ ZO_2$$

donde:

- t/(y+z) está comprendido entre 1 y 0.

9.- Un material cristalino microporoso según una de las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque y es igual a cero y posee una composición química:

$$t\ P_2O_5 : x\ X_2O_3 : z\ ZO_2$$

donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito;
- t/(x+z) está comprendido entre 1 y 0.

10.- Un material cristalino microporoso según la reivindicación 9, caracterizado porque el valor de z/x está comprendido entre 20 e infinito.

11.- Un material cristalino microporoso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque posee una composición química:

$$n\ R : x\ X_2O_3 : z\ ZO_2 : y\ YO_2$$

donde:

- R es un agente director de estructura;
- el valor de n/(x+y+z) está comprendido entre 1 y 0,001;

y porque tiene un patrón de rayos X representado en la tabla 2.

12.- Un material cristalino microporoso según la reivindicación 11, caracterizado porque el agente director de estructura R contiene P.

13.- Un material cristalino microporoso según la reivindicación 12, caracterizado porque R es una sal de un catión alquilfosfonio.

14.- Un material cristalino microporoso según la reivindicación 13, caracterizado porque R es hidróxido de 1,4-butanodiil-bis(tritertbutil fosfonio).

15.- Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque x es igual a cero y por la siguiente composición química:

$$n\ R : y\ YO_2 : z\ ZO_2$$

donde:

- el valor de n/(y+z) está comprendido entre 1 y 0,001.

16.- Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque y es igual a cero y por la siguiente composición química:

$$n\ R : x\ X_2O_3 : z\ ZO_2$$

donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito;
- el valor de n/(x+z) está comprendido entre 1 y 0,001.

17.- Un material cristalino microporoso según la reivindicación 16, caracterizado porque el valor de z/x está comprendido entre 20 e infinito.

18.- Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque posee átomos en coordinación tetraédrica unidos a través de átomos de oxígeno puente que conectan átomos en coordinación tetraédrica contiguos, conteniendo 92 átomos en coordinación tetraédrica en su celda unidad, denominados T1, T2, T3, T4 hasta T92, que están localizados en las posiciones cristalográficas con coordenadas atómicas cartesianas *x*, *y* y *z* que se muestran en la Tabla 1.

19.- Un procedimiento de preparación del material descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque comprende al menos los siguientes pasos:

a) preparación de una mezcla que contiene H_2O, una fuente de iones fluoruro, un óxido u otra fuente del material tetravalente Z y un agente director de estructura (R), una fuente del elemento trivalente X, un óxido u otra fuente del material tetravalente Y, donde la mezcla de síntesis tiene una composición molar de óxidos en los siguientes rangos:

$(YO_2+ZO_2)/X_2O_3$	mayor de 2
$H_2O/(YO_2+ZO_2)$	1-50
$R/(YO_2 + ZO_2)$	0.05-3.0
$F^-/(YO_2 + ZO_2)$	0.01-3.0
ZO_2/YO_2	mayor de 5
SiO_2/GeO_2	mayor de 1

b) mantener la mezcla a una temperatura entre 80 y 200ºC hasta que se formen los cristales del material;

c) recuperación del material cristalino.

20.- Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 19, caracterizado porque Z es Si, Ge o una mezcla de ambos.

21.- Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 y 20, caracterizado porque el agente director de estructura R es un compuesto que contiene P.

22.- Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 21, caracterizado porque R es una sal de alquilfosfonio.

23.- Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 22, caracterizado porque R es hidróxido de 1,4-butanodiil-bis(tritertbutil fosfonio) o una de sus sales.

24.- Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, caracterizado porque comprende, además, la calcinación del material cristalino obtenido.

25.- Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 24, caracterizado porque la calcinación se lleva a cabo a una temperatura entre 200 y 1200ºC.

26.- Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 25, caracterizado porque comprende, además uno o varios procesos post-síntesis.

27.- Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 26, caracterizado porque dicho tratamiento post-síntesis comprende al menos:

a) suspender el material en una disolución que contiene al menos un elemento trivalente X seleccionado entre Al, Ga, B, Cr, Fe, In o mezclas de ellos;

b) recuperación del sólido mediante filtración, centrifugación o cualquier técnica de separación de sólidos de líquidos;

c) activación del material mediante calcinación a temperaturas superiores a 200ºC.

28.- Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 27, caracterizado porque la disolución está seleccionada entre una disolución acuosa, alcohólica, orgánica o mezcla de ambas.

29.- Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las la reivindicaciones 27 y 28, caracterizado porque el tratamiento post-síntesis se lleva a cabo a una temperatura entre 0 y 200ºC.

30.- Uso de un material descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 y obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 19 a 29 como catalizador.

31.-Uso del material descrito según la reivindicación 30 como catalizador en procesos de conversión de hidrocarburos.

32.- Uso del material descrito según la reivindicación 30 como catalizador en procesos de desparafinado de hidrocarburos.

33.- Uso del material descrito según la reivindicación 30 como catalizador en procesos de conversión de alcoholes.

34.- Uso del material descrito según la reivindicación 30 como catalizador en procesos de conversión de alcoholes con menos de cuatro carbonos en olefinas.

35.- Uso del material descrito según la reivindicación 30 como catalizador en procesos de eliminación de contaminantes nitrogenados en corrientes gaseosas o líquidas.

36.- Uso del material descrito según la reivindicación 30 como catalizador en procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno de corrientes gaseosas.

37.- Uso del material descrito según la reivindicación 30 como catalizador en procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno de corrientes gaseosas en presencia de gases reductores.

38.- Uso del material descrito según la reivindicación 30 como catalizador en procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno de corrientes gaseosas en presencia amóniaco como reductor.

39.- Uso del material descrito según la reivindicación 30 como catalizador en procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno de corrientes gaseosas en presencia hidrocarburos como reductores.

40.- Uso de un material descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 y obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 19 a 29 como adsorbente.

41.- Uso del material descrito según la reivindicación 40 como adsorbente selectivo en procesos de separación de CO_2 y metano.

42.- Uso del material descrito según la reivindicación 40 como adsorbente selectivo en procesos de separación de propano y propeno.

43.- Uso del material descrito según la reivindicación 40 como adsorbente selectivo en procesos de separación de olefinas lineales de la fracción C4.

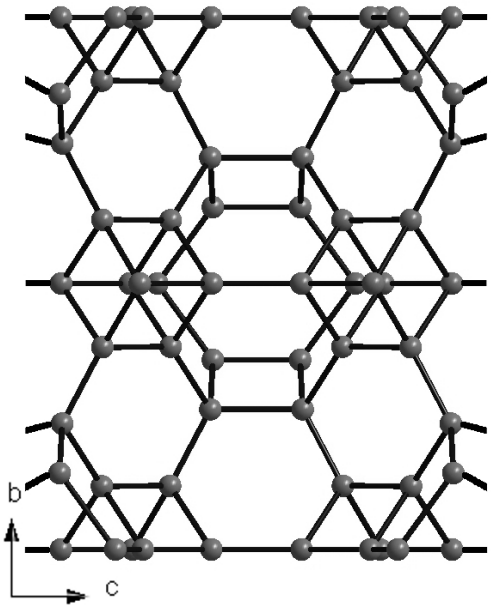


Fig. 1

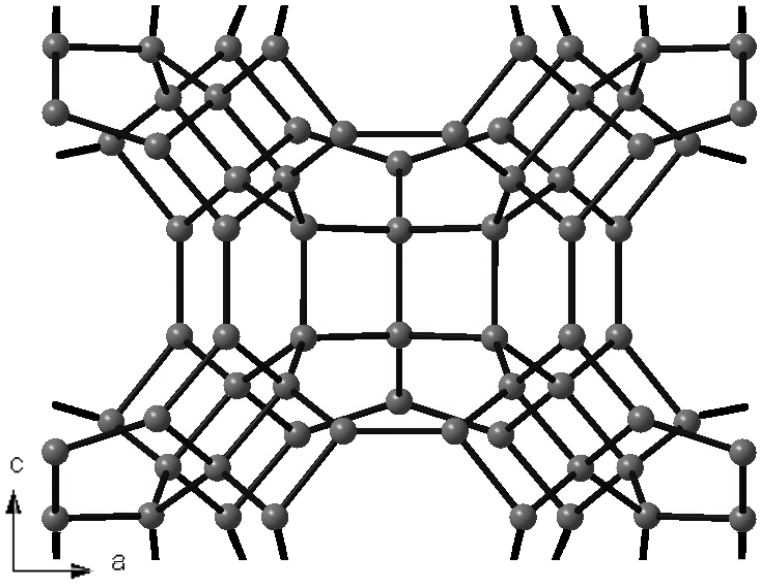


Fig. 2

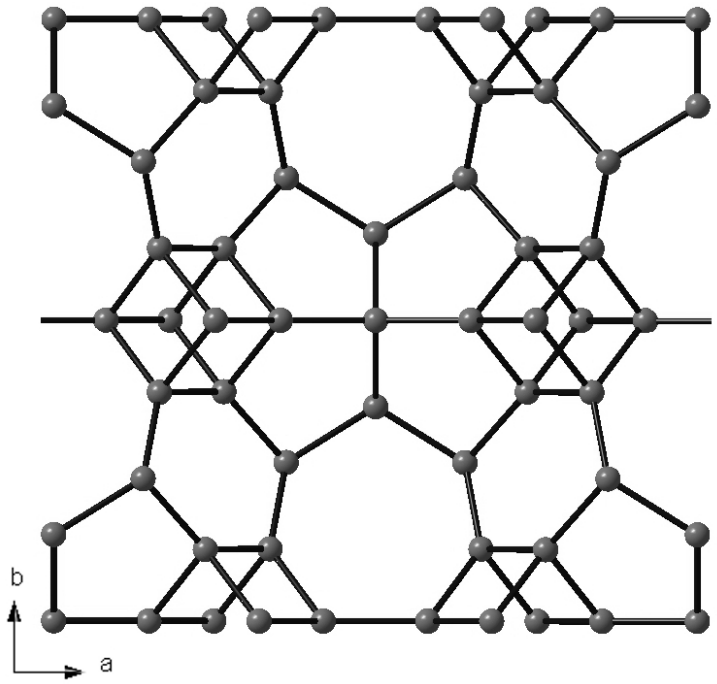

b
a

Fig. 3

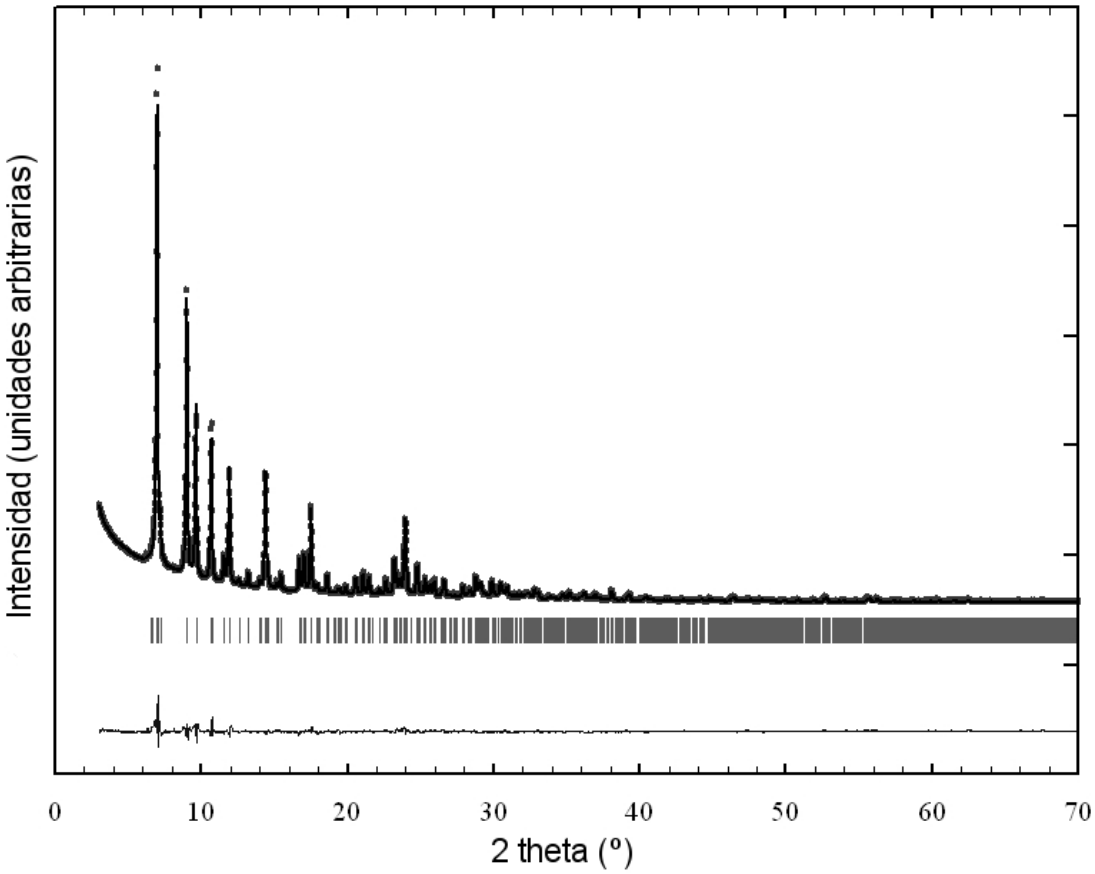

Intensidad (unidades arbitrarias)
0
10
20
30
40
50
60
70
2 theta (º)

Fig. 4

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201230579

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 18.04.2012

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** ***C01B39/48*** (2006.01)
B01J29/04 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	**(56) Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
A	SIMANCAS.R. et al. "Modular Organic Structure-Directing Agents for the Synthesis of Zeolites" SCIENCE 26.10.2010 Vol. 330 página 1219-1222; todo el documento.	1-43
A	BURTON, A.W. et al. "The chemistry of phase selectivity in the synthesis of high-silica zeolites" Current Opinion in Colloid & Interface Science 07.10.2005 [online] Vol. 10 páginas 211-219, apartado 8.	1-43
A	US 4992250 A (FLANIGEN et al.) 12.02.1991, columna 6, líneas 3-15; reivindicación 1.	1-43

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	**Examinador**	**Página**
17.04.2013	V. Balmaseda Valencia	1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES,EPODOC,WPI,XPESP,NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.04.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-43	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-43	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	SIMANCAS.R. ET AL SCIENCE Vol.330 página 1219-1222.	26.10.2010
D02	BURTON, A.W. ET AL Current Opinion in Colloid & Interface Science Vol.10 páginas 211-219.	07.10.2005 [online]
D03	US 4992250 A (FLANIGEN et al.)	12.02.1991

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un material cristalino microporoso caracterizado por su composición química y su patrón de difracción de rayos X, su procedimiento de obtención basado en el uso de hidróxido de 1,4-butanodiil-bis(triterbutil fosfonio) como agente director de estructura y su uso como catalizador en procesos de conversión de hidrocarburos.

En el documento D01 se estudia el uso de agentes directores de estructura orgánicos basados en fósforo para la síntesis de nuevas estructuras zeolíticas en las que se controle las dimensiones del poro y su conectividad (todo el documento).

En el documento D02 se estudia el papel de los componentes orgánicos e inorgánicos en las zeolitas de alto contenido en sílice. Así mismo, se describe el efecto del tamaño y la forma de los agentes directores de estructura y la síntesis de zeolitas utilizando germanio como átomo tetravalente en presencia de fluorhídrico (apartado 8).

El documento D03 describe una composición para un tamiz molecular de estructura microporosa que comprende GeO2, AlO2, PO2 y SiO2. La síntesis de dicho tamiz comprende el uso

Ninguno de los documentos D01-D03 describe un material cristalino que presente el mismo patrón de difracción de rayos X que el material de la presente invención. Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho material a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-43 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)