

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 648**

21 Número de solicitud: 201430935

51 Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

20.06.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.12.2015

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CORMA CANÓS, Avelino;
REY GARCÍA, Fernando;
VALENCIA VALENCIA, Susana;
CANTIN SANZ, Ángel y
PALOMINO ROCA, Miguel**

74 Agente/Representante:

CUETO PRIEDE, Sénida Remedios

54 Título: **Material ITQ-55, procedimiento de preparación y uso**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica que tiene, en estado calcinado y en ausencia de defectos en su red cristalina manifestados por la presencia de silanoles, la fórmula empírica

$x (M_{1/n}XO_2) : y YO_2 : g GeO_2 : (1-g) SiO_2$
en la que

M está seleccionado entre H⁺, al menos un catión inorgánico de carga +n, y una mezcla de ambos,

X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3,

Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4 distinto de Si,

x toma un valor comprendido entre 0 y 0.2, ambos incluidos,

y toma un valor comprendido entre 0 y 0.1, ambos incluidos,

g toma un valor comprendido entre 0 y 0.5, ambos incluidos,

que ha sido denominado ITQ-55, a su procedimiento de obtención y a su uso.

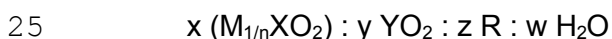
ES 2 554 648 A1

MATERIAL ITQ-55, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y USO**DESCRIPCIÓN****5 Campo de la Técnica**

La presente invención pertenece al campo técnico de los materiales cristalinos microporosos de naturaleza zeolítica, útiles como adsorbentes, catalizadores o componentes de catalizadores, para procesos de transformación y en particular para la adsorción y
 10 separación de compuestos orgánicos e inorgánicos en fase gaseosa o líquida.

Antecedentes

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos formados por una red de tetraedros TO_4
 15 que comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Son de composición variable, y T representa generalmente átomos con estado de oxidación formal +3 ó +4, como por ejemplo Si, Ge, Ti, Al, B, Ga,... Cuando alguno de los átomos T tiene un estado de oxidación inferior a +4, la red cristalina formada presenta cargas negativas que se compensan mediante la
 20 presencia en los canales o cavidades de cationes orgánicos o inorgánicos. En dichos canales y cavidades pueden alojarse también moléculas orgánicas y H_2O , por lo que, de manera general, la composición química de las zeolitas puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica:



donde M es uno o varios cationes orgánicos o inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos trivalentes; Y es uno o varios elementos tetravalentes, generalmente Si; y R es una o varias sustancias orgánicas. Aunque mediante tratamientos postsíntesis se puede
 30 variar la naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z, y w, la composición química de una zeolita (tal y como se sintetiza o después de su calcinación) posee un intervalo característico de cada zeolita y de su método de obtención.

La estructura cristalina de cada zeolita, con un sistema de canales y cavidades específico,

da lugar a un patrón de difracción de rayos X característico, lo que permite diferenciarlas entre sí.

5 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.

10 La movilización de las especies precursoras durante la síntesis de zeolitas se puede llevar a cabo en presencia de grupos hidroxilo y medio básico, que puede introducirse como hidróxido del mismo ADE, como por ejemplo hidróxido de tetrapropilamonio en el caso de la zeolita ZSM-5. También los iones fluoruro pueden actuar como agentes movilizantes en síntesis de zeolitas, por ejemplo en la patente EP-A-337479 se describe el uso de HF en H₂O a bajo pH como agente movilizante de la sílice para la síntesis de zeolita ZSM-5.

15

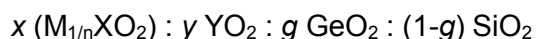
Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a un nuevo material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, identificado como "zeolita ITQ-55", a su procedimiento de preparación y a su uso.

20

Este material, tanto en su forma calcinada como sintetizada sin calcinar tiene un patrón de difracción de rayos X que es diferente al de otros materiales zeolíticos conocidos y, por tanto, es característico de este material.

25 La presente invención se refiere en primer lugar a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica que tiene, en estado calcinado y en ausencia de defectos en su red cristalina manifestados por la presencia de silanoles, la fórmula empírica



en la que

30 M está seleccionado entre H⁺, al menos un catión inorgánico de carga +n, y una mezcla de ambos, preferentemente seleccionado entre H⁺, al menos un catión inorgánico de carga +n seleccionado entre metales alcalinos, alcalino-térreos y combinaciones de los mismos, y una mezcla de ambos,

X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3, seleccionado

preferentemente entre Al, Ga, B, Fe, Cr y mezclas de los mismos.

Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4 distinto de Si, seleccionado preferentemente entre Ti, Sn, Zr, V y mezclas de los mismos.

5 x toma un valor comprendido entre 0 y 0.2, ambos incluidos, preferentemente inferior a 0.1.

y toma un valor comprendido entre 0 y 0.1, ambos incluidos, preferentemente inferior a 0.05.

g toma un valor comprendido entre 0 y 0.5, ambos incluidos, preferentemente inferior a 0.33.

10 y porque el material, tal y como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0) mostrados en la tabla I, siendo I_0 la intensidad del pico más intenso al cual se le asigna un valor de 100:

Tabla I

	2θ (grados) ± 0.5	Intensidad (I/I_0)
15	5.8	d
	7.7	d
	8.9	d
	9.3	mf
20	9.9	d
	10.1	d
	13.2	m
	13.4	d
	14.7	d
25	15.1	m
	15.4	d
	15.5	d
	17.4	m
	17.7	m
30	19.9	m
	20.6	m
	21.2	f
	21.6	f
	22.0	f

23.1	mf
24.4	m
27.0	m

5 donde d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%,
 m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%,
 f es una intensidad relativa fuerte entre 40 y 60%, y
 mf es una intensidad relativa muy fuerte entre 60 y 100%.

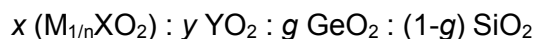
10 El material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la invención, tras ser calcinado para eliminar los compuestos orgánicos ocluidos en su interior, posee un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0) indicados en la tabla II:

Tabla II

15	2θ (grados) ± 0.5	Intensidad (I/I_0)
	6.2	d
	7.8	d
	8.0	d
	9.8	mf
20	10.0	m
	10.3	d
	12.3	d
	13.4	d
	13.7	d
25	15.0	d
	15.2	d
	16.8	d
	18.1	d
	20.1	d
30	21.3	d
	23.5	d
	23.9	d
	26.8	d

donde d, m, f y mf tienen el significado anterior.

Según una realización preferida de la presente invención el material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica ITQ-55, tiene, en estado calcinado y en ausencia de defectos en su red cristalina manifestados por la presencia de silanoles, la fórmula empírica



en la que

M está seleccionado entre H⁺, al menos un catión inorgánico de carga +n, preferentemente alcalinos o alcalinotérreos, metales alcalinos, alcalino-térreos y combinaciones de los mismos,

X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3, seleccionado entre Al, Ga, B, Fe, Cr y mezclas de los mismos,

Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4 distinto de Si, seleccionado entre Ti, Sn, V, Zr y mezclas de los mismos,

x toma un valor comprendido entre 0 y 0.1, ambos incluidos,

y toma un valor comprendido entre 0 y 0.05, ambos incluidos,

g toma un valor comprendido entre 0 y 0.33, ambos incluidos,

y el material, tal y como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas mencionadas anteriormente (tabla I) y dicho material tiene en estado calcinado un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0) mencionados anteriormente (tabla II).

Según una realización preferida de la presente invención el material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica ITQ-55 es un material pura sílice, es decir que en la fórmula general indicada anteriormente "x", "y" y "g" toman el valor 0.

Según otra realización preferida de la presente invención el material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica ITQ-55 es un material que puede tener en la fórmula general indicada anteriormente "x" igual a 0, "y" igual a 0 y "g" diferente de 0.

Según otra realización preferida de la presente invención el material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica ITQ-55 es un material, en cuya fórmula general:

X está seleccionado entre Al, Ga, B, Fe, Cr, y combinaciones de los mismos,

y toma el valor 0, y
g toma el valor 0.

5 Otra realización preferida de la presente invención el material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica ITQ-55 es un material, puede tener en su fórmula general:

Y está seleccionado entre Ti, Zr, Sn, y combinaciones de los mismos,
x toma el valor 0, y
g toma el valor 0.

10 Según otra realización preferida el material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica ITQ-55 es un material en cuya fórmula general:

X es Al, Ga, B, Fe, Cr, y combinaciones de los mismos,
Y es Ti, Zr, Sn, y combinaciones de los mismos y
g toma el valor 0.

15

En una realización particular, el material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica ITQ-55 es un material en cuya fórmula general:

X es Al, Ga, B, Fe, Cr, y combinaciones de los mismos,
y toma el valor 0, y
20 g toma un valor distinto de 0 e inferior a 0.33.

20

Otra realización particular describe el material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica ITQ-55 en cuya fórmula general:

Y es Ti, Zr, Sn, y combinaciones de los mismos,
25 x toma el valor 0, y
g toma un valor distinto de 0 e inferior a 0.33.

25

En otra realización particular, el material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica ITQ-55 es un material en cuya fórmula general:

30 X es Al, Ga, B, Fe, Cr, y combinaciones de los mismos,
Y es Ti, Zr o Sn, y
g toma un valor distinto de 0 e inferior a 0.33.

30

Los patrones de difracción de rayos X del material ITQ-55 se han obtenido por el método de

polvo utilizando una rendija de divergencia fija de $1/8^\circ$ y empleando la radiación $K\alpha$ del Cu. Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción listados para esta muestra de zeolita ITQ-55 como líneas sencillas o únicas, pueden estar formados por múltiples solapamientos o superposición de reflexiones que, en ciertas condiciones, tales como diferencias en cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Generalmente, los cambios cristalográficos pueden incluir pequeñas 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. Así, las posiciones, anchuras e intensidades relativas de los picos dependen en cierta medida de la composición química del material, así como del grado de hidratación y del tamaño de cristal.

En particular, cuando la red está compuesta exclusivamente por óxido de silicio y se ha sintetizado en presencia de aniones fluoruro usando el catión diamonio cuaternario $N^2,N^2,N^2,N^5,N^5,N^5,3a,6a$ -octametil-octahidropentalen-2,5-diamonio como agente director de estructura, la zeolita ITQ-55 tal y como se sintetiza presenta un patrón de difracción de rayos X como el que se muestra en la figura 1. Este diagrama se caracteriza por los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0) que se presentan en la tabla III, donde d, m, f y mf tienen el mismo significado que en la tabla I.

2θ (grados) ± 0.5	Intensidad (I/I_0)
5.78	d
7.68	d
8.91	d
9.31	mf
9.93	d
10.14	d
13.23	m
13.42	d
14.70	d
15.06	m
15.40	d
15.52	d
16.55	d

ES 2 554 648 A1

	16.84	d
	17.05	d
	17.40	m
	17.73	m
5	18.02	d
	18.60	d
	19.93	m
	20.56	m
	21.17	f
10	21.47	m
	21.56	f
	22.01	f
	22.51	d
	22.88	d
15	23.14	mf
	24.05	d
	24.42	m
	24.62	d
	25.28	d
20	25.49	d
	26.61	d
	26.95	m
	27.95	d
	28.24	d
25	28.59	d
	28.93	d
	29.21	d
	29.68	d

El patrón de difracción de rayos X de la anterior muestra de ITQ-55 tras ser calcinada a 800°C para eliminar los compuestos orgánicos ocluidos en su interior se muestra en la figura 2. Este difractograma se caracteriza por los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0) que se muestran en la tabla IV, donde d, m, f y mf tienen los mismos significados que en la tabla I. La comparación de los difractogramas de rayos X correspondientes a la zeolita ITQ-55 tal y como se sintetiza y en estado calcinado

evidencian que el material es estable térmicamente.

Tabla IV

5

2 theta (grados)	Intensidad
6.18	d
7.80	d
7.98	d
9.82	mf
10.02	m
10.29	d
12.31	d
13.35	d
13.68	d
14.98	d
15.22	d
15.52	d
16.82	d
18.09	d
18.43	d
20.06	d
20.81	d
21.34	d
21.67	d
23.45	d

23.92	d
24.39	d
24.99	d
26.80	d
27.48	d
27.91	d
28.43	d
29.61	d

En segundo lugar la presente invención se refiere a un procedimiento para sintetizar el material cristalino microporoso ITQ-55

- 5 Según la presente invención, el procedimiento para sintetizar el material cristalino microporoso, ITQ-55, puede comprender una mezcla de reacción que comprende al menos:
- una o varias fuentes de SiO_2
 - una o varias fuentes de catión orgánico R,
 - al menos una fuente de aniones seleccionada entre aniones hidróxido, aniones
- 10 fluoruro y combinaciones de los mismos, y
- agua,
- se somete a calentamiento a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos
- 15 $\text{R}^+/\text{SiO}_2 = 0.01-1.0$,
- $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0-3.0$
- $\text{F}^-/\text{SiO}_2 = 0-3.0$
- $(\text{F}^- + \text{OH}^-)/\text{SiO}_2 = 0.01-3.0$,
- $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1-50$.

20 Según una realización particular adicional del procedimiento la mezcla de reacción puede comprender, además, una o más fuentes de GeO_2 y porque tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2 = 0 \text{ y } 0.5$

$\text{R}^+(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0.01-1.0,$

$\text{F}^-(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0.0-3.0,$

$\text{OH}^-(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0.0-3.0,$

5 $(\text{F}^- + \text{OH}^-)/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0.01-3.0$

$\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 1-50.$

Según una realización particular adicional del procedimiento, el anión es preferentemente fluoruro y la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

10

$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2 = 0 \text{ y } 0.5$

$\text{R}^+(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0.01-1.0,$

$\text{F}^-(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0.01-3.0,$

$\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 1-50.$

15

Según otra realización particular adicional del procedimiento, el anión es preferentemente hidróxido pudiendo tener una mezcla de reacción que tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2 = 0 \text{ y } 0.5$

20

$\text{R}^+(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0.01-1.0,$

$\text{OH}^-(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0.01-3.0,$

$\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 1-50.$

Según una realización particular adicional del procedimiento, la mezcla de reacción puede comprender, además, al menos, una fuente de uno o más elementos trivalentes X.

25

En una realización particular, la mezcla de reacción comprende exclusivamente:

una o varias fuentes de SiO_2 ,

al menos una fuente de uno o varios elementos trivalentes X

30

una o varias fuentes de catión orgánico R,

al menos una fuente de aniones seleccionada entre aniones hidróxido, aniones fluoruro y combinaciones de los mismos, y

agua,

y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los

intervalos

$$R/SiO_2 = 0.01-1.0,$$

$$X_2O_3/SiO_2 = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

$$OH^-/SiO_2 = 0-3.0$$

5 $F^-/SiO_2 = 0-3.0$

$$(OH^- + F^-)/SiO_2 = 0.0-3.0, \text{ excluyendo el valor } 0, \text{ y}$$

$$H_2O/SiO_2 = 1-50.$$

10 Según esta realización, si a la mezcla de reacción le añades, al menos una fuente de GeO_2 , la composición, en términos de relaciones molares estará comprendida entre los intervalos

$$GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ y } 0.5, \text{ excluyendo el valor } 0$$

$$R/(SiO_2 + GeO_2) = 0.01-1.0,$$

$$X_2O_3/(SiO_2 + GeO_2) = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

$$OH^-/(SiO_2 + GeO_2) = 0-3.0$$

15 $F^-/(SiO_2 + GeO_2) = 0-3.0$

$$(OH^- + F^-)/(SiO_2 + GeO_2) = 0.0-3.0, \text{ excluyendo el valor } 0, \text{ y}$$

$$H_2O/(SiO_2 + GeO_2) = 1-50.$$

Según otra realización particular la mezcla de reacción comprende exclusivamente:

20 una o varias fuentes de SiO_2 ,

al menos una fuente de uno o varios elementos trivalentes X

una o varias fuentes de catión orgánico R,

una o varias fuentes de aniones hidróxido, y

agua,

25 y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$$R/SiO_2 = 0.01-1.0,$$

$$X_2O_3/SiO_2 = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

$$OH^-/SiO_2 = 0-3.0, \text{ excluyendo el valor } 0, \text{ y}$$

30 $H_2O/SiO_2 = 1-50.$

Según esta realización, si a la mezcla de reacción le añades, al menos una fuente de GeO_2 , la composición, en términos de relaciones molares estará comprendida entre los intervalos

$$GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ y } 0.5, \text{ excluyendo el valor } 0$$

$R/(SiO_2+GeO_2) = 0.01-1.0,$
 $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2) = 0-0.1,$ excluyendo el valor 0,
 $OH^-(SiO_2+GeO_2) = 0-3.0,$ excluyendo el valor 0, y
 $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1-50.$

5

Según una realización particular la mezcla de reacción comprende exclusivamente:

una o varias fuentes de $SiO_2,$
 al menos una fuente de uno o varios elementos trivalentes X
 una o varias fuentes de catión orgánico R,
 una o varias fuentes de aniones fluoruro, y
 agua,

10

y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$R/SiO_2 = 0.01-1.0,$
 $X_2O_3/SiO_2 = 0-0.1,$ excluyendo el valor 0,
 $F^-/SiO_2 = 0-3.0,$ excluyendo el valor 0, y
 $H_2O/SiO_2 = 1-50.$

15

Según esta realización, si a la mezcla de reacción le añades, al menos una fuente de $GeO_2,$
 la composición, en términos de relaciones molares estará comprendida entre los intervalos

20

$GeO_2/SiO_2 = 0$ y 0.5, excluyendo el valor 0
 $R/(SiO_2+GeO_2) = 0.01-1.0,$
 $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2) = 0-0.1,$ excluyendo el valor 0,
 $F^-(SiO_2+GeO_2) = 0-3.0,$ excluyendo el valor 0, y
 $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1-50.$

25

Según otra realización favorita, en el procedimiento descrito anteriormente, la mezcla de reacción puede comprender además, al menos una fuente de otro u otros elementos tetravalentes Y, distintos de Si y Ge.

30

Según una realización particular, la mezcla de reacción comprende exclusivamente:

una o varias fuentes de $SiO_2,$
 al menos una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y
 una o varias fuentes de catión orgánico R,

al menos una fuente de aniones seleccionada entre aniones hidróxido, aniones fluoruro y combinaciones de los mismos, y agua,

5 y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$$R/SiO_2 = 0.01-1.0,$$

$$YO_2/SiO_2 = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

$$OH^-/SiO_2 = 0-3.0,$$

$$F^-/SiO_2 = 0-3.0$$

10 $(OH^- + F^-)/SiO_2 = 0-3.0, \text{ excluyendo el valor } 0, \text{ y}$

$$H_2O/SiO_2 = 1-50.$$

Según esta realización, si a la mezcla de reacción le añades, al menos una fuente de GeO_2 , la composición, en términos de relaciones molares estará comprendida entre los intervalos

15 $GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ y } 0.5, \text{ excluyendo el valor } 0$

$$R/(SiO_2 + GeO_2) = 0.01-1.0,$$

$$YO_2/(SiO_2 + GeO_2) = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

$$OH^-/(SiO_2 + GeO_2) = 0-3.0,$$

$$F^-/(SiO_2 + GeO_2) = 0-3.0$$

20 $(OH^- + F^-)/(SiO_2 + GeO_2) = 0-3.0, \text{ excluyendo el valor } 0, \text{ y}$

$$H_2O/(SiO_2 + GeO_2) = 1-50.$$

Según otra realización particular del procedimiento, la mezcla de reacción comprende exclusivamente:

25 una o varias fuentes de SiO_2 ,

al menos una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y

una o varias fuentes de catión orgánico R,

una o varias fuentes de aniones hidróxido, y

agua,

30 y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$$R/SiO_2 = 0.01-1.0,$$

$$YO_2/SiO_2 = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

$$OH^-/SiO_2 = 0-3.0, \text{ excluyendo el valor } 0, \text{ y}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1-50.$$

Según esta realización, si a la mezcla de reacción le añades, al menos una fuente de GeO_2 , la composición, en términos de relaciones molares estará comprendida entre los intervalos

5 $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2 = 0 \text{ y } 0.5$, excluyendo el valor 0
 $\text{R}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0.01-1.0$,
 $\text{YO}_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-0.1$, excluyendo el valor 0,
 $\text{OH}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-3.0$, excluyendo el valor 0, y
 $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 1-50$.

10

Según otra realización particular del procedimiento, la mezcla de reacción comprende exclusivamente:

una o varias fuentes de SiO_2 ,
 al menos una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y
 15 una o varias fuentes de catión orgánico R,
 una o varias fuentes de aniones fluoruro, y
 agua,

y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

20 $\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.01-1.0$,
 $\text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0.1$, excluyendo el valor 0,
 $\text{F}^-/\text{SiO}_2 = 0-3.0$, excluyendo el valor 0, y
 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1-50$.

25 Según esta realización, si a la mezcla de reacción le añades, al menos una fuente de GeO_2 , la composición, en términos de relaciones molares estará comprendida entre los intervalos

$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2 = 0 \text{ y } 0.5$, excluyendo el valor 0
 $\text{R}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0.01-1.0$,
 $\text{YO}_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-0.1$, excluyendo el valor 0,
 30 $\text{F}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-3.0$, excluyendo el valor 0, y
 $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 1-50$.

Según otra realización particular del procedimiento descrito, la mezcla de reacción puede comprender tanto una o varias fuentes de varios elementos trivalentes X así como una o

varias fuentes de uno o varios elementos tetravalentes.

Según una realización particular, la mezcla de reacción comprende exclusivamente:

- 5 una o varias fuentes de SiO_2 ,
 al menos una fuente de uno o varios elementos trivalentes X
 al menos una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y
 una o varias fuentes de catión orgánico R,
 al menos una fuente de aniones seleccionada entre aniones hidróxido, aniones
 10 fluoruro y combinaciones de los mismos, y
 agua,

y la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

- 15 $\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.01-1.0$,
 $\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0.1$, excluyendo el valor 0,
 $\text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0.1$, excluyendo el valor 0,
 $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0-3.0$
 $\text{F}^-/\text{SiO}_2 = 0-3.0$
 $(\text{OH}^- + \text{F}^-)/\text{SiO}_2 = 0-3.0$, excluyendo el valor 0, y
 20 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1-50$

Según esta realización, si a la mezcla de reacción le añades, al menos una fuente de GeO_2 , la composición, en términos de relaciones molares estará comprendida entre los intervalos $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2 = 0$ y 0.5, excluyendo el valor 0

- 25 $\text{R}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0.01-1.0$,
 $\text{X}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0-0.1$, excluyendo el valor 0,
 $\text{YO}_2/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0-0.1$, excluyendo el valor 0,
 $\text{OH}^-/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0-3.0$
 $\text{F}^-/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0-3.0$
 $(\text{OH}^- + \text{F}^-)/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0-3.0$, excluyendo el valor 0, y
 30 $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 1-50$

Según otra realización particular la mezcla de reacción comprende exclusivamente:

- una o varias fuentes de SiO_2 ,
 al menos una fuente de uno o varios elementos trivalentes X

al menos una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y
 una o varias fuentes de catión orgánico R,
 una o varias fuentes de aniones hidróxido, y
 agua,

5 y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$$R/SiO_2 = 0.01-1.0,$$

$$X_2O_3/SiO_2 = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

$$YO_2/SiO_2 = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

10 $OH/SiO_2 = 0-3.0, \text{ excluyendo el valor } 0, \text{ y}$

$$H_2O/SiO_2 = 1-50.$$

Según esta realización, si a la mezcla de reacción le añades, al menos una fuente de GeO_2 ,
 la composición, en términos de relaciones molares estará comprendida entre los intervalos

15 $GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ y } 0.5, \text{ excluyendo el valor } 0$

$$R/(SiO_2+GeO_2) = 0.01-1.0,$$

$$X_2O_3/(SiO_2+GeO_2) = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

$$YO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

$$OH/(SiO_2+GeO_2) = 0-3.0, \text{ excluyendo el valor } 0, \text{ y}$$

20 $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1-50.$

Según otra realización particular la mezcla de reacción comprende exclusivamente:

una o varias fuentes de SiO_2 ,

al menos una fuente de uno o varios elementos trivalentes X

25 al menos una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y

una o varias fuentes de catión orgánico R,

una o varias fuentes de aniones fluoruro, y

agua,

30 y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$$R/SiO_2 = 0.01-1.0,$$

$$X_2O_3/SiO_2 = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

$$YO_2/SiO_2 = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

$$F/SiO_2 = 0-3.0 \text{ excluyendo el valor } 0, \text{ y}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1-50.$$

Según esta realización, si a la mezcla de reacción le añades, al menos una fuente de GeO_2 , la composición, en términos de relaciones molares estará comprendida entre los intervalos

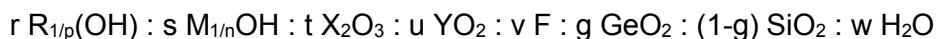
5 $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2 = 0$ y 0.5 , excluyendo el valor 0
 $\text{R}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0.01-1.0$,
 $\text{X}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-0.1$, excluyendo el valor 0 ,
 $\text{YO}_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-0.1$, excluyendo el valor 0 ,
 $\text{F}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-3.0$ excluyendo el valor 0 , y
 10 $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 1-50$.

Según el procedimiento descrito anteriormente, la mezcla de reacción puede comprender, además, una fuente de cationes inorgánicos M de carga +n, seleccionados entre H^+ , al menos un catión inorgánico de carga +n seleccionado entre metales alcalinos, alcalino-
 15 térreos y combinaciones de los mismos, y una mezcla de ambos,

Según una realización preferida del procedimiento descrito, el catión R puede ser $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3a, 6a$ -octametiloctahidropentalen-2,5-diamonio. De manera general, se puede decir que la mezcla de reacción puede tener una composición, en términos de
 20 relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2 = 0$ y 0.5 ,
 $\text{R}^{2+}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0.01-1.0$,
 $\text{M}^{n+}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-1.0$
 $\text{OH}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-3.0$
 25 $\text{F}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-3.0$
 $(\text{F}^-+\text{OH}^-)/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-3$,
 $\text{X}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-0.1$,
 $\text{YO}_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-0.1$, y
 $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 1-50$.

30 Según una realización particular, la composición de la mezcla de reacción que da lugar a la obtención del material ITQ-55 se puede representar de manera general por la fórmula siguiente con los valores de los parámetros que se indican en términos de relaciones molares:



5 donde M es uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; preferentemente alcalinos o alcalinotérreos, X es uno o varios elementos trivalentes, preferiblemente Al, B, Ga, Fe, Cr o mezclas de ellos; Y es uno o varios elementos tetravalentes distintos de Si, preferentemente Zr, Ti, Sn, V o mezclas de ellos; R es uno o más cationes orgánicos, p es la carga del catión o la carga promedio de los cationes, preferiblemente N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-octametilo-octahidropentalen-2,5-diamonio; F es una o más fuentes de iones fluoruro, preferiblemente 10 HF, NH₄F, o una mezcla de ambos, y los valores de g, r, s, t, u, v y w varían en los intervalos:

g = 0-0.5, preferentemente 0-0.33

r = ROH/SiO₂ = 0.01-1.0, preferentemente 0.1-1.0

15 s = M_{1/n}OH/SiO₂ = 0-1.0, preferentemente 0-0.2

t = X₂O₃/SiO₂ = 0-0.1, preferentemente 0-0.05

u = YO₂/SiO₂ = 0-0.1, preferentemente 0-0.05

v = F/SiO₂ = 0-3.0, preferiblemente 0-2.0

w = H₂O/SiO₂ = 1-50, preferentemente 1-20

20 Los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de distintas fuentes, y dependiendo de estos pueden variar los tiempos y condiciones de cristalización.

Preferentemente el tratamiento térmico de la mezcla se lleva a cabo a temperatura entre 110 25 y 200°C. El tratamiento térmico de la mezcla de reacción puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla. Una vez finalizada la cristalización se separa el producto sólido por filtración o centrifugación y se seca. La calcinación posterior a temperaturas superiores a 350°C, preferiblemente entre 400 y 1300°C, y más preferiblemente entre 600 y 1000°C, produce la descomposición de los restos orgánicos ocluidos en el interior de la zeolita y la 30 salida de éstos, dejando libres los canales zeolíticos.

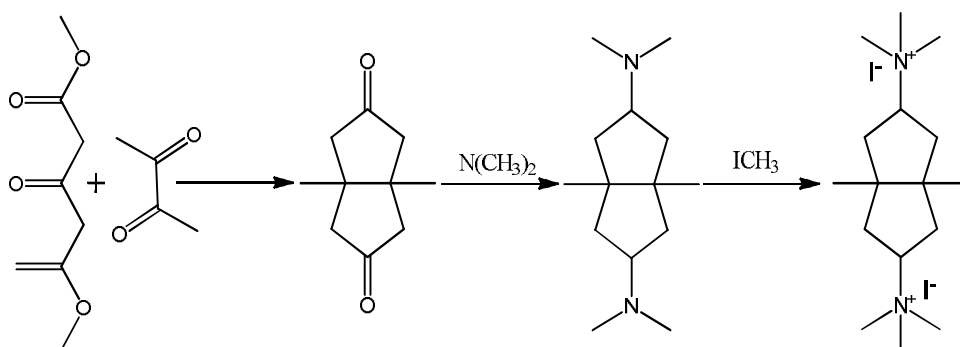
La fuente de SiO₂ puede ser, por ejemplo, tetraetilortosilicato, sílice coloidal, sílice amorfa y mezcla de ellas.

El anión fluoruro se puede utilizar como agente movilizador de las especies precursoras. La fuente de iones fluoruro es preferentemente HF, NH₄F o una mezcla de ambos.

5 El, o los cationes orgánicos, representados por R, se adicionan a la mezcla de reacción preferentemente en forma de hidróxido, de otra sal, por ejemplo, un haluro, y una mezcla de hidróxido y otra sal, es decir, adicionalmente, se puede añadir una fuente de iones alcalinos, alcalinotérreos o mezcla de ambos (M), en forma de hidróxido o en forma de sal.

10 De manera preferida el catión orgánico R es N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-octametilooctahidropentalen-2,5-diamonio, y es añadido preferentemente en forma seleccionada entre hidróxido, otra sal y una mezcla de hidróxido y otra sal, preferentemente un haluro.

El catión orgánico N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-octametilooctahidropentalen-2,5-diamonio se sintetiza siguiendo el proceso representado en el siguiente esquema:



15 En este proceso se lleva a cabo una reacción condensación aldólica seguida de una reacción de descarboxilación entre el 1,3-acetonadicarboxilato de dimetilo con la 2,3-butanodiona para dar lugar a la correspondiente dicetona, 3a,6a-dimetiltetrahidropentalen-2,5(1H,3H)-diona. La dicetona es transformada en la correspondiente diamina mediante una
 20 reacción de aminación reductiva en presencia de dimetilamina y empleando cianoborohidruro sódico como reductor, dando lugar a la diamina, N²,N²,N⁵,N⁵,3a,6a-hexametilooctahidropentalen-2,5-diamina. Esta diamina es posteriormente cuaternizada con yoduro de metilo para dar lugar a la sal de di-yoduro de N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-octametilooctahidropentalen-2,5-diamonio.

25 La sal de di-yoduro de dilaquilamonio puede ser disuelta en agua e intercambiada a su forma

hidróxido empleando una resina de intercambio aniónica en forma hidróxido.

5 Según una realización particular del procedimiento, a la mezcla de reacción se le añade una cantidad de material cristalino microporoso, ITQ-55, de la presente invención como promotor de la cristalización en una cantidad comprendida entre 0,01 y 20% en peso, preferentemente entre 0,05 y 10% en peso con respecto al total de óxidos inorgánicos añadidos.

10 Además, el material producido mediante esta invención puede ser peletizado de acuerdo con técnicas conocidas.

La presente invención también se refiere al uso del material cristalino microporoso descrito anteriormente y obtenido según el proceso descrito anteriormente.

15 El material de la presente invención, puede ser utilizado como catalizador o componente de catalizadores en procesos de transformación de compuestos orgánicos, o como adsorbente en procesos de adsorción y separación de compuestos orgánicos.

20 Para su uso en los procesos mencionados anteriormente es preferible que ITQ-55 se encuentre en su forma calcinada sin materia orgánica en su interior.

El material ITQ-55 utilizado en estas aplicaciones catalíticas puede estar en su forma ácida y/o intercambiada con cationes adecuados, como H^+ y/o un catión inorgánico de carga $+n$, seleccionado entre metales alcalinos, alcalino-térreos, lantánidos y combinaciones de ellos.

25 El material ITQ-55 utilizado en procesos de adsorción/separación puede estar en su forma puramente silícea, es decir, no conteniendo elementos distintos de silicio y oxígeno en su composición.

30 El material ITQ-55 utilizado en procesos de adsorción/separación puede estar en forma de Sílice-germania, es decir, no conteniendo elementos distintos de silicio, germanio y oxígeno en su composición.

El material ITQ-55 es particularmente adecuado para su utilización como adsorbente selectivo de CO_2 en presencia de hidrocarburos, preferentemente metano, etano, etileno y

combinaciones de los mismos, en corrientes que contengan estos gases, bien como adsorbente en forma pulverulenta o peletizado o en forma de membrana.

5 Según una realización específica, el material ITQ-55 puede ser usado para la separación de CO₂ y metano.

Según una realización específica, el material ITQ-55 puede ser usado para la separación de CO₂ y etano.

10 Según una realización específica, el material ITQ-55 puede ser usado para la separación de CO₂ y etileno.

15 Según otra realización particular, el material ITQ-55 es particularmente adecuado para la separación en procesos de adsorción de hidrocarburos de 1 o 2 carbonos, que contengan estos gases, bien como adsorbente en forma pulverulenta o peletizado o en forma de membrana.

20 Según una realización específica, el material ITQ-55 se utiliza como adsorbente selectivo de etileno en presencia de etano.

Según otra realización específica, el material ITQ-55 se utiliza como adsorbente selectivo de etileno en presencia de metano.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

30 Breve descripción de las figuras

Figura 1: representa los picos más característicos del patrón de difracción de rayos X del material puramente silíceo ITQ-55, tal como se sintetiza, obtenido según el ejemplo 2.

Figura 2: representa los picos más característicos del patrón de difracción de rayos X del

material del ejemplo 2 en estado calcinado.

Figura 3: representa los picos más característicos del patrón de difracción de rayos X del material ITQ-55 que contiene Al y Si en su composición, tal como se sintetiza, obtenido según el ejemplo 4.

Figura 4: representa la selectividad de la adsorción de CO₂ sobre la de metano en el material ITQ-55 en su forma calcinada, obtenido según el ejemplo 2. La selectividad se expresa como el cociente de la capacidad de adsorción obtenida a partir de las isotermas de los gases puros.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no pretenden ser limitantes de la misma.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Preparación del dihidróxido N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-octametiloctahidropentalen-2,5-diamonio.

Sobre una disolución recién preparada y fuertemente agitada de 5.6 g NaHCO₃ en 360.0 mL de H₂O (pH=8) se adicionan 48.2 mL (526.3 mmol) de 1,3-acetonadicarboxilato de dimetilo seguidos de 23.0 mL (263.2 mmol) de 2,3-butanodiona. La mezcla permanece con agitación continua durante 72 h. Transcurrido este periodo el abundante precipitado obtenido se filtra a vacío y se enfría en un baño de hielo, acidificándose hasta pH=5 con HCl (5%). El crudo resultante se extrae tres veces con CHCl₃, lavando el conjunto de fases orgánicas con salmuera y secándolas sobre MgSO₄. La mezcla se filtra a través de filtro de pliegues y el filtrado obtenido se concentra a vacío utilizándose en la siguiente etapa sin mayor purificación.

El sólido resultante se suspende en una mezcla de 300.0 mL de HCl (1M) y 30.0 mL de ácido acético glacial y a continuación se calienta a reflujo durante 24 h. La mezcla resultante se enfría primero a temperatura ambiente y luego en un baño de hielo, extrayéndose a continuación cinco veces con CH₂Cl₂; secando el conjunto de fases orgánicas sobre MgSO₄. El crudo obtenido se filtra a través de filtro de pliegues y se concentra a vacío obteniendo

32.7 g (75%) de la dicetona deseada, 3a,6a-dimetiltetrahidropentalen-2,5(1H,3H)-diona.

Esta dicetona se transforma en la correspondiente diamina mediante el procedimiento que se describe a continuación. 350.0 mL de una disolución 1.0 M de dimetilamina en metanol se enfrían en un baño de hielo y sobre ellos se gotea una disolución de HCl 5 N en MeOH hasta conseguir pH=7-8. Entonces se adicionan 16.7 g (100.7 mmol) de la dicetona anteriormente preparada disueltos en la mínima cantidad posible de MeOH, seguidos de 10.2 g (161.2 mmol) de NaBH₃CN. La temperatura se deja subir a temperatura ambiente y se mantiene con agitación continua durante 72 h.

El posible exceso de NaBH₃CN se neutraliza adicionando HCl 5 N en MeOH hasta alcanzar pH=2, desplazando el HCN formado con una corriente de N₂ hasta una disolución saturada en KOH. La mezcla se concentra parcialmente a vacío y el crudo resultante se basifica con una disolución de KOH (25%) hasta alcanzar pH=12 y se satura con NaCl. El crudo obtenido se extrae tres veces con CH₂Cl₂, secando el conjunto de fases orgánicas sobre MgSO₄. Se concentra a vacío obteniendo 21.4 g (95%) de la diamina deseada, N²,N²,N⁵,N⁵,3a,6a-hexametiloctahidropentalen-2,5-diamina.

Posteriormente, la diamina se transforma en el dication diamonio cuaternario. Para ello, 21.6 g de la diamina anteriormente obtenida se disuelven en 100.0 mL de MeOH y sobre ella se adicionan lentamente, mediante un embudo de presión compensada, 45.0 mL (722.8 mmol) de CH₃I diluidos en 40.0 mL de MeOH. Casi de inmediato aparece un precipitado amarillento. La mezcla permanece con agitación continua 72 h y entonces se añaden 45.0 ml (722.8 mmol) de CH₃I manteniéndose la agitación continua hasta completar una semana.

El precipitado obtenido se filtra a vacío lavándose con abundante éter dietílico, proporcionando 37.1 g de la sal de la amonio cuaternario deseada en forma de ioduro, diioduro de N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-octametiloctahidropentalen-2,5-diamonio.

El filtrado se concentra a vacío y el sólido viscoso obtenido se lava con abundante acetona apareciendo un nuevo precipitado que tras filtrarse y secarse a vacío proporciona 2.0 g más de la sal de amonio (80%).

El ioduro del catión se intercambia por hidróxido utilizando una resina de intercambio iónico de acuerdo con el siguiente procedimiento: 20 g (44 mmol) de ioduro del catión (RI₂) se

disuelven en agua. A la disolución obtenida se añade 89 g de resina Dowex SBR y se mantiene en agitación hasta el día siguiente. Posteriormente, se filtra, se lava con agua destilada y se obtiene una disolución de dihidróxido de N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-octametiloctahidropentalen-2,5-diamonio (R(OH)₂) que se valora con HCl (aq.), utilizando fenolftaleína como indicador, obteniéndose una eficiencia en el intercambio superior al 92 %.

La disolución final contiene 0.47 equivalentes de hidróxido por 1000 g de disolución.

Ejemplo 2. Preparación de zeolita ITQ-55.

Se añaden 6 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% (Ludox AS-40) sobre 42.5 g de una disolución de dihidróxido de N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-octametiloctahidropentalen-2,5-diamonio (R(OH)₂) que contiene 0.47 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del excedente de agua hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade una disolución de 0.74 g de fluoruro amónico en 2.5 g de agua. La composición del gel es:

SiO₂ : 0.25 R(OH)₂ : 0.5 NH₄F : 5 H₂O.

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150° C durante 10 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El difractograma de rayos X del sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C se muestra en la figura 1 y presenta el listado de los picos más característicos que aparece en la tabla III. La calcinación a 800°C en aire durante 3 horas permite eliminar las especies orgánicas ocluidas. El patrón de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-55 calcinada se muestra en la figura 2 y presenta los picos más característicos que aparece en la tabla IV e indica que el material es estable durante este proceso.

Ejemplo 3. Preparación de zeolita ITQ-55.

Se añaden 8 g de tetraetilortosilicato (TEOS) sobre 40.8 g de una disolución de dihidróxido de N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-octametiloctahidropentalen-2,5-diamonio (R(OH)₂) que contiene 0.47 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de

agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0.77 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50 % de HF en peso). La composición del gel es:
 $\text{SiO}_2 : 0.25 \text{R(OH)}_2 : 0.5 \text{HF} : 5 \text{H}_2\text{O}$.

- 5 La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150° C durante 10 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-55.

10 **Ejemplo 4. Preparación de zeolita ITQ-55.**

Se añaden 6 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% (Ludox AS-40) sobre 42.5 g de una disolución de dihidróxido de $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3a, 6a$ -octametiloctahidropentalen-2,5-diamonio (R(OH)_2) que contiene 0.47 equivalentes de hidróxido en 1000 g. A
15 continuación se añaden 0.14 g de hidróxido de aluminio (57% Al_2O_3) y se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del excedente de agua hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade una disolución de 0.74 g de fluoruro amónico en 2.5 g de agua. La composición del gel es:

20 $\text{SiO}_2 : 0.02 \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.25 \text{R(OH)}_2 : 0.5 \text{NH}_4\text{F} : 5 \text{H}_2\text{O}$.

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150° C durante 14 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C
25 presenta el difractograma de rayos X que se muestra en la figura 3 e indica que es zeolita ITQ-55.

Ejemplo 5. Preparación de zeolita ITQ-55.

30 Se añaden 0.087 g de tetraetóxido de Ti (IV) (TEOTi) sobre 8 g de tetraetilortosilicato (TEOS). A continuación se añaden 40.8 g de una disolución de dihidróxido de $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3a, 6a$ -octametiloctahidropentalen-2,5-diamonio (R(OH)_2) que contiene 0.47 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis de TEOS y TEOTi más la

cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0.77 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50 % de HF en peso). La composición del gel es:

5 $\text{SiO}_2 : 0.01 \text{ TiO}_2 : 0.25 \text{ R(OH)}_2 : 0.5 \text{ HF} : 5 \text{ H}_2\text{O}$.

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150° C durante 14 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es
10 ITQ-55.

Ejemplo 6. Preparación de zeolita ITQ-55.

Se añaden 6 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% (Ludox AS-40) sobre 42.5
15 g de una disolución de dihidróxido de $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3a, 6a$ -octametiloctahidropentalen-2,5-diamonio (R(OH)_2) que contiene 0.47 equivalentes de hidróxido en 1000 g. A continuación se añaden 0.1 g de H_3BO_3 y se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del excedente de agua hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade una disolución de 0.74 g de fluoruro amónico en 2.5 g de agua.
20 La composición del gel es:

$\text{SiO}_2 : 0.02 \text{ B}_2\text{O}_3 : 0.25 \text{ R(OH)}_2 : 0.5 \text{ NH}_4\text{F} : 5 \text{ H}_2\text{O}$.

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de
25 politetrafluoretileno y se calienta a 150° C durante 14 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es zeolita ITQ-55.

Ejemplo 7. Preparación de zeolita ITQ-55.

30 Se añaden 8 g de tetraetilortosilicato (TEOS) sobre 36.6 g de una disolución de dihidróxido de $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3a, 6a$ -octametiloctahidropentalen-2,5-diamonio (R(OH)_2) que contiene 0.53 equivalentes de hidróxido en 1000 g. A continuación se añaden 0.0476 g de H_3BO_3 . Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente

de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. La composición del gel es:

SiO₂ : 0.01 B₂O₃ : 0.25 R(OH)₂ : 10 H₂O.

5

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150° C durante 14 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-55.

10

Ejemplo 8. Preparación de zeolita ITQ-55.

Se añaden 8 g de tetraetilortosilicato (TEOS) sobre 36.3 g de una disolución de dihidróxido de N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-octametiloctahidropentalen-2,5-diamonio (R(OH)₂) que contiene 0.532 equivalentes de hidróxido en 1000 g. A continuación se añaden 0.805 g de GeO₂. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. La composición del gel es:

15

20 SiO₂ : 0.2 GeO₂ : 0.25 R(OH)₂ : 10 H₂O.

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150° C durante 14 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-55.

25

Ejemplo 9. Adsorción de CO₂ a 30°C en el material ITQ-55 del ejemplo 2.

La medida de la capacidad de adsorción de CO₂ del material ITQ-55, preparado según el ejemplo 2, a 30°C y 9 bar corresponde a 2.96 mmoles/g. Así mismo, el valor obtenido después de realizar 20 ciclos de adsorción/desorción es de 2.95 mmoles/g, lo que demuestra que el material ITQ-55 conserva su capacidad de adsorción tras un número elevado de ciclos.

30

Ejemplo 10. Adsorción de CO₂ a 60°C en el material ITQ-55 del ejemplo 2.

La medida de la capacidad de adsorción de CO₂ del material ITQ-55, preparado según el ejemplo 2, a 60°C y 9 bar corresponde a 2.35 mmoles/g.

5

Ejemplo 11. Adsorción de metano a 60°C en el material ITQ-55 del ejemplo 2.

La medida de la capacidad de adsorción de metano del material ITQ-55, preparado según el ejemplo 2, a 60°C y 9 bar corresponde a 0.22 mmoles/g, tras equilibrar durante 24 horas a esta temperatura y presión.

10

Ejemplo 12. Adsorción de metano a 30°C en el material ITQ-55 del ejemplo 2.

La medida de la capacidad de adsorción de metano del material ITQ-55, preparado según el ejemplo 2, a 30°C y 9 bar corresponde a 0.18 mmoles/g tras equilibrar durante 24 horas a esta temperatura y presión. La menor capacidad de adsorción en estas condiciones respecto a la observada en el ejemplo 5 indica la baja capacidad de difusión del metano a través de los poros de la zeolita ITQ-55.

15

Ejemplo 13. Determinación de la selectividad en la separación de CO₂ y metano en el material ITQ-55 del ejemplo 2.

La selectividad en separación de metano y CO₂ se ha estimado a través del cociente de los valores de adsorción de las isothermas de los gases de CO₂ y metano puros a presión y temperatura idénticos. Se considera que la selectividad en el proceso de separación será tanto mejor cuanto mayor sea el cociente entre estos valores. En la Figura 4 se muestra la variación de este cociente con la presión de gas a distintas temperaturas.

25

Ejemplo 14. Adsorción de etano a 30°C en el material ITQ-55 del ejemplo 2.

La medida de la capacidad de adsorción de etano del material ITQ-55, preparado según el ejemplo 2, a 30°C y 9 bar corresponde a 0.14 mmoles/g tras equilibrar durante 24 horas a esta temperatura y presión.

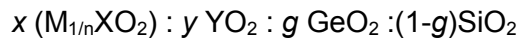
30

Ejemplo 15. Adsorción de eteno a 30°C en el material ITQ-55 del ejemplo 2.

La medida de la capacidad de adsorción de eteno del material ITQ-55, preparado según el ejemplo 2, a 30°C y 9 bar corresponde a 0.75 mmoles/g tras equilibrar durante 24 horas a
5 esta temperatura y presión.

REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica caracterizado porque tiene, en estado calcinado y en ausencia de defectos en su red cristalina manifestados por la presencia de silanoles, la fórmula empírica



en la que

M está seleccionado entre H+, al menos un catión inorgánico de carga +n, y una mezcla de ambos,

X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3,
 Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4 distinto de Si,
 x toma un valor comprendido entre 0 y 0,2, ambos incluidos,
 y toma un valor comprendido entre 0 y 0,1, ambos incluidos,
 g toma un valor comprendido entre 0 y 0.5, ambos incluidos,
 y porque el material, tal y como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I₀):

	2θ (grados)±0.5	Intensidad (I/I ₀)
	5.8	d
20	7.7	d
	8.9	d
	9.3	mf
	9.9	d
	10.1	d
25	13.2	m
	13.4	d
	14.7	d
	15.1	m
	15.4	d
30	15.5	d
	17.4	m
	17.7	m
	19.9	m
	20.6	m

	21.2	f
	21.6	f
	22.0	f
	23.1	mf
5	24.4	m
	27.0	m

donde I_0 es la intensidad del pico más intenso al cual se le asigna un valor de 100

d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%,

10 m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%,

f es una intensidad relativa fuerte entre 40 y 60%, y

mf es una intensidad relativa muy fuerte entre 60 y 100%.

2. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1,
 15 caracterizado porque, en estado calcinado, tiene un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0):

	2θ (grados) ± 0.5	Intensidad (I/I_0)
	6.2	d
20	7.8	d
	8.0	d
	9.8	mf
	10.0	m
	10.3	d
25	12.3	d
	13.4	d
	13.7	d
	15.0	d
	15.2	d
30	16.8	d
	18.1	d
	20.1	d
	21.3	d
	23.5	d

23.9 d

26.8 d

donde

d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%,

5 m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%,

f es una intensidad relativa fuerte entre 40 y 60%, y

mf es una intensidad relativa muy fuerte entre 60 y 100%.

10 3. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1, caracterizado porque X está seleccionado entre Al, Ga, B, Fe, Cr y mezclas de los mismos.

4. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1, caracterizado porque Y está seleccionado entre Zr, Ti, Sn, V y mezclas de los mismos.

15 5. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1, caracterizado porque M está seleccionado entre H⁺, al menos un catión inorgánico de carga +n seleccionado entre metales alcalinos, alcalino-térreos y combinaciones de los mismos, y una mezcla de ambos,

20 6. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1, caracterizado porque "x" es 0, "y" es 0, y "g" es 0.

7. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1, caracterizado porque "x" es 0, "y" es 0 y "g" es diferente de 0.

25

8. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1, caracterizado porque:

X es Al, Ga, B, Fe, Cr, y combinaciones de los mismos,

y toma el valor 0, y

30 g toma el valor 0.

9. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1, caracterizado porque:

Y es Ti, Zr, Sn, y combinaciones de los mismos,

x toma el valor 0, y

g toma el valor 0.

5 10. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1, caracterizado porque:

X es Al, Ga, B, Fe, Cr, y combinaciones de los mismos,

Y es Ti, Zr, Sn, y combinaciones de los mismos y

g toma el valor 0.

10 11. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque:

X es Al, Ga, B, Fe, Cr, y combinaciones de los mismos,

y toma el valor 0, y

g toma un valor distinto de 0 e inferior a 0.33.

15

12. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1, caracterizado porque:

Y es Ti, Zr, Sn, y combinaciones de los mismos,

x toma el valor 0, y

20

g toma un valor distinto de 0 e inferior a 0.33.

13. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque:

X es Al, Ga, B, Fe, Cr, y combinaciones de los mismos,

25

Y es Ti, Zr o Sn, y

g toma un valor distinto de 0 e inferior a 0.33.

14. Un procedimiento para sintetizar el material cristalino microporoso descrito en las reivindicaciones 1 a 13 caracterizado porque una mezcla de reacción que comprende al menos:

30

una o varias fuentes de SiO_2

una o varias fuentes de catión orgánico R,

al menos una fuente de aniones seleccionada entre aniones hidróxido, aniones fluoruro y combinaciones de los mismos, y

agua,

se somete a calentamiento a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

5

$$\begin{aligned} R^+/SiO_2 &= 0.01-1.0, \\ OH^-/SiO_2 &= 0-3.0 \\ F^-/SiO_2 &= 0-3.0 \\ (F^-+OH^-)/SiO_2 &= 0.01-3.0, \\ H_2O/SiO_2 &= 1-50. \end{aligned}$$

10

15. Un procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque una mezcla de reacción comprende, además, una o más fuente de GeO_2 y porque tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

15

$$\begin{aligned} GeO_2/SiO_2 &= 0 \text{ y } 0.5 \\ R^+/(SiO_2 + GeO_2) &= 0.01-1.0, \\ F^-/(SiO_2 + GeO_2) &= 0.0-3.0, \\ OH^-/(SiO_2 + GeO_2) &= 0.0-3.0, \\ (F^- + OH^-)/(SiO_2 + GeO_2) &= 0.01-3.0 \\ H_2O/(SiO_2 + GeO_2) &= 1-50. \end{aligned}$$

20

16. Un procedimiento según las reivindicaciones 14 y 15, caracterizado porque el anión es fluoruro y porque tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

25

$$\begin{aligned} GeO_2/SiO_2 &= 0 \text{ y } 0.5 \\ R^+/(SiO_2 + GeO_2) &= 0.01-1.0, \\ F^-/(SiO_2 + GeO_2) &= 0.01-3.0, \\ H_2O/(SiO_2 + GeO_2) &= 1-50. \end{aligned}$$

30

17. Un procedimiento según las reivindicaciones 14 y 15, caracterizado porque el anión es hidróxido y porque tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$$\begin{aligned} GeO_2/SiO_2 &= 0 \text{ y } 0.5 \\ R^+/(SiO_2 + GeO_2) &= 0.01-1.0, \\ OH^-/(SiO_2 + GeO_2) &= 0.01-3.0, \end{aligned}$$



- 5 18. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado porque la mezcla de reacción comprende además, al menos, una fuente de uno o más elementos trivalentes X.
- 10 19. Un procedimiento según las reivindicaciones 14 a 18, caracterizado porque la mezcla de reacción comprende además, al menos una fuente de otro u otros elementos tetravalentes Y, distintos de Si y Ge.
- 20 20. Un procedimiento según las reivindicaciones 14 a 19, caracterizado porque la fuente de catión orgánico R es N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-octametiloctahidropentalen-2,5-diamonio.
- 15 21. Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el catión orgánico R es añadido en forma seleccionada entre hidróxido, otra sal y una mezcla de hidróxido y otra sal.
- 20 22. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 21, caracterizado porque a la mezcla de reacción se le añade una cantidad del material cristalino microporoso como promotor de la cristalización, en una cantidad comprendida entre 0,01 y 20% en peso con respecto al total de óxidos inorgánicos añadidos.
- 25 23. Uso del material cristalino microporoso descrito en las reivindicaciones 1 a 13 y preparado según el proceso descrito en las reivindicaciones 14 a 22 como catalizador o componente de catalizadores en procesos de transformación de compuestos orgánicos.
- 30 24. Uso del material cristalino microporoso descrito en las reivindicaciones 1 a 13 y preparado según el proceso descrito en las reivindicaciones 14 a 22 en procesos de separación de compuestos orgánicos.
- 25 25. Uso del material cristalino microporoso descrito en las reivindicaciones 1 a 13 y preparado según el proceso descrito en las reivindicaciones 14 a 22 como adsorbente en procesos de adsorción de compuestos orgánicos.

26. Uso del material cristalino microporoso según la reivindicación 25 como adsorbente selectivo de CO₂ en presencia de hidrocarburos.

5 27. Uso del material cristalino microporoso según la reivindicación 26 caracterizado porque los hidrocarburos están seleccionados entre metano, etano, etileno y combinaciones de los mismos.

10 28. Uso del material cristalino microporoso según la reivindicación 25 como adsorbente en procesos de adsorción de hidrocarburos de 1 o 2 carbonos.

29. Uso del material cristalino microporoso según la reivindicación 28 como adsorbente selectivo de etileno en presencia de etano.

15 30. Uso del material cristalino microporoso según la reivindicación 28 como adsorbente selectivo de etileno en presencia de metano.

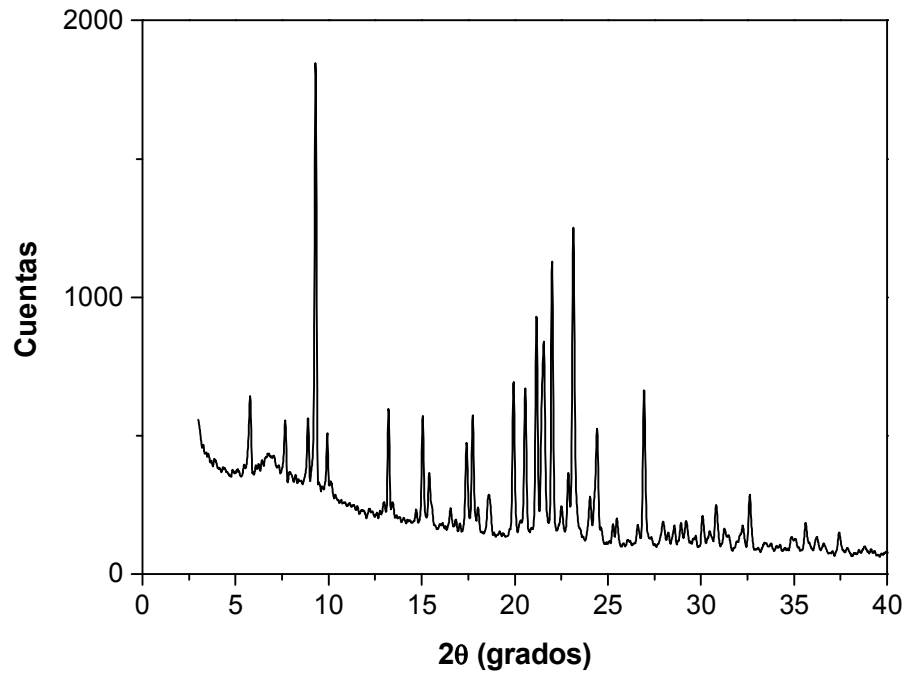


FIG. 1

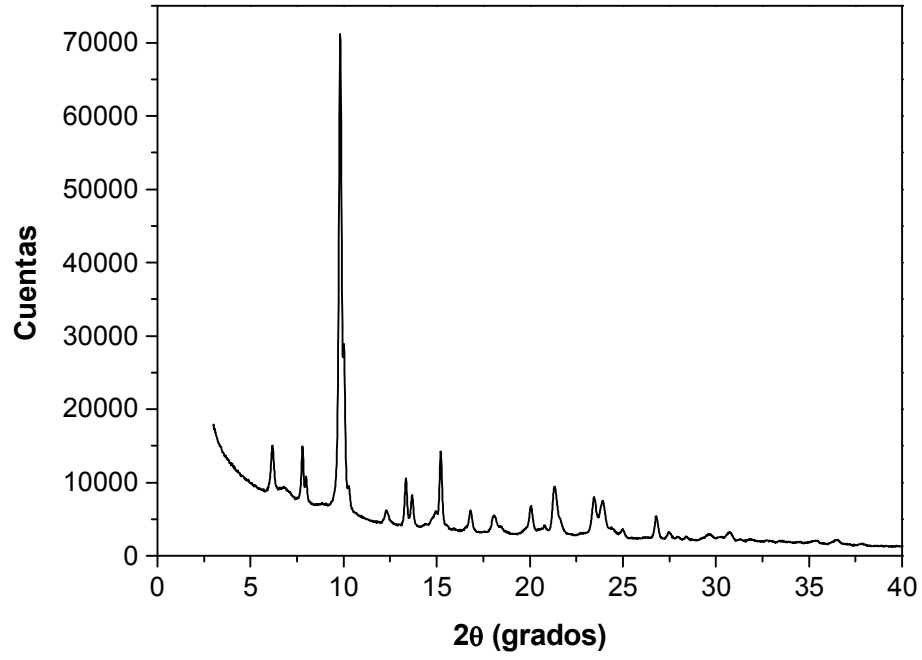


FIG. 2

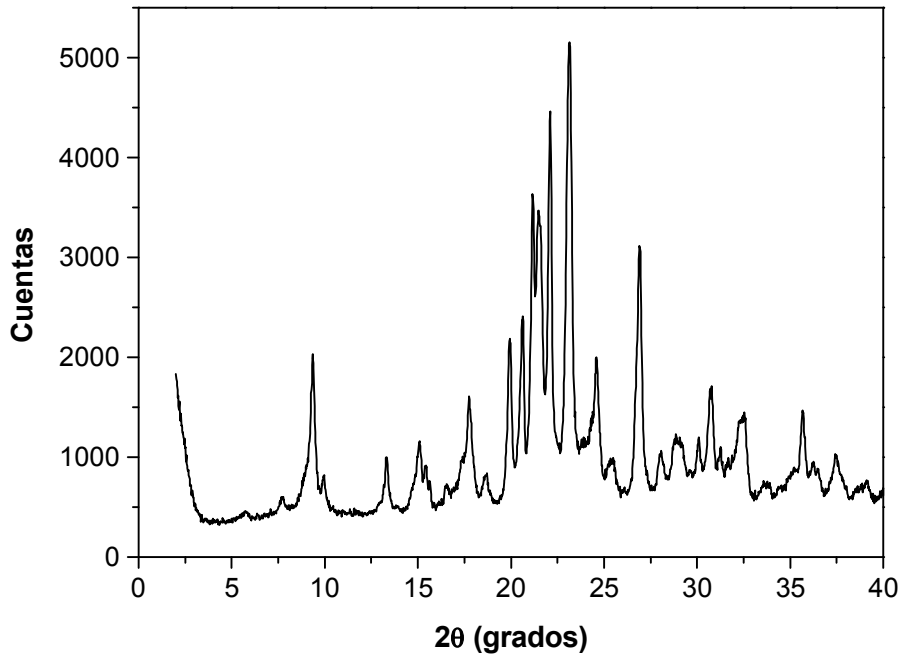


FIG. 3

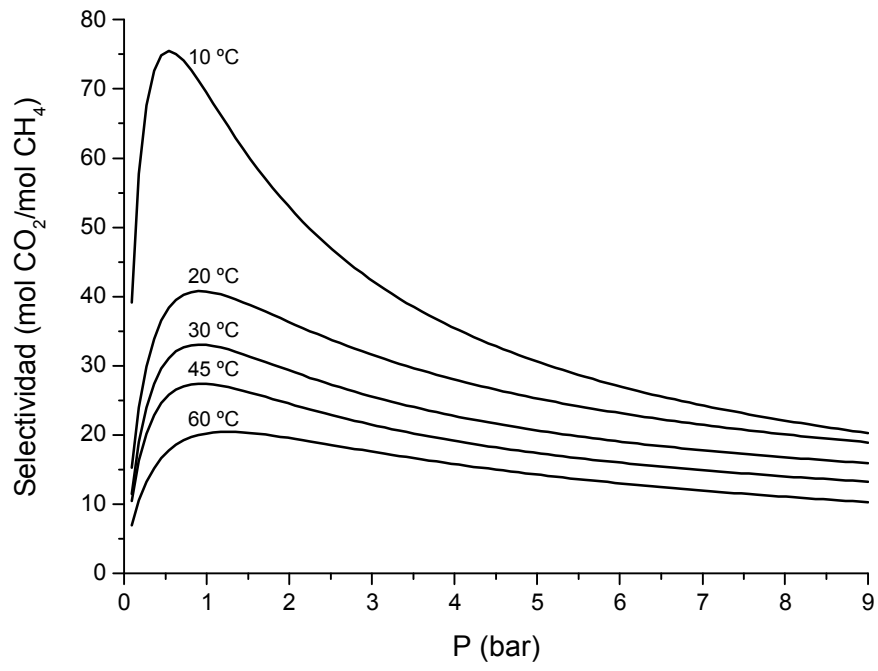


FIG. 4



②¹ N.º solicitud: 201430935

②² Fecha de presentación de la solicitud: 20.06.2014

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2211476 T3 (INSTITUT FRANÇAIS DE PÉTROLE) 04.04.2001, página 2, líneas 60-67; página 4, líneas 23-67.	1-30
A	US 491006 A (ZONES et al.) 31.01.1893, ejemplo 1.	1-30
A	US 4973781 A (VALYOCSIK ERNEST W et al.) 27.11.1990, ejemplos 1-8.	1-30
A	WANG, Zhuopeng; YU, Jihong; XU, Ruren. Needs and trends in rational synthesis of zeolitic materials. Chemical Society Reviews, 2012, vol. 41, no 5, p. 1729-1741; apartado 3.	1-30
A	BONENFANT, Danielle, et al. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. Science and Technology of Advanced Materials, 2008, vol. 9, no 1, p. 013007; apartado 2.	23-30

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 n.º:

Fecha de realización del informe
29.10.2015

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B39/48 (2006.01)

B01J29/04 (2006.01)

B01D53/02 (2006.01)

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

C01B, B01J, B01D

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.10.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-30	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-30	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	ES 2211476 T3 (INSTITUT FRANÇAIS DE PÉTROLE)	04.04.2001
D02	US 491006 A (ZONES et al.)	31.01.1893
D03	US 4973781 A (VALYOCSEK ERNEST W et al.)	27.11.1990
D04	WANG, Zhuopeng; YU, Jihong; XU, Ruren. Chemical Society Reviews, vol. 41, no 5, p.1729-1741.	2012
D05	BONENFANT, Danielle, et al. Science and Technology of Advanced Materials, vol. 9, no 1, p. 013007.	2008

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 de naturaleza zeolítica caracterizado porque tiene, en estado calcinado y en ausencia de defectos en su red cristalina manifestados por la presencia de silanoles, la fórmula empírica $x(M1/nXO_2) : yYO_2 : gGeO_2 : (1-g)SiO_2$ en la que:

M está seleccionado entre H⁺, al menos un catión inorgánico de carga +n, y una mezcla de ambos,

X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3,

Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4 distinto de Si,

x toma un valor comprendido entre 0 y 0,2, ambos incluidos,

y toma un valor comprendido entre 0 y 0,1, ambos incluidos,

g toma un valor comprendido entre 0 y 0,5, ambos incluidos

y porque el material, tal y como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X característico.

Así mismo, tiene por objeto el procedimiento de obtención de dicho material, basado en el uso de N², N², N², N⁵, N⁵, N⁵, 3a, 6a-octametilohidropentalen-2,5-diamonio como agente director de estructura y su uso como adsorbente de CO₂ en presencia de hidrocarburos.

El documento D01 describe un procedimiento de obtención de una zeolita con una red microporosa monodimensional de fórmula $0-20R_2O : 0-10T_2O_3 : 100XO_2$ donde r representa un catión monovalente o 1/n de un catión de valencia n, T representa al menos un elemento seleccionado entre el aluminio, hierro, galio, boro, titanio, vanadio, circonio, molibdeno, arsénico, antimonio, cromo y magnesio, X representa el silicio y/o el germanio.

En la obtención de dicha zeolita se emplea como agente director de estructura un derivado alquilado de polimetileno alfa-w diamonio (página 2, líneas 60 - 67; página 4, líneas 23 - 67).

El documento D02 describe una zeolita con una relación molar de óxidos $(0.1 \text{ a } 2.0)Q_2O : (0.1 \text{ a } 2.0)M_2O : W_2O_3 : (\text{mayor de } 10)Y_2O$ donde M es un catión de un metal alcalino, W se selecciona entre aluminio, galio, hierro o mezclas, Y se selecciona entre silicio, germanio y mezclas y Q es el catión hexametil [4.3.3.0] propelano-8,11-diamonio. Dicha zeolita, presenta un patrón de difracción de rayos X característico (ejemplo 1).

El documento D03, relativo a una zeolita porosa, su procedimiento de obtención y su uso como catalizador en la transformación de compuestos orgánicos, describe una zeolita con una relación molar $XO_2 : Y_2O_3$ al menos igual a 4 donde X representa silicio o germanio e Y representa aluminio, boro, cromo, hierro y/o galio con un patrón de difracción de rayos X característico. Para la obtención de dicha zeolita se utiliza como agente director de estructura el catión divalente N,N,N,N',N',N'-hexametilpentano-diamonio (ejemplos 1-8).

En el documento D04, se describe la necesidad y las tendencias en la síntesis racional de materiales zeolíticos. En concreto, describe la tendencia a la obtención de agentes directores de estructura basados en cationes de amonio cuaternario policíclico o dicuaternario mediante procesos multietapa. Así como, la tendencia a introducir elementos alternativos en las estructuras de las zeolitas (apartado 3).

En el documento D05 se estudian los principales factores en la adsorción de CO₂ sobre zeolitas. Entre otros, la basicidad de la zeolita, la polaridad, la distribución de tamaños, el número de cationes intercambiables, la relación Si/Al, el tamaño de poro, etc. (apartado 2).

Ninguno de los documentos D01-D05, ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga un material cristalino microporoso con el mismo patrón de difracción de rayos X como el que se recoge en la reivindicación 1 así como tampoco el uso de N₂, N₂, N₅, N₅, 3a, 6a-octametilhidropentalen-2,5-diamonio como agente director de estructura.

Además dicho material ni dicho uso serían obvios para un experto en la materia a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-30 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)