

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 057**

51 Int. Cl.:

C01B 37/02 (2006.01)
C01B 39/08 (2006.01)
C01B 39/12 (2006.01)
C01B 39/40 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01)
B01J 29/89 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2013 PCT/EP2013/058481**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13160345**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2013 E 13720843 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2841383**

54 Título: **Materiales zeolíticos y métodos para su preparación usando compuestos de alqueniltrialquilamonio**

30 Prioridad:

24.04.2012 EP 12165356

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

05.06.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**FEYEN, MATHIAS;
MÜLLER, ULRICH;
PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;
SCHAACK, BERND, BASTIAN;
AHRENS, SEBASTIAN;
GERHARD, DIRK;
SON, SUNGHEE;
IFFLAND, GABRIELE y
SEELIG, BIANCA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 615 057 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales zeolíticos y métodos para su preparación usando compuestos de alquieniltrialquilamonio

Descripción

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material zeolítico así como a un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI como tal y que puede obtenerse a partir del procedimiento inventivo, así como al uso de los materiales zeolíticos inventivos en aplicaciones específicas. Además, la presente invención se refiere al uso de un catión de alquieniltrialquilamonio que contiene un resto alqueniilo como agente de control de estructura en la síntesis de materiales microporosos, y en particular en la síntesis de materiales zeolíticos.

10 Introducción

15 Los tamices moleculares se clasifican por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (Structure Commission of the International Zeolite Association) según las normas de la comisión de la IUPAC sobre nomenclatura de zeolitas. Según esta clasificación, a las zeolitas de tipo armazón y otros tamices moleculares microporosos cristalinos, para los que se ha establecido una estructura, se les asigna un código de tres letras y se describen en el Atlas of Zeolite Framework Types, 5ª edición, Elsevier, Londres, Inglaterra (2001). Entre dichos materiales, los que presentan la estructura de armazón de tipo MFI constituyen una clase importante de materiales zeolíticos que se usan en una variedad de aplicaciones y han adquirido en particular importancia en la industria química y de manera notable en el campo de la petroquímica. Además, muchos materiales zeolíticos que presentan la estructura de armazón de tipo MFI han encontrado uso en el importante campo de la catálisis heterogénea. Como ejemplos prominentes de materiales zeolíticos que han encontrado uso en estos campos técnicos, pueden mencionarse ZSM-5 y la silicalita de tianio TS-1.

25 Normalmente, como para muchos materiales microporosos, los materiales zeolíticos que tienen la estructura de armazón MFI se sintetizan con la ayuda de moldes orgánicos empleados como agentes de control de estructura en el procedimiento de autoorganización que conduce a su cristalización. A este respecto, a menudo se emplean compuestos que contienen amonio cuaternario, como por ejemplo para la síntesis de las zeolitas mencionadas anteriormente que tienen la estructura de armazón de tipo MFI ZSM-5 y TS-1. Más específicamente, el documento US 3.702.886 por ejemplo se refiere a ZSM-5 y a su síntesis usando tetrapropilamonio como agente de control de estructura en la síntesis. El documento US 4.410.01, por otra parte, se refiere a la zeolita TS-1 y a su síntesis que, al igual que para ZSM-5, puede lograrse con la ayuda de compuestos que contienen tetrapropilamonio. Pueden encontrarse ejemplos adicionales para procedimientos para la síntesis de materiales zeolíticos con la ayuda de compuestos de tetraalquilamonio por ejemplo en los documentos US 2007/0135637 A1 y US 2008/0000354 A1.

35 Los documentos US 8.007.763 B2, US 8.007.763 B2, y WO 2008/083045 A2, por otra parte, se refieren a materiales zeolíticos y a su síntesis empleando compuestos que contienen benciltrimetilamonio o bien en combinación con cristales simiente o bien con un material de molde orgánico adicional. Con respecto a ejemplos adicionales de compuestos de amonio cuaternario usados como agentes de control de estructura en la síntesis de materiales microporosos, puede citarse el documento WO 2007/021404 A1, que se refiere a la síntesis de tamices moleculares de aluminofosfato o silicoaluminofosfato que emplean compuestos de trialquilamonio que incluyen o bien un resto cicloalquilo, un resto heterocíclico o un resto aromático como el cuarto sustituyente que constituye el catión de amonio cuaternario contenido en los mismos. Pueden encontrarse ejemplos para el uso de compuestos de amonio cuaternario más complejos en la síntesis de materiales zeolíticos por ejemplo en el documento US 4.544.538, que se refiere específicamente a la zeolita SSZ-13 que tiene la estructura de armazón CHA.

45 El documento US 5 919 430 se refiere a un procedimiento para preparar silicatos de metal cristalinos microporosos y mesoporosos que comprenden una reacción hidrotérmica de una fuente de silicio en presencia de una fuente de metal y un molde, tal como hidróxido de tetraalquilamonio, en el que se usa un óxido mixto pirogénico de metal-silicio como la fuente de silicio y metal.

50 Pese a la amplia variedad de materiales zeolíticos disponibles tanto en vista del gran número de tipos diferentes de estructura de armazón microporosa, como con respecto a las propiedades químicas y físicas proporcionadas por los numerosos compuestos de zeolita diferentes conocidos con respecto a cada uno de los tipos de estructura de armazón, sigue habiendo una necesidad continua para proporcionar materiales zeolíticos adicionales que presenten propiedades químicas y físicas todavía desconocidas. Además, en vista de la poca cantidad de control en los procedimientos de autoorganización que conducen a la estructura microporosa, existe una necesidad particular de metodologías sintéticas que permitan la variación gradual de las propiedades químicas y físicas de los materiales zeolíticos resultantes para hacer posible el ajuste fino del producto resultante en función de los requisitos específicos necesarios para una aplicación dada.

Descripción detallada

5 Por tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI que presenta propiedades químicas y físicas únicas en particular con respecto a posibles aplicaciones tales como en el campo de la catálisis, así como un método para obtener un material zeolítico de este tipo. Además, el objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de un material zeolítico único de este tipo que tiene una estructura de armazón de tipo MFI que permite el ajuste fino de sus propiedades físicas y químicas con el fin de lograr una versatilidad mejorada en relación con requisitos específicos en aplicaciones dadas y en particular para proporcionar una alta variabilidad y por tanto un potencial de optimización mejorado en aplicaciones catalíticas y similares.

10 Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI que comprende las etapas de:

(1) proporcionar una mezcla que comprende una o más fuentes para YO_2 y uno o más compuestos que contienen un catión de alqueniltrialquilamonio $R^1R^2R^3R^4N^+$ como agente de control de estructura; y

15 (2) cristalizar la mezcla obtenida en la etapa (1) para obtener un material zeolítico; en el que Y es un elemento tetravalente y en el que R^1 , R^2 y R^3 independientemente entre sí representan n-propilo; y R^4 representa 2-propen-1-ilo o 1-propen-1-ilo.

20 Por tanto, se ha encontrado sorprendentemente que usando un catión de alqueniltrialquilamonio como agente de control de estructura en un procedimiento para la preparación de un material zeolítico, en el que el catión de alqueniltrialquilamonio contiene un resto alqueno, puede obtenerse un material zeolítico que presenta propiedades físicas y químicas únicas, en particular con respecto a las propiedades hidrófobas/hidrófilas del material resultante, en particular en comparación con materiales obtenidos con cationes de alqueniltrialquilamonio que contienen exclusivamente restos alquilo tal como se muestra, por ejemplo, en la sección experimental de la presente solicitud. Dichas propiedades únicas también son responsables de otras propiedades físicas y químicas únicas de los materiales obtenidos según el procedimiento inventivo, que pueden observarse en particular por las propiedades catalíticas mejoradas de los materiales obtenidos mediante el procedimiento inventivo tal como se muestra también, por ejemplo, en la sección experimental de la presente solicitud.

30 Por tanto, la presente invención también se refiere al uso de un compuesto que contiene un catión de alqueniltrialquilamonio $R^1R^2R^3R^4N^+$ como agente de control de estructura en la síntesis de material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI, en el que el compuesto que contiene catión de alqueniltrialquilamonio $R^1R^2R^3R^4N^+$ es uno o más compuestos que contienen un catión de alqueniltrialquilamonio $R^1R^2R^3R^4N^+$ tal como se usa en la etapa (1) del procedimiento inventivo.

35 Según el procedimiento de la invención, se proporcionan una o más fuentes para YO_2 en la etapa (1), en el que dicha una o más fuentes pueden proporcionarse de cualquier forma concebible siempre que un material zeolítico que comprende YO_2 pueda cristalizar en la etapa (2). Preferiblemente, YO_2 se proporciona como tal y/o tiene un compuesto que comprende YO_2 como resto químico y/o como compuesto que se transforma químicamente (parcial o en su totalidad) en YO_2 durante el procedimiento inventivo.

40 En cuanto a YO_2 y/o precursores del mismo empleados en el procedimiento inventivo, no hay restricción particular respecto al uno o más elementos a los que se refiere Y, siempre que dicho elemento sea un elemento tetravalente y que esté comprendido en el material zeolítico cristalizado en la etapa (2). En particular, dentro del significado de la presente invención, YO_2 está comprendido al menos parcialmente y preferiblemente en su totalidad en la estructura de armazón del material zeolítico como elemento de construcción de estructura, en contraposición a elementos no de armazón que pueden estar presentes en los poros y cavidades formados por la estructura de armazón y típicos para materiales zeolíticos en general. Por tanto, teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, Y puede representar cualquier elemento tetravalente concebible, representando Y o bien un único elemento tetravalente o bien varios. Los elementos tetravalentes preferidos según la presente invención incluyen Si, Sn, Ti, Zr, Ge, así como combinaciones de dos cualquiera o más de los mismos. Según realizaciones preferidas de la presente invención, Y representa Si y/o Sn, en las que según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, Y comprende Si e incluso más preferiblemente Y es Si.

50 En realizaciones preferidas de la presente invención, en las que Y representa Si o una combinación de Si con uno o más elementos tetravalentes adicionales, la fuente para SiO_2 proporcionada preferiblemente en la etapa (1) también puede ser cualquier fuente concebible. Por tanto, a modo de ejemplo, puede usarse cualquier tipo de sílice y/o silicatos y/o derivados de sílice, en los que preferiblemente la una o más fuentes para YO_2 comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en sílice de humo, hidrosiles de sílice, sílices sólidas amorfas reactivas, gel de sílice, ácido silícico, vidrio soluble, metasilicato de sodio hidratado, sesquisilicato, disilicato, sílice coloidal, sílice pirogénica, ésteres de ácido silícico, o pueden usarse igualmente mezclas de dos cualquiera o más

de los compuestos mencionados anteriormente. Según realizaciones particularmente preferidas, la una o más fuentes para YO₂ usadas en la etapa (1) del procedimiento inventivo se seleccionan del grupo que consiste en sílice de humo, hidrosoles de sílice, sílices sólidas amorfas reactivas, gel de sílice, sílice coloidal, sílice pirogénica, tetraalcoxisilanos, incluyendo mezclas de dos cualquiera o más de los mismos. Según dichas realizaciones particularmente preferidas, se prefiere además que la una o más fuentes para YO₂ se seleccionen del grupo que consiste en sílice de humo, sílices sólidas amorfas reactivas, gel de sílice, sílice pirogénica, tetraalcoxisilanos (C₁-C₃), y mezclas de dos cualquiera o más de los mismos, en las que más preferiblemente la una o más fuentes para YO₂ se seleccionan del grupo que consiste en sílice de humo, tetraalcoxisilanos (C₁-C₂), así como mezclas de dos o más de los mismos, en las que incluso más preferiblemente según el procedimiento inventivo, la una o más fuentes para YO₂ comprenden sílice de humo y/o tetraetoxisilano.

Con referencia al uno o más cationes de alqueniltrialquilamonio, R¹R²R³R⁴N⁺ proporcionados en la mezcla según la etapa (1) del procedimiento inventivo, no hay restricción particular respecto al tipo y/o la cantidad de los mismos siempre que R¹, R² y R³ representen n-propilo y R⁴ represente 2-propen-1-ilo (-CH₂-CH=CH₂) o 1-propen-1-ilo (-CH=CH-CH₃), siempre que el tipo y/o la cantidad de los mismos que se proporcionan en la etapa (1) permita la cristalización de un material zeolítico en la etapa (2).

Según realizaciones preferidas, el uno o más compuestos que contienen cationes de alqueniltrialquilamonio R¹R²R³R⁴N⁺ contienen una o más sales. En principio, según dichas realizaciones preferidas, no hay restricción particular respecto al contraión para el uno o más cationes de alqueniltrialquilamonio R¹R²R³R⁴N⁺, de nuevo siempre que estos permitan la cristalización de un material zeolítico en la etapa (2) del procedimiento inventivo mediante la acción de control de la estructura del uno o más de los cationes de alqueniltrialquilamonio R¹R²R³R⁴N⁺ mencionados anteriormente. Por tanto, a modo de ejemplo, el uno o más compuestos que contienen cationes de alqueniltrialquilamonio R¹R²R³R⁴N⁺ pueden comprender uno o más hidróxidos y/o haluros, en los que preferiblemente el uno o más compuestos de alqueniltrialquilamonio comprenden uno o más sales de bromo, cloro y/o hidróxido, en los que más preferiblemente el uno o más compuestos que contienen cationes de alqueniltrialquilamonio se seleccionan del grupo que consiste en hidróxidos, haluros, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en hidróxido, cloro, bromo, y mezclas de dos o más de los mismos, en los que según realizaciones particularmente preferidas, el uno o más compuestos que contienen cationes de alqueniltrialquilamonio R¹R²R³R⁴N⁺ se proporcionan como sus sales de hidróxido en la etapa (1) del procedimiento inventivo.

Por tanto, según realizaciones particularmente preferidas, el uno o más compuestos que contienen cationes de alqueniltrialquilamonio R¹R²R³R⁴N⁺ proporcionados en la etapa (1) comprenden hidróxido de *N*-(2-propen-1-il)-tri-*n*-propilamonio y/o hidróxido de *N*-(1-propen-1-il)-tri-*n*-propilamonio.

En cuanto a la cantidad en la que pueden proporcionarse el uno o más cationes de alqueniltrialquilamonio R¹R²R³R⁴N⁺ en la mezcla en la etapa (1) del procedimiento inventivo, de nuevo no hay restricción particular a este respecto siempre que un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI pueda cristalizar en la etapa (2) del procedimiento inventivo. Por tanto, a modo de ejemplo, la razón molar del uno o más cationes de alqueniltrialquilamonio R¹R²R³R⁴N⁺ : YO₂ proporcionados en la mezcla puede oscilar en cualquier valor entre 0,01 y 5, en la que preferiblemente la razón molar está comprendida en el intervalo de desde 0,03 hasta 2, más preferiblemente desde 0,05 hasta 1, más preferiblemente desde 0,1 hasta 0,5, e incluso más preferiblemente desde 0,13 hasta 0,3. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, la razón molar del uno o más cationes de alqueniltrialquilamonio R¹R²R³R⁴N⁺ : YO₂ proporcionada en la mezcla según la etapa (1) está comprendida en el intervalo de desde 0,15 hasta 0,2.

Tal como se indica en lo anterior, no hay restricción particular respecto al uno o más cationes de alqueniltrialquilamonio R¹R²R³R⁴N⁺ proporcionados en la etapa (1) como agente de control de estructura de manera que en principio puede proporcionarse un único tipo de catión de alqueniltrialquilamonio o mezclas de dos tipos diferentes de cationes de alqueniltrialquilamonio en la etapa (1) del procedimiento inventivo. Según realizaciones preferidas de la presente invención, se proporcionan dos o más compuestos que contienen R¹R²R³R⁴N⁺ en la etapa (1).

Según dichas realizaciones preferidas y particularmente preferidas en las que se proporcionan dos tipos diferentes de cationes de alqueniltrialquilamonio en la etapa (1) del procedimiento inventivo, R⁴ del primer catión es 2-propen-1-ilo y R⁴ del segundo catión es 1-propen-1-ilo, en los que R¹, R² y R³ de dichos dos cationes son idénticos y representan n-propilo.

Por tanto, se prefieren realizaciones de la presente invención en las que la mezcla proporcionada en la etapa (1) comprende dos o más compuestos que contienen R¹R²R³R⁴N⁺, en los que R⁴ de los dos o más compuestos son diferentes entre sí y representan 2-propen-1-ilo y 1-propen-1-ilo y R¹, R² y R³ representan n-propilo.

Además, según dichas realizaciones particularmente preferidas de la presente invención en las que la mezcla proporcionada en la etapa (1) comprende dos compuestos que contienen R¹R²R³R⁴N⁺, en los que R⁴ del primer

compuesto (A) es 2-propen-1-ilo y contiene un resto alqueno $-\text{CH}=\text{CH}_2$ de cadena terminal y R^4 del segundo compuesto (B) es 1-propen-1-ilo y contiene un resto $-\text{CH}_3$ de cadena terminal, como para cualquiera de las realizaciones según la presente invención en las que se proporcionan dos o más compuestos que contienen $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ en la etapa (1), no hay restricción particular respecto a las cantidades relativas en las que se emplean los tipos individuales de compuestos que contienen $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ uno con respecto al otro. Por tanto, en cuanto a la razón molar de dos o más compuestos que contienen $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ diferentes y en particular de los dos cationes $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ diferentes proporcionados en la mezcla de la etapa (1) del procedimiento inventivo según las realizaciones particulares y preferidas mencionadas anteriormente, dicha razón puede adoptar cualquier valor concebible siempre que un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI pueda cristalizar en la etapa (2) del procedimiento inventivo. Sin embargo, se prefiere según la presente invención que según realizaciones preferidas en las que la mezcla proporcionada en la etapa (1) comprende dos compuestos que contienen $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ en los que R^4 del primer compuesto (A) es 2-propen-1-ilo y contiene un resto alqueno $-\text{CH}=\text{CH}_2$ de cadena terminal y R^4 del segundo compuesto (B) es 1-propen-1-ilo y contiene un resto $-\text{CH}_3$ de cadena terminal, aunque en principio puede emplearse cualquier razón molar adecuada de dichos dos compuestos (A) y (B) en el procedimiento inventivo, se prefiere que la razón A : B en la mezcla proporcionada en la etapa (1) esté comprendida en el intervalo de desde 25 : 75 hasta 99 : 1, más preferiblemente de desde 50 : 50 hasta 98 : 2, más preferiblemente de desde 75 : 25 hasta 97 : 3, e incluso más preferiblemente de desde 85 : 15 hasta 96 : 4. Según realizaciones particularmente preferidas de la misma, la razón molar A : B de los dos compuestos que contienen $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ proporcionados en la etapa (1) está comprendida en el intervalo de desde 90 : 10 hasta 95 : 5.

Por tanto, se prefieren adicionalmente realizaciones de la presente invención en las que la mezcla proporcionada en la etapa (1) comprende dos compuestos que contienen $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$, en los que R^4 del primer compuesto (A) es 2-propen-1-ilo y contiene un resto $-\text{CH}=\text{CH}_2$ de cadena terminal y R^4 del segundo compuesto (B) es propen-1-ilo y contiene un resto $-\text{CH}_3$ de cadena terminal, y en los que la razón molar A : B en la mezcla proporcionada en la etapa (1) está comprendida preferiblemente en el intervalo de desde 25 : 75 hasta 99 : 1, más preferiblemente de desde 50 : 50 hasta 98 : 2, más preferiblemente de desde 75 : 25 hasta 97 : 3, más preferiblemente de desde 85 : 15 hasta 96 : 4, e incluso más preferiblemente de desde 90 : 10 hasta 95 : 5.

Según realizaciones alternativas de la presente invención que se prefieren, la razón A : B de la mezcla preferida mencionada anteriormente de los compuestos que contienen $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ (A) y (B) en la mezcla proporcionada en la etapa (1) está comprendida en el intervalo de desde 85 : 15 hasta 99 : 1, más preferiblemente de desde 90 : 10 hasta 98 : 2, más preferiblemente de desde 92 : 8 hasta 97 : 3, e incluso más preferiblemente de desde 94 : 6 hasta 96 : 4.

Por tanto, tal como se muestra en la sección experimental de la presente solicitud, además del efecto técnico sorprendente de la presente invención asociado con el uso de los compuestos inventivos que contienen $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ para obtener un material zeolítico único que tiene una estructura de armazón de tipo MFI, se ha encontrado además de manera bastante inesperada que en realizaciones que comprenden dos o más compuestos que contienen $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ diferentes según las realizaciones particularmente preferidas mencionadas anteriormente, variando el contenido relativo de los diferentes cationes $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ en la etapa (1) del procedimiento inventivo, pueden variarse las propiedades específicas y en particular las propiedades hidrófobas únicas de dichos materiales zeolíticos de manera controlada. Como resultado, según dichas realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, se proporciona un procedimiento altamente versátil para la preparación de un material zeolítico único que tiene una estructura de armazón de tipo MFI que permite el ajuste fino específico de las propiedades físicas y químicas del mismo para una aplicación dada, permitiendo por tanto un alto grado de optimización. Esto no sólo constituye un método altamente eficaz para proporcionar dicho material zeolítico único que está perfectamente adaptado con respecto a una aplicación dada que depende de las propiedades físicas de los materiales tales como por ejemplo en aplicaciones que implican la adsorción y/o separación de compuestos químicos con la ayuda de un material zeolítico, sino que incluso puede permitir un grado considerable de potencial de optimización en aplicaciones catalíticas en las que el material zeolítico único, que tiene una estructura de armazón de tipo MFI que puede obtenerse y/o se obtiene según el procedimiento de la presente invención puede actuar como material de catalizador y/o soporte de catalizador.

A este respecto, según realizaciones altamente preferidas de la presente invención, los compuestos primero y segundo (A) y (B) son isómeros constitucionales con respecto a la posición del doble enlace en R^4 , siendo dichos isómeros constitucionales hidróxido de *N*-(2-propen-1-il)-tri-*n*-propilamonio e hidróxido de *N*-(1-propen-1-il)-tri-*n*-propilamonio.

Según la presente invención, se prefiere que la mezcla proporcionada en la etapa (1) comprenda además una o más fuentes para X_2O_3 , en la que X es un elemento trivalente. En particular, tal como se demuestra en la sección experimental de la presente solicitud, además de las propiedades físicas y químicas únicas mencionadas anteriormente del material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI que puede obtenerse según el procedimiento inventivo, se ha encontrado además sorprendentemente que según realizaciones del procedimiento inventivo en las que se proporcionan adicionalmente una o más fuentes para X_2O_3 en la etapa (1), las propiedades adicionales proporcionadas al material zeolítico mediante la incorporación de X_2O_3 en el mismo en particular como

5 elemento de armazón del material zeolítico pueden distinguirse claramente de las propiedades proporcionadas para un material zeolítico mediante la incorporación del mismo elemento trivalente X en un procedimiento que emplea un catión de alqueniltrialquilamonio que contiene exclusivamente restos alquilo en lugar del catión de alqueniltrialquilamonio $R^1R^2R^3R^4N^+$ inventivo. En particular, tal como se mostrará a continuación, se ha encontrado de manera bastante inesperada que según el procedimiento inventivo, el uso de una o más fuentes para X_2O_3 conduce a un material zeolítico del que los sitios para X en la estructura de armazón presentan propiedades claramente diferentes en particular con respecto a su acidez. Como resultado, el procedimiento inventivo proporciona inesperadamente un material zeolítico único en particular con respecto a las propiedades físicas y/o químicas del mismo, en el que esto también se aplica para el elemento trivalente X incorporado en el armazón zeolítico según dichas realizaciones preferidas. Por tanto, puede proporcionarse un material zeolítico que comprende YO_2 y X_2O_3 como elementos de armazón según el procedimiento inventivo que presenta propiedades físicas y/o químicas únicas que pueden usarse ventajosamente en aplicaciones conocidas y futuras y en particular en aplicaciones catalíticas en las que los sitios de X de la estructura de armazón presentan actividades catalíticas y/o cocatalíticas como material de catalizador y/o soporte de catalizador.

15 En cuanto a los elementos que pueden emplearse como elemento trivalente X comprendido en la una o más fuentes para X_2O_3 proporcionadas en la etapa (1), no hay restricción particular según la presente invención respecto a qué elementos o mezclas de elementos pueden emplearse, siempre que un material zeolítico cristalice en la etapa (2) y preferiblemente en las que un material zeolítico que comprende YO_2 y X_2O_3 como elementos de armazón pueda obtenerse en dicha etapa de cristalización. Según realizaciones preferidas de la presente invención, X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, y mezclas de dos o más de los mismos, en las que preferiblemente X es Al y/o B. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, X comprende Al, en las que incluso más preferiblemente X es Al.

25 Según realizaciones alternativamente preferidas de la presente invención, sin embargo, la mezcla proporcionada en la etapa (1) del procedimiento inventivo no contiene sustancialmente fuente para X_2O_3 , en la que preferiblemente X es un elemento trivalente según cualquiera de las realizaciones particulares y/o preferidas definidas en la presente solicitud. Por tanto, según dichas realizaciones alternativamente preferidas de la presente invención, la mezcla proporcionada en la etapa (1) no contiene sustancialmente fuente para X_2O_3 en la que en principio X puede representar uno o más de cualquier elemento trivalente que cuando está presente en la mezcla de la etapa (1) se incorpora en la estructura de armazón del material zeolítico tras la cristalización en la etapa (2), en la que preferiblemente X es Al, y en la que más preferiblemente X es Al y/o B, y en la que incluso más preferiblemente X es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Al, B, In y Ga. Sin embargo, según realizaciones particularmente preferidas, la mezcla proporcionada en la etapa (1) del procedimiento inventivo no comprende sustancialmente fuente para X_2O_3 en la que X es cualquier elemento trivalente que puede incorporarse en la estructura de armazón zeolítica en la etapa de cristalización (2) del procedimiento inventivo.

35 Dentro del significado de la presente invención, el término "sustancialmente" tal como se emplea en la presente solicitud con respecto a la cantidad de una fuente de X_2O_3 contenida en la mezcla proporcionada en la etapa (1) indica una cantidad del 0,1% en peso o menos de la cantidad total de una cualquiera o más fuentes para X_2O_3 , preferiblemente el 0,05% en peso o menos, más preferiblemente el 0,001% en peso o menos, más preferiblemente el 0,0005% en peso o menos, e incluso más preferiblemente el 0,0001% en peso o menos de las mismas.

40 Según realizaciones de la presente invención en las que la mezcla en la etapa (1) comprende una o más fuentes para X_2O_3 se prefiere en casos en los que una o más fuentes de Al_2O_3 está contenida en la mezcla que dicha una o más fuentes comprenda uno o más compuestos seleccionados de aluminio, alcóxidos de aluminio, alúmina y aluminatos, más preferiblemente uno o más aluminatos, en los que uno o más aluminatos son preferiblemente una o más sales de aluminato seleccionadas del grupo que consiste en aluminatos de metales alcalinos, hidróxido de aluminio, y mezclas de dos o más de los mismos. Según realizaciones particularmente preferidas de la misma, la una o más fuentes para X_2O_3 comprenden hidróxido de aluminio y/o uno o más aluminatos de metales alcalinos, siendo el metal alcalino preferiblemente sodio y/o potasio, y siendo más preferiblemente sodio. Alternativamente, según realizaciones en las que la una o más fuentes para X_2O_3 comprenden aluminio, se prefiere que dicha una o más fuentes comprendan polvo de aluminio. Además, según realizaciones en las que la una o más fuentes para X_2O_3 comprenden uno o más alcóxidos de aluminio, no hay restricción particular respecto a los sustituyentes de alcóxido contenidos en las mismas, siempre que un material zeolítico pueda cristalizar en la etapa (2) del procedimiento inventivo. Por tanto, a modo de ejemplo, puede emplearse uno o más alcóxidos de aluminio seleccionados del grupo que consiste en alcóxidos (C_1-C_5), preferiblemente alcóxidos (C_1-C_4), más preferiblemente alcóxidos (C_2-C_3), e incluso más preferiblemente alcóxidos C_3 ramificados, en los que incluso más preferiblemente la una o más fuentes para X_2O_3 comprenden triisopropilato de aluminio.

Según las realizaciones alternativamente preferidas de la presente invención en las que la mezcla proporcionada en la etapa (1) del procedimiento inventivo no contiene sustancialmente fuente para Al_2O_3 , se prefiere por consiguiente que la mezcla proporcionada en la etapa (1) no comprenda cantidad sustancial de una cualquiera de las fuentes particulares y preferidas mencionadas anteriormente para Al_2O_3 seleccionadas entre alúmina y/o aluminatos.

En cuanto a realizaciones de la presente invención en las que se proporcionan una o más fuentes para X_2O_3 en la etapa (1), no se aplica ninguna restricción particular según la presente invención ni con referencia al tipo de la una o más fuentes para X_2O_3 , ni con respecto a las cantidades en que se usan. Por tanto, a modo de ejemplo, en relación con la cantidad de la una o más fuentes para YO_2 proporcionadas en la mezcla de la etapa (1), la razón molar $YO_2 : X_2O_3$ de la mezcla puede oscilar en cualquier valor entre 0,5 y 500, en la que preferiblemente se proporcionan razones molares comprendidas en el intervalo de desde 1 hasta 400, más preferiblemente desde 5 hasta 300, más preferiblemente desde 20 hasta 200, más preferiblemente desde 30 hasta 150, e incluso más preferiblemente de desde 35 hasta 120. Según realizaciones particularmente preferidas, la razón molar $YO_2 : X_2O_3$ de la mezcla proporcionada en la etapa (1) está comprendida en el intervalo de desde 40 hasta 100.

Según el procedimiento de la presente invención, pueden proporcionarse opcionalmente cristales simiente en la etapa (1), en el que dichos cristales simiente comprenden preferiblemente un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI. Según dichas realizaciones preferidas, los cristales simiente pueden comprender cualquier material zeolítico que tenga una estructura de armazón de tipo MFI, siempre que un material zeolítico cristalice en la etapa (2), que es un material zeolítico que tiene la estructura de armazón de tipo MFI, en el que más preferiblemente el material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI comprendida en los cristales simiente es un material zeolítico obtenido según el procedimiento inventivo, y en el que incluso más preferiblemente el material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI comprendida en los cristales simiente es el mismo que el material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI que entonces cristaliza en la etapa (2). Particularmente preferidos según la presente invención son cristales simiente que comprenden una o más zeolitas seleccionadas del grupo que consiste en ZSM-5, [As-Si-O]-MFI, [Fe-Si-O]-MFI, [Ga-Si-O]-MFI, AMS-1B, AZ-1, Bor-C, boralita C, encilita, FZ-1, LZ-105, H-ZSM-5 monoclinica, mutinaíta, NU-4, NU-5, silicalita, TS-1, TSZ, TSZ-III, TZ-01, USC-4, US-108, ZBH, ZKQ-1B, ZMQ-TB, y mezclas de dos o más de las mismas, en los que más preferiblemente los cristales simiente comprenden ZSM-5, silicalita, TS-1, o mezclas de dos o más de las mismas, y en los que incluso más preferiblemente los cristales simiente comprenden ZSM-5 y/o TS-1. Según una realización incluso más preferida, los cristales simiente comprenden una o más zeolitas seleccionadas del grupo que consiste en ZSM-5, [As-Si-O]-MFI, [Fe-Si-O]-MFI, [Ga-Si-O]-MFI, AMS-1B, AZ-1, Bor-C, boralita C, encilita, FZ-1, LZ-105, H-ZSM-5 monoclinica, mutinaíta, NU-4, NU-5, silicalita, TS-1, TSZ, TSZ-III, TZ-01, USC-4, USI-108, ZBH, ZKQ-1B, ZMQ-TB, y mezclas de dos o más de las mismas, y más preferiblemente una o más zeolitas seleccionadas del grupo que consiste en ZSM-5, silicalita, TS-1, o mezclas de dos o más de las mismas, en los que dicha una o más zeolitas se han obtenido según el procedimiento inventivo, en los que incluso más preferiblemente ZSM-5 y/o TS-1 obtenida según el procedimiento inventivo está comprendida en los cristales simiente.

Según el procedimiento inventivo, puede proporcionarse cualquier cantidad adecuada de cristales simiente en la mezcla según la etapa (1), siempre que un material zeolítico cristalice en la etapa (2). En general, la cantidad de cristales simiente contenidos en la mezcla según la etapa (1) oscila entre el 0,01 y el 30% en peso basado en el 100% en peso de YO_2 en la al menos una fuente para YO_2 , preferiblemente desde el 0,1 hasta el 20% en peso, más preferiblemente desde el 0,5 hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 2 hasta el 8% en peso, e incluso más preferiblemente desde el 4 hasta el 6% en peso

En la etapa (1) según la presente invención, la mezcla puede prepararse mediante cualquier medio concebible, en el que se prefiere el mezclado por agitación, preferiblemente por medio de removido.

En realizaciones preferidas del procedimiento inventivo, la mezcla proporcionada en la etapa (1) comprende además uno o más disolventes. Según el procedimiento inventivo, no hay restricción particular en modo alguno ni con respecto al tipo y/o el número del uno o más disolventes, ni con respecto a la cantidad en que pueden usarse en el procedimiento inventivo siempre que un material zeolítico pueda cristalizar en la etapa (2). Sin embargo, según el procedimiento inventivo, se prefiere que el uno o más disolventes comprendan agua, y más preferiblemente agua destilada, en el que según realizaciones particularmente preferidas el agua destilada se usa como el único disolvente en la mezcla proporcionada en la etapa (1).

Tal como se indicó anteriormente, en realizaciones preferidas del procedimiento inventivo en las que se emplean uno o más disolventes, no hay restricción particular respecto a la cantidad en que pueden usarse, en las que en realizaciones particularmente preferidas que emplean agua y más preferiblemente agua destilada, la razón molar $H_2O : YO_2$ de la mezcla puede oscilar a modo de ejemplo en cualquier cantidad entre 3 y 100, en el que preferiblemente la razón molar empleada está comprendida en el intervalo de desde 5 hasta 50, más preferiblemente de desde 6 hasta 30, más preferiblemente de desde 7 hasta 20, e incluso más preferiblemente de desde 8 hasta 15. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención en las que el agua y preferiblemente el agua destilada está comprendida entre el uno o más disolventes proporcionados en la etapa (1) e incluso más preferiblemente es el único disolvente usado en la mezcla de reacción cristalizada en la etapa (2), la razón molar $H_2O : YO_2$ está comprendida en el intervalo de desde 9 hasta 12.

La presente invención comprende además realizaciones preferidas del procedimiento inventivo en las que se añaden una o más fuentes de uno o más elementos adecuados para la sustitución isomorfa de al menos una parte de los átomos de Y y/o de los átomos de X en la estructura de armazón de zeolita a la mezcla según la etapa (1). A

este respecto, no hay restricción particular según la presente invención ni con respecto al tipo y/o el número ni con respecto a la cantidad en que pueden emplearse dicha una o más fuentes de uno o más elementos adecuados para la sustitución isomorfa. Por tanto, en principio, puede emplearse uno o más elementos adecuados para la sustitución isomorfa siempre que se incorporen al menos parcialmente en la estructura de armazón del material zeolítico cristalizado en la etapa (2) del procedimiento inventivo. Según realizaciones preferidas, el uno o más elementos se seleccionan del grupo que consiste en B, Fe, Ti, Sn, Ga, Ge, Zr, V, Nb, Cu, Zn, Li, Be, y mezclas de dos o más de los mismos, en los que más preferiblemente el uno o más elementos se seleccionan del grupo que consiste en B, Fe, Ti, Sn, Zr, Cu, y mezclas de dos o más de los mismos. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, el uno o más elementos adecuados para la sustitución isomorfa proporcionados en la etapa (1) comprenden Ti y/o B, preferiblemente Ti, en los que incluso más preferiblemente el uno o más elementos son Ti y/o B. Según realizaciones de la presente invención que se prefieren particularmente, Ti se añade como elemento adecuado para la sustitución isomorfa de al menos una parte de los átomos de Y y/o de X en la mezcla según la etapa (1).

Según la realización preferida de la presente invención que incluye uno o más elementos adecuados para la sustitución isomorfa en la mezcla de la etapa (1) del procedimiento inventivo, se prefiere además que no se proporcione adicionalmente una cantidad sustancial de una fuente para Al_2O_3 en la mezcla de la etapa (1) cuando se emplea dicho uno o más elementos adecuados para la sustitución isomorfa, y en el que incluso más preferiblemente no se proporcione en la mezcla una fuente para X_2O_3 en la que X es un elemento trivalente distinto del uno o más elementos adecuados para la sustitución isomorfa, en la que en particular X es uno o más de a Al, B, In, Ga, y mezclas de dos o más de los mismos, y más específicamente Al y/o B.

En cuanto a realizaciones preferidas del procedimiento inventivo en las que la una o más fuentes para la sustitución isomorfa incluyen Ti, en principio no hay restricción particular ni con referencia al tipo y/o la cantidad de la una o más fuentes para Ti ni con respecto a la cantidad en que pueden usarse, en las que se prefiere que se empleen uno o más compuestos precursores de titania entre la una o más fuentes para Ti. Más preferiblemente, el uno o más compuestos precursores de titania se seleccionan del grupo que consiste en ácidos titánicos, ésteres de ácido titánico, y mezclas de dos o más de los mismos, en los que más preferiblemente la una o más fuentes para la sustitución isomorfa comprende uno o más ésteres de ácido titánico, e incluso más preferiblemente uno o más tetraalcoxítitanatos. Entre los tetraalcoxítitanatos que pueden emplearse, se prefiere que estos se seleccionen de tetraalcoxítitanatos (C_1-C_3), más preferiblemente de tetraalcoxítitanatos (C_1-C_2), en los que según realizaciones particularmente preferidas la una o más fuentes para la sustitución isomorfa comprende tetraetoxítitanato. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, se usa tetraetoxítitanato como la única fuente para Ti como elemento adecuado para la sustitución isomorfa en la etapa (1) del procedimiento inventivo.

Tal como se indicó anteriormente, no se aplica ninguna restricción particular con respecto a la cantidad de la una o más fuentes para la sustitución isomorfa proporcionadas preferiblemente en la mezcla en la etapa (1) del procedimiento inventivo. Por tanto, a modo de ejemplo, la razón molar de YO_2 con respecto al uno o más elementos adecuados para la sustitución isomorfa en la mezcla de la etapa (1) del procedimiento inventivo puede estar comprendida en el intervalo de cualquier valor desde 1 hasta 300, en la que se prefiere que dicha razón esté comprendida en el intervalo de desde 5 hasta 150, más preferiblemente de desde 10 hasta 100, más preferiblemente de desde 20 hasta 70, e incluso preferiblemente de desde 25 hasta 50. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención en las que se incluyen uno o más elementos adecuados para la sustitución isomorfa en la mezcla de la etapa (1), se prefiere que la razón molar de YO_2 con respecto a dicho uno o más elementos esté comprendida en el intervalo de desde 30 hasta 40.

En cuanto a la cristalización realizada en la etapa (2) del procedimiento inventivo, no se aplica ninguna restricción particular según la presente invención respecto a los medio reales empleados para permitir la cristalización de un material zeolítico en mezcla de la etapa (1). Por tanto, puede emplearse cualquier medio adecuado en el que se prefiere que la cristalización se logre mediante el calentamiento de la mezcla de la etapa (1). Según dichas realizaciones preferidas, de nuevo no se aplica restricción particular con respecto a la temperatura a la que puede lograrse dicha cristalización, en las que se prefiere que la cristalización se realice con calentamiento a una temperatura comprendida en el intervalo de desde 90 hasta 210°C, más preferiblemente de desde 110 hasta 200°C, más preferiblemente de desde 130 hasta 190°C, e incluso más preferiblemente de desde 145 hasta 180°C. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, el calentamiento preferido de la mezcla proporcionada en la etapa (1) y en la etapa (2) para la cristalización de un material zeolítico se realiza a una temperatura comprendida en el intervalo de desde 155 hasta 170°C.

En lo que se refiere al calentamiento empleado preferiblemente en la etapa (2) del procedimiento inventivo como medio para la cristalización del material zeolítico, dicho calentamiento puede realizarse en principio bajo cualquier presión adecuada siempre que se logre la cristalización. En realizaciones preferidas de la presente invención, la mezcla según la etapa (1) se somete en la etapa (2) a una presión que es elevada con respecto a la presión normal. El término "presión normal" tal como se usa en el contexto de la presente invención se refiere a una presión de 101.325 Pa en el caso ideal. Sin embargo, esta presión puede variar dentro de límites conocidos por el experto en la técnica. A modo de ejemplo, esta presión puede estar en el intervalo de desde 95.000 hasta 106.000 o de desde

96.000 hasta 105.000 o de desde 97.000 hasta 104.000 o de desde 98.000 hasta 103.000 o de desde 99.000 hasta 102.000 Pa.

5 En realizaciones preferidas del procedimiento inventivo en las que está presente un disolvente en la mezcla según la etapa (1), se prefiere además que el calentamiento en la etapa (2) se lleve a cabo en condiciones solvotérmicas, lo que significa que la mezcla se cristaliza bajo presión autógena del disolvente que se usa, por ejemplo realizando el calentamiento en un autoclave u otro recipiente de cristalización adecuado para generar condiciones solvotérmicas. En realizaciones particularmente preferidas en las que el disolvente comprende agua, preferiblemente agua destilada, el calentamiento en la etapa (2) se realiza por consiguiente preferiblemente en condiciones hidrotérmicas.

10 El aparato que puede usarse en la presente invención para la cristalización no está restringido particularmente, siempre que puedan producirse los parámetros deseados para el procedimiento de cristalización, en particular con respecto a las realizaciones preferidas que requieren condiciones de cristalización particulares. En las realizaciones preferidas realizadas en condiciones solvotérmicas, puede usarse cualquier tipo de autoclave o recipiente de digestión.

15 Además, en cuanto al periodo en que se realiza el calentamiento preferido en la etapa (2) del procedimiento inventivo para cristalizar el material zeolítico, de nuevo no hay restricción particular a este respecto siempre que el periodo de calentamiento sea adecuado para lograr la cristalización. Por tanto, a modo de ejemplo, el periodo de calentamiento puede oscilar en cualquier valor entre 5 y 120 h, en el que preferiblemente el calentamiento se realiza desde 8 hasta 80 h, más preferiblemente desde 10 hasta 50 h, e incluso más preferiblemente desde 13 hasta 35 h. Según realizaciones particularmente preferidas, el calentamiento en la etapa (2) del procedimiento inventivo se realiza durante un periodo de desde 15 hasta 25 h.

Según realizaciones preferidas de la presente invención, en las que la mezcla se calienta en la etapa (2), dicho calentamiento puede realizarse durante todo el procedimiento de cristalización o durante sólo una o más partes del mismo, siempre que un material zeolítico cristalice. Preferiblemente, el calentamiento se realiza durante toda la duración de cristalización.

25 Además, con referencia a los medios de cristalización en la etapa (2) del procedimiento inventivo, es posible principalmente según la presente invención realizar dicha cristalización o bien en condiciones estáticas o bien por medio de agitación de la mezcla. Según realizaciones que implican la agitación de la mezcla, no hay restricción particular respecto a los medios mediante los cuales puede realizarse dicha agitación de manera que puede emplearse uno cualquiera de medios de vibración, rotación del recipiente de reacción y/o removido mecánico de la mezcla de reacción para este efecto, en los que según dichas realizaciones se prefiere que la agitación se logre mediante removido de la mezcla de reacción. Sin embargo, según realizaciones alternativamente preferidas, la cristalización se realiza en condiciones estáticas, es decir en ausencia de cualquier medio de agitación particular durante el procedimiento de cristalización.

35 En general, el procedimiento de la presente invención puede comprender opcionalmente etapas adicionales para el tratamiento final y/o la transformación física y/o química adicional del material zeolítico cristalizado en la etapa (2) en la mezcla proporcionada en la etapa (1). El material cristalizado puede someterse por ejemplo a cualquier secuencia de procedimientos de aislamiento y/o lavado, en la que el material zeolítico obtenido a partir de cristalización en la etapa (2) se somete preferiblemente a al menos un procedimiento de aislamiento y al menos uno de lavado.

40 El aislamiento del producto cristalizado puede lograrse mediante cualquier medio concebible. Preferiblemente, el aislamiento del producto cristalizado puede lograrse por medio de métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración, centrifugación y/o decantación, en los que los métodos de filtración pueden implicar etapas de filtración por succión y/o presión. Según realizaciones preferidas, y en particular según las realizaciones particulares y preferidas de la presente invención en las que se han empleado uno o más elementos adecuados para la sustitución isomorfa, se prefiere que la mezcla de reacción se ajuste a un pH comprendido en el intervalo de desde 6 hasta 8, preferiblemente desde 6,5 hasta 7,5, e incluso más preferiblemente de desde 7 hasta 7,4 antes del aislamiento. Dentro del significado de la presente invención, los valores de pH se refieren preferiblemente a aquellos valores determinados a través de un electrodo de vidrio convencional.

45 Con respecto al uno o más procedimientos de lavado opcionales, puede usarse cualquier disolvente concebible. Los agentes de lavado que pueden usarse son, por ejemplo, agua, alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol, o mezclas de dos o más de los mismos. Ejemplos de mezclas son mezclas de dos o más alcoholes, tales como metanol y etanol o metanol y propanol o etanol y propanol o metanol y etanol y propanol, o mezclas de agua y al menos un alcohol, tal como agua y metanol o agua y etanol o agua y propanol o agua y metanol y etanol o agua y metanol y propanol o agua y etanol y propanol o agua y metanol y etanol y propanol. Se prefiere agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferiblemente agua y etanol, siendo el agua destilada particularmente preferida
55 como el único agente de lavado.

Preferiblemente, el material zeolítico separado se lava hasta que el pH del agente de lavado, preferiblemente el agua de lavado, esté en el intervalo de desde 6 hasta 8, preferiblemente desde 6,5 hasta 7,5. Además, el procedimiento inventivo puede comprender opcionalmente una o más etapas de secado. En general, puede usarse cualquier medio concebible de secado. Los procedimientos de secado incluyen preferiblemente calentamiento y/o aplicación de vacío al material zeolítico. En realizaciones previstas de la presente invención, una o más etapas de secado pueden implicar secado por pulverización, preferiblemente granulación por pulverización del material zeolítico.

En realizaciones que comprenden al menos una etapa de secado, las temperaturas de secado están preferiblemente en el intervalo de desde 25°C hasta 150°C, más preferiblemente de desde 60 hasta 140°C, más preferiblemente de desde 70 hasta 130°C e incluso más preferiblemente en el intervalo de desde 75 hasta 125°C. Las duraciones de secado están preferiblemente en el intervalo de desde 2 hasta 60 h, más preferiblemente en el intervalo de 6 a 48 horas, más preferiblemente de desde 12 hasta 36 h, e incluso más preferiblemente de desde 18 hasta 30 h.

En general, los procedimientos opcionales de lavado y/o aislamiento y/o intercambio iónico comprendidos en el procedimiento inventivo pueden realizarse en cualquier orden concebible y repetirse con tanta frecuencia como se desee.

Por tanto, según realizaciones preferidas de la presente invención, el procedimiento para la preparación de un material zeolítico comprende además una o más de las siguientes etapas de

(3) aislar el material zeolítico, preferiblemente mediante filtración, y/o

(4) lavar el material zeolítico, y/o

(5) secar el material zeolítico, y/o

(6) someter el material zeolítico a un procedimiento de intercambio iónico,

en el que las etapas (3) y/o (4) y/o (5) y/o (6) pueden realizarse en cualquier orden, y en el que una o más de dichas etapas se repite preferiblemente una o más veces.

Por tanto, según el procedimiento inventivo, el material zeolítico cristalizado en la etapa (2) puede someterse opcionalmente a al menos una etapa de un procedimiento de intercambio iónico, en el que el término "intercambio iónico" según la presente invención generalmente se refiere a elementos y/o moléculas iónicas no de armazón contenidas en el material zeolítico que por consiguiente se intercambian por otros iones, que generalmente se proporcionan a partir de una fuente externa.

En general, puede realizarse en el material zeolítico cualquier procedimiento de intercambio iónico concebible con todos los posibles elementos y/o moléculas iónicas. Preferiblemente, como elementos iónicos se emplea al menos un catión y/o elemento catiónico que se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , Mg, Cr, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, el uno o más cationes y/o elementos catiónicos se seleccionan del grupo que consiste en Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos. Preferiblemente, el material zeolítico se somete en primer lugar a intercambio iónico con H^+ y/o NH_4^+ , y más preferiblemente con NH_4^+ , antes de someterse a un procedimiento de intercambio iónico adicional, más preferiblemente antes de someterse a intercambio iónico con al menos un catión y/o elemento catiónico seleccionado del grupo que consiste en Mg, Sr, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en Mg, Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en Mg, Cr, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos, en el que incluso más preferiblemente el al menos un catión y/o elemento catiónico se selecciona del grupo que consiste en Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos. En cuanto a realizaciones preferidas de la presente invención en las que el material zeolítico se somete en primera lugar a intercambio iónico con un NH_4^+ antes de someterse a un procedimiento de intercambio iónico adicional, esto también puede lograrse mediante transformación de los iones H^+ contenidos en el material zeolítico en iones NH_4^+ mediante tratamiento apropiado con amoníaco o cualquier compuesto precursor del mismo. En cuanto al uno o más elementos iónicos no de armazón que se someten a intercambio iónico, no hay restricción particular según la presente invención respecto a qué elementos iónicos no de armazón presentes en el material zeolítico pueden someterse a intercambio iónico según las realizaciones preferidas mencionadas anteriormente, en el que preferiblemente el uno o más elementos iónicos no de armazón que van a intercambiarse comprenden H^+ y/o un metal alcalino, seleccionándose preferiblemente el metal alcalino del grupo que consiste en Li, Na, K, Cs, y combinaciones de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en Li, Na, K, y

combinaciones de dos o más de los mismos, en el que más preferiblemente el metal alcalino es Na y/o K, e incluso más preferiblemente Na.

5 Según una realización adicional del procedimiento inventivo, el material zeolítico cristalizado en la etapa (2) se somete directamente a al menos una etapa de secado, preferiblemente a secado por pulverización y/o granulación por pulverización, sin aislamiento, lavado o secado del material zeolítico de antemano. Someter directamente la mezcla obtenida de la etapa (2) del procedimiento inventivo a una fase de secado por pulverización o granulación por pulverización tiene la ventaja de que el aislamiento y el secado se realizan en una sola fase. Por consiguiente, según esta realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento incluso más preferido en el que no sólo se evita la retirada de compuestos de molde orgánico, sino que también se minimiza el número de etapas de tratamiento final tras la síntesis, como resultado de lo cual el material zeolítico puede obtenerse a partir de un procedimiento altamente simplificado.

15 Según una realización adicional de la presente invención, el material zeolítico obtenido a partir de cristalización en la etapa (2) se somete a al menos una etapa de aislamiento antes de someterse a al menos un procedimiento de intercambio iónico, preferiblemente a al menos una etapa de aislamiento seguida por al menos una etapa de lavado, y más preferiblemente a al menos una etapa de aislamiento seguida por al menos una etapa de lavado seguida por al menos una etapa de secado.

20 En general, el material zeolítico obtenido según el procedimiento inventivo puede ser cualquier material zeolítico concebible, en el que preferiblemente dicho material zeolítico formado en la etapa (2) comprende una o más zeolitas que tienen la estructura de armazón de tipo MFI. Entre los materiales zeolíticos preferidos que comprenden una o más zeolitas que tienen la estructura de armazón de tipo MFI, no hay restricción particular ni con respecto al tipo y/o número de las mismas, ni con respecto a la cantidad de las mismas en el material zeolítico. Según realizaciones preferidas de la presente invención, la una o más zeolitas que tienen la estructura de armazón MFI comprenden una o más zeolitas seleccionadas del grupo que consiste en ZSM-5, [As-Si-O]-MFI, [Fe-Si-O]-MFI, [Ga-Si-O]-MFI, AMS-1B, AZ-1, Bor-C, boralita C, encilita, FZ-1, LZ-105, H-ZSM-5 monoclinica, mutinaíta, NU-4, NU-5, silicalita, TS-1, TSZ, TSZ-III, TZ-01, USC-4, USI-108, ZBH, ZKQ-1B, ZMQTB, y mezclas de dos o más de las mismas, en la que más preferiblemente el material zeolítico comprende ZSM-5, silicalita, TS-1, o mezclas de dos o más de las mismas, en la que incluso más preferiblemente el material zeolítico formado en la etapa (2) comprende ZSM-5 y/o TS-1.

30 La presente invención se refiere además a un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI que o bien se obtiene mediante el procedimiento según la presente invención o bien mediante cualquier procedimiento concebible que conduzca a un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI tal como puede obtenerse según el procedimiento inventivo, en el que en particular el procedimiento inventivo designa cualquiera de las realizaciones particulares y preferidas de la misma tal como se define en la presente solicitud.

35 Según la presente invención se prefiere que el material zeolítico inventivo que tiene una estructura de armazón de tipo MFI comprenda YO_2 y que opcionalmente comprenda X_2O_3 , en el que Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente, teniendo dicho material un patrón de difracción de rayos X que comprende al menos las siguientes reflexiones:

Intensidad (%)	Ángulo de difracción $2\theta^\circ$ [CuK (alfa 1)]
15 - 55	7,880 - 8,16
11 - 35	8,83 - 9,13
100	23,04 - 23,46
27 - 40	23,68 - 23,89
21 - 66	23,90 - 24,23
22 - 44	24,29 - 24,71

40 en el que el 100% se refiere a la intensidad del pico máximo en el patrón de difracción de rayos X de polvo. Según realizaciones preferidas de la presente invención, el material zeolítico que presenta el patrón de difracción de rayos X mencionado anteriormente comprende ZSM-5, en el que incluso se prefiere más que el material zeolítico sea ZSM-5.

45 En cuanto a la intensidad de la primera reflexión comprendida en el intervalo de $7,88^\circ - 8,16^\circ 2\theta$, se prefiere según la presente invención que la intensidad de dicha reflexión esté comprendida en el intervalo de desde 15 - 45, más preferiblemente de desde 16 - 30, e incluso más preferiblemente de desde 17 - 23. Adicionalmente o además de esto, y preferiblemente además de esto, en cuanto a la intensidad de la segunda reflexión comprendida en el intervalo de $8,83^\circ - 9,13^\circ 2\theta$, se prefiere según la presente invención que la intensidad de dicha reflexión esté comprendida en el intervalo de desde 12 - 30, más preferiblemente de desde 13 - 25, más preferiblemente de desde 14 - 23, e incluso más preferiblemente de desde 15 - 21.

Según realizaciones preferidas de la presente invención, el material zeolítico sintético que tiene una estructura de

armazón de tipo MFI tiene un patrón de difracción de rayos X que comprende al menos las siguientes reflexiones:

Intensidad (%)	Ángulo de difracción $2\theta^\circ$ [CuK (alfa 1)]
17 - 45	7,95 - 8,09
15 - 25	8,91 - 9,05
100	23,14 - 23,35
30 - 36	23,74 - 23,86
33 - 55	23,95 - 24,14
28 - 38	24,40 - 24,61

en el que de nuevo el 100% se refiere a la intensidad del pico máximo en el patrón de difracción de rayos X de polvo. Además, según realizaciones particularmente preferidas, el material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI tiene un patrón de difracción de rayos X que comprende al menos las siguientes reflexiones:

Intensidad (%)	Ángulo de difracción $2\theta^\circ$ [CuK (alfa 1)]
17 - 45	7,95 - 8,09
15 - 25	8,91 - 9,05
100	23,14 - 23,35
80 - 86	23,341 - 23,47
30 - 36	23,74 - 23,86
33 - 55	23,95 - 24,14
28 - 38	24,40 - 24,61

- 5 Según dichas realizaciones preferidas, en cuanto a la intensidad de la primera reflexión comprendida en el intervalo de $7,95^\circ - 8,09^\circ 2\theta$, se prefiere según la presente invención que la intensidad de dicha reflexión esté comprendida en el intervalo de desde 17 - 30, más preferiblemente de desde 17 - 25, e incluso más preferiblemente de desde 17 - 23. Adicionalmente o además de esto, y preferiblemente además de esto, en cuanto a la intensidad de la segunda reflexión comprendida en el intervalo de $8,91^\circ - 9,05^\circ 2\theta$, se prefiere según la presente invención que la intensidad de dicha reflexión esté comprendida en el intervalo de desde 15 - 24, más preferiblemente de desde 14 - 22, e incluso más preferiblemente de desde 15 - 21.

15 En cuanto a la RMN MAS ^{29}Si del material zeolítico inventivo según realizaciones en las que Y incluye Si o es preferiblemente Si, no hay restricción particular respecto al número y/o los valores de ppm respectivos y/o a las intensidades relativas de las señales presentadas en el espectro de RMN. Según realizaciones preferidas de la presente invención, la RMN MAS ^{29}Si comprende

un primer pico (P1) comprendido en el intervalo de desde -110,4 hasta -114,0 ppm y

un segundo pico (P2) comprendido en el intervalo de desde -101,4 hasta -106,8 ppm,

20 en las que más preferiblemente el primer pico está comprendido en el intervalo de desde -110,8 hasta -113,4 ppm y el segundo pico está comprendido en el intervalo de desde -101,6 hasta -106,5 ppm. Según realizaciones particularmente preferidas, el primer pico (P1) está comprendido en el intervalo de desde -111,2 hasta -112,8 ppm y el segundo pico (P2) está comprendido en el intervalo de desde -101,8 hasta -106,2 ppm.

25 Según realizaciones adicionales de la presente invención que son particularmente preferidas, la RMN CP MAS ^{29}Si del material zeolítico obtenido a partir de experimentos de polarización cruzada ($^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$) comprende un primer pico (P1) comprendido en el intervalo de desde -110,80 hasta -111,30 ppm y un segundo pico (P2) comprendido en el intervalo de desde -101,00 hasta -103,50 ppm, en la que preferiblemente la integración de los picos primero y segundo en la RMN CP-MAS ^{29}Si del material zeolítico ofrece una razón de los valores de integración P1 : P2 de 1 : (1,40-2,50). Más preferiblemente, según dichas realizaciones preferidas, el primer pico (P1) está comprendido en el intervalo de desde -111,00 hasta -112,10 ppm y el segundo pico (P2) está comprendido en el intervalo de desde -101,50 hasta -103,00 ppm en el que la integración de los picos primero y segundo en la RMN CP-MAS ^{29}Si del material zeolítico ofrece preferiblemente una razón de los valores de integración P1 : P2 de 1 : (1,45 - 2,20), y más preferiblemente de 1 : (1,50 - 2,10). Más preferiblemente, el primer pico (P1) está comprendido en el intervalo de desde -111,20 hasta -111,95 ppm y el segundo pico (P2) está comprendido en el intervalo de -101,70 a -102,60 ppm, en el que la integración de los picos primero y segundo ofrece una razón de los valores de integración P1 : P2 de 1 : (1,55 - 2,00), y más preferiblemente de 1 : (1,60 - 1,95). Según realizaciones particularmente preferidas, el primer pico (P1) está comprendido en el intervalo de desde -111,30 hasta -111,85 ppm y el segundo pico (P2) está comprendido en el intervalo de desde -101,95 hasta -102,40 ppm, en el que la integración de los picos primero y segundo en la RMN CP-MAS ^{29}Si del material zeolítico ofrece preferiblemente una razón de los valores de integración P1 : P2 de 1 : (1,65-1,90).

En cuanto a la RMN MAS ²⁷Al de los materiales zeolíticos inventivos que tienen la estructura de armazón de tipo MFI que comprende X₂O₃ en la que X incluye Al o es preferiblemente Al, no hay de nuevo restricción particular respecto al número y/o valores de ppm respectivos y/o intensidades respectivas de las señales que pueden estar comprendidas en el espectro de RMN. Sin embargo, según realizaciones preferidas de la presente invención, el espectro de RMN MAS ²⁷Al de los materiales inventivos comprende un primer pico (P'1) comprendido en el intervalo de desde 50,00 hasta 53,50 ppm y un segundo pico (P'2) comprendido en el intervalo de desde -0,50 hasta -2,00 ppm, en el que la integración de los picos primero y segundo en el espectro de RMN MAS ²⁷Al del material zeolítico ofrece preferiblemente una razón de los valores de integración P'1 : P'2 de 1 : (0,5 - 1,2). Más preferiblemente, el primer pico (P'1) está comprendido en el intervalo de desde 50,50 hasta 52,80 ppm, y el segundo pico (P'2) está comprendido en el intervalo de desde -0,80 hasta -1,70 ppm, en el que la integración de los picos primero y segundo ofrece una razón de los valores de integración P'1 : P'2 de 1 : (0,1 - 0,9), más preferiblemente de 1 : (0,2 - 0,7). Más preferiblemente, el primer pico (P'1) está comprendido en el intervalo de desde 50,70 hasta 52,50 ppm y el segundo pico (P'2) está comprendido en el intervalo de desde -1,00 hasta -1,50 ppm, en el que la integración de los picos primero y segundo ofrece una razón de los valores de integración P'1 : P'2 de 1 : (0,3 - 0,6), y más preferiblemente de 1 : (0,35 - 0,55). Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, la RMN MAS ²⁷Al del material zeolítico comprende un primer pico (P'1) comprendido en el intervalo de desde 50,85 hasta 52,30 ppm y un segundo pico (P'2) comprendido en el intervalo de desde -1,10 hasta -1,35 ppm, en el que la integración de los picos primero y segundo en la RMN MAS ²⁷Al del material zeolítico ofrece preferiblemente una razón de los valores de integración P'1 : P'2 de 1 : (0,4 - 0,5).

No hay restricción particular según la presente invención respecto al patrón usado en los experimentos de RMN MAS ²⁹Si y ²⁷Al para obtener los valores respectivos para el desplazamiento químico en ppm en los espectros de RMN MAS ²⁹Si y ²⁷Al según realizaciones particulares y preferidas de la presente invención, en las que se usa preferiblemente un patrón externo. Según realizaciones particularmente preferidas, el patrón externo usado en el experimento de RMN MAS ²⁹Si es el polímero Q8M8 como patrón secundario externo en el experimento de RMN MAS ²⁹Si, en el que se ajusta la resonancia del grupo trimetilsililo M a 12,5 ppm, así como en el uso de una disolución acuosa 1 M de AlCl₃ como referencia cero externa en el experimento de RMN MAS ²⁷Al, respectivamente.

Según la presente invención se prefiere alternativamente que el material zeolítico sintético que tiene una estructura de armazón de tipo MIF comprenda YO₂ y que opcionalmente comprenda X₂O₃, en el que Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente, teniendo dicho material un patrón de difracción de rayos X que comprende al menos las siguientes reflexiones:

Intensidad (%)	Ángulo de difracción 2θ ^o [CuK (alfa 1)]
	7,66 - 8,20
40 - 75	8,58 - 9,05
92 - 100	22,81 - 23,34
49 - 58	23,64 - 24,18
16 - 24	29,64 - 30,21
14 - 25	44,80 - 45,25
16 - 24	45,26 - 45,67

en las que el 100% se refiere a la intensidad del pico máximo en el patrón de difracción de rayos X de polvo. Según realizaciones preferidas de la presente invención, el material zeolítico alternativamente preferido que presenta el patrón de difracción de rayos X mencionado anteriormente comprende TS-1, en el que se prefiere incluso más que el material zeolítico alternativamente preferido sea TS-1.

En cuanto a la intensidad de la primera reflexión comprendida en el intervalo de 7,66° - 8,20° 2θ, se prefiere según la presente invención que la intensidad de dicha reflexión esté comprendida en el intervalo de desde 70 - 100, más preferiblemente de desde 80 - 100, más preferiblemente de desde 85 - 100, e incluso más preferiblemente de desde 90 - 100. Adicionalmente o además de esto, y preferiblemente además de esto, en cuanto a la intensidad de la segunda reflexión comprendida en el intervalo de 8,58° - 9,05° 2θ, se prefiere según la presente invención que la intensidad de dicha reflexión esté comprendida en el intervalo de desde 43 - 70, más preferiblemente de desde 46 - 60, más preferiblemente de desde 49 - 57, e incluso más preferiblemente de desde 51 - 55.

Según la presente invención se prefiere que dicho material zeolítico alternativamente preferido que tiene una estructura de armazón de tipo MFI tenga un patrón de difracción de rayos X que comprenda al menos las siguientes reflexiones:

Intensidad (%)	Ángulo de difracción 2θ ^o [CuK (alfa 1)]
70 - 100	7,79 - 8,06
45 - 62	8,7 - 8,93
96 - 100	22,94 - 23,21
51 - 56	23,78 - 24,05

18 - 22	29,78 - 30,07
17 - 23	44,93 - 45,25
18 - 22	45,26 - 45,55

en las que de nuevo el 100% se refiere a la intensidad del pico máximo en el patrón de difracción de rayos X de polvo.

5 Según dichas realizaciones preferidas, en cuanto a la intensidad de la primera reflexión comprendida en el intervalo de $7,79^\circ$ - $8,06^\circ$ 2θ , se prefiere según la presente invención que la intensidad de dicha reflexión esté comprendida en el intervalo de desde 80 - 100, más preferiblemente de desde 85 - 100, e incluso más preferiblemente de desde 90 - 100. Adicionalmente o además de esto, y preferiblemente además de esto, en cuanto a la intensidad de la segunda reflexión comprendida en el intervalo de $8,7^\circ$ - $8,93^\circ$ 2θ , se prefiere según la presente invención que la intensidad de dicha reflexión esté comprendida en el intervalo de desde 46 - 60, más preferiblemente de desde 49 - 57, e incluso más preferiblemente de desde 51 - 55.

10 En cuanto a la RMN MAS ^{29}Si del material zeolítico alternativamente preferido según la presente invención, no hay restricción particular respecto al número y/o los valores de ppm respectivos y/o las intensidades relativas de las señales presentadas en el espectro de RMN. Según realizaciones preferidas de la presente invención, la RMN MAS ^{29}Si del material zeolítico alternativamente preferido comprende un primer pico (P¹) que está comprendido en el intervalo de desde -110,4 hasta -114,0 ppm además de un segundo pico (P²) comprendido en el intervalo de desde -100,2 hasta -104,2 ppm. Más preferiblemente, la RMN MAS ^{29}Si del material zeolítico alternativamente preferido comprende un primer pico (P¹) comprendido en el intervalo de desde -110,8 hasta -113,4 ppm y un segundo pico (P²) en el intervalo de desde -100,8 hasta -103,6 ppm. Según una realización particularmente preferida de la presente invención, la RMN MAS ^{29}Si del material zeolítico alternativamente preferido comprende un primer pico (P¹) comprendido en el intervalo de desde -111,2 hasta -112,8 ppm; y un segundo pico (P²) comprendido en el intervalo de desde -101,4 hasta -103,0 ppm.

25 Según la presente invención, se prefiere que el espectro de RMN MAS ^{29}Si deconvolucionado de los materiales zeolíticos de la presente invención comprenda un pico adicional comprendido en el intervalo de desde -113,2 hasta -115,2 ppm, en el que más preferiblemente dicho pico adicional está comprendido en el intervalo de desde -113,5 hasta -114,9 ppm. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, los materiales zeolíticos comprenden un pico adicional en el espectro de RMN MAS ^{29}Si deconvolucionado comprendido en el intervalo de desde -113,8 hasta -114,7 ppm. En principio, en cuanto al espectro de RMN MAS ^{29}Si deconvolucionado, puede emplearse cualquier método adecuado para la deconvolución del mismo siempre que dicho método pueda identificar un pico adicional en el espectro de RMN MAS ^{29}Si de los materiales zeolíticos de la presente invención. Sin embargo, según la presente invención se prefiere que la deconvolución se realice usando DMFit (Massiot *et al.*, Magnetic Resonance in Chemistry, 40 (2002) págs. 70-76). En particular, se prefiere que según dicho método el modelo de ajuste esté comprendido por tres funciones gaussianas, con posiciones de inicio a -103 ppm, -112 ppm y -114 ppm. Además, se prefiere que tanto la posición del pico como la anchura de línea no estén controladas, con la consecuencia de que los picos de ajuste no se fijen en una posición determinada.

35 Según la presente invención, se prefiere que al menos una parte de los átomos de Y y/o de los átomos de X de la estructura de armazón de tipo MFI de los materiales zeolíticos esté sustituida de manera isomorfa por uno o más elementos. A este respecto, no hay restricción particular respecto al uno o más elementos que pueden sustituir átomos de Y y/o átomos de X de la estructura de armazón de tipo MFI en la que preferiblemente dichos elementos se seleccionan del grupo que consiste en B, Fe, Ti, Sn, Ga, Ge, Zr, V, Nb, Cu, Zn, Li, Be, y mezclas de dos o más de los mismos, en la que incluso más preferiblemente, el uno o más elementos se seleccionan del grupo que consiste en B, Fe, Ti, Sn, Zr, Cu, y mezclas de dos o más de los mismos. Según realizaciones particularmente preferidas y en particular según realizaciones particularmente preferidas del material zeolítico alternativamente preferido de la presente invención, al menos una parte de los átomos de Y y/o de los átomos de X en la estructura de armazón de tipo MFI está sustituida de manera isomorfa por Ti y/o B, y preferiblemente por Ti. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, el material zeolítico alternativamente preferido es un material zeolítico sustituido de manera isomorfa según una cualquiera de las realizaciones particulares y preferidas mencionadas anteriormente de la presente invención, y particularmente de manera preferible es un material zeolítico sustituido de manera isomorfa con Ti que tiene la estructura de armazón de tipo MIF, que según una realización particularmente preferida es TS-1.

50 En cuanto a la cantidad del uno o más elementos en los materiales zeolíticos de la presente invención que sustituye al menos una parte de los átomos de Y y/o de los átomos de X en la estructura de armazón de tipo MFI, no se aplica restricción particular según la presente invención. Por tanto, a modo de ejemplo, la razón molar de YO₂ con respecto al uno o más elementos sustituidos de manera isomorfa en la estructura de armazón de tipo MFI puede oscilar en cualquier valor entre 5 y 100, en la que la razón molar está comprendida preferiblemente en el intervalo de desde 10 hasta 80, más preferiblemente de desde 20 hasta 70, más preferiblemente de desde 25 hasta 65, más preferiblemente de desde 30 hasta 50, e incluso más preferiblemente de desde 35 hasta 45. Según realizaciones

particularmente preferidas, la razón molar de YO_2 con respecto al uno o más elementos que sustituyen de manera isomorfa átomos de Y y/o átomos de X en la estructura de armazón de tipo MFI está comprendida en el intervalo de desde 38 hasta 40.

5 Con respecto a realizaciones preferidas de la presente invención en las que los materiales zeolíticos comprenden además X_2O_3 , no hay restricción particular respecto a la cantidad de los mismos que puede estar contenida en la estructura de armazón de tipo MFI. Por tanto, a modo de ejemplo, la razón molar $YO_2 : X_2O_3$ de los materiales zeolíticos puede estar comprendida en cualquier valor en el intervalo de desde 2 hasta 200, en la que preferiblemente la razón molar $YO_2 : X_2O_3$ está comprendida en el intervalo de desde 3 hasta 160, más preferiblemente de desde 5 hasta 140, más preferiblemente de desde 8 hasta 120, más preferiblemente de desde 10 hasta 100, e incluso más preferiblemente de desde 15 hasta 80. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, la razón molar $YO_2 : X_2O_3$ de los materiales zeolíticos está comprendida en el intervalo de desde 20 hasta 60. En realizaciones alternativas de la presente invención y en particular con respecto al material zeolítico alternativamente preferido según cualquiera de las realizaciones particulares y preferidas de la misma descritas en la presente solicitud, se prefiere que la estructura de armazón de tipo MFI no contenga ninguna cantidad sustancial de Al_2O_3 , e incluso más preferiblemente no contenga ninguna cantidad sustancial de X_2O_3 , en la que X representa Al, B, In, Ga, y mezclas de dos o más de los mismos. Según realizaciones particularmente preferidas de los materiales zeolíticos y en particular del material zeolítico alternativamente preferido de la presente invención, la estructura de armazón de tipo MFI no contiene cantidades sustanciales de X_2O_3 , en el que X es un elemento trivalente. Dentro del significado de la presente invención, el término "sustancial" tal como se emplea con respecto a la cantidad de X_2O_3 y en particular de Al_2O_3 que puede estar contenida en los materiales zeolíticos, dicho término indica una cantidad del 0,1% en peso o menos de X_2O_3 basado en el 100% en peso del material zeolítico, más preferiblemente, una cantidad del 0,05% en peso o menos, más preferiblemente del 0,001% en peso o menos, más preferiblemente del 0,0005% en peso o menos e incluso más preferiblemente una cantidad del 0,0001% en peso o menos del mismo.

25 Según la presente invención, los materiales zeolíticos que tienen una estructura de armazón de tipo MFI comprenden YO_2 . En principio, Y representa cualquier elemento tetravalente concebible, representando Y o bien uno o bien varios elementos tetravalentes. Los elementos tetravalentes preferidos según la presente invención incluyen Si, Sn, Ti, Zr y Ge, y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, Y representa Si, Ti o Zr, o cualquier combinación de dichos elementos tetravalentes, incluso más preferiblemente Si y/o Sn. Según la presente invención, se prefiere particularmente que Y represente Si.

En cuanto a X_2O_3 opcionalmente comprendido en la estructura de armazón MFI de los materiales zeolíticos, X puede representar en principio cualquier elemento trivalente concebible, en el que X representa uno o varios elementos trivalentes. Los elementos trivalentes preferidos según la presente invención incluyen Al, B, In y Ga, y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, X representa Al, B o In, o cualquier combinación de dichos elementos trivalentes, incluso más preferiblemente Al y/o B. Según la presente invención, se prefiere particularmente que X represente Al.

Además de los elementos de armazón de los materiales zeolíticos de la presente invención que tienen una estructura de armazón de tipo MFI, dichos materiales zeolíticos contienen además preferiblemente uno o más tipos de elementos no de armazón que no constituyen la estructura de armazón y por consiguiente están presentes en los poros y/o cavidades formados por la estructura de armazón y típicos de materiales zeolíticos en general. A este respecto, no hay restricción particular ni con respecto a los tipos de elementos no de armazón que pueden estar contenidos en los materiales zeolíticos, ni con respecto a cantidad en la que pueden estar presentes en los mismos. Sin embargo, se prefiere que los materiales zeolíticos comprendan uno o más cationes y/o elementos catiónicos como elementos iónicos no de armazón, en los que de nuevo no se aplica restricción particular respecto al tipo o el número de tipos diferentes de elementos iónicos no de armazón que pueden estar presentes en los materiales zeolíticos, ni tampoco respecto a su cantidad respectiva. Según realizaciones preferidas de la presente invención, los elementos iónicos no de armazón comprenden preferiblemente uno o más cationes y/o elementos catiónicos seleccionados del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, y mezclas de dos o más de los mismos, en los que más preferiblemente estos se seleccionan del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , Mg, Cr, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, los elementos no de armazón iónicos comprenden uno o más cationes y/o elementos catiónicos seleccionados del grupo que consiste en Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos.

55 No hay restricción particular según la presente invención respecto a las características físicas y/o químicas adecuadas de los materiales zeolíticos inventivos. Por tanto, en cuanto a por ejemplo la porosidad y/o el área superficial de los materiales inventivos, estos pueden adoptar cualquier valor adecuado. Por tanto, en cuanto al área superficial BET de los materiales zeolíticos tal como se determina según la norma DIN 66135, puede oscilar por consiguiente en cualquier valor entre 50 y 700 m^2/g , en los que preferiblemente el área superficial de los materiales zeolíticos inventivos está comprendida en el intervalo de desde 100 hasta 650 m^2/g , más preferiblemente desde 200

hasta 600 m²/g, más preferiblemente desde 300 hasta 550 m²/g, más preferiblemente desde 350 hasta 500 m²/g, e incluso más preferiblemente desde 390 hasta 470 m²/g. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, el área superficial BET de los materiales zeolíticos tal como se determina según la norma DIN 66135 oscila entre 420 y 440 m²/g.

5 Dependiendo de las necesidades específicas de su aplicación, los materiales zeolíticos de la presente invención pueden emplearse como tal, como en forma de un polvo, un polvo por pulverización o un granulado por pulverización obtenidos a partir de las técnicas de separación anteriormente descritas, por ejemplo decantación, filtración, centrifugación o pulverización.

10 En muchas aplicaciones industriales, el usuario desea a menudo no emplear el material zeolítico como polvo o material pulverizado, es decir el material zeolítico obtenido por la separación del material de sus aguas madres, que opcionalmente incluye lavado y secado, y posterior calcinación, sino un material zeolítico que se procesa adicionalmente para dar moldeos. Tales moldeos se requieren particularmente en muchos procedimientos industriales, por ejemplo en muchos procedimientos en los que se emplea el material zeolítico de la presente invención como catalizador o adsorbente.

15 Por consiguiente, la presente invención se refiere también a un moldeo que comprende uno o más de los materiales zeolíticos inventivos.

En general, el material pulverizado o en polvo puede conformarse sin ningún otro compuesto, por ejemplo mediante compactación adecuada, para obtener moldeos de una geometría deseada, por ejemplo comprimidos, cilindros, esferas, o similares.

20 Preferiblemente, el material pulverizado o en polvo se mezcla con o se recubre con un aglutinante refractario adecuado. En general, aglutinantes adecuados son todos los compuestos que confieren adhesión y/o cohesión entre las partículas del uno o más materiales zeolíticos que van a unirse que va más allá de la fisisorción que puede estar presente sin un aglutinante. Ejemplos de tales aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ o MgO o arcillas, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las arcillas que se producen de manera natural que pueden emplearse, incluye la familia de caolín y la montmorillonita, cuyas familias incluyen las subbentonitas, y los caolínes conocidos comúnmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras en las que el constituyente mineral principal es halloisita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Tales arcillas pueden usarse en el estado sin procesar tal como se extraen originalmente o someterse inicialmente a calcinación, tratamiento con ácido o modificación química. Además, el uno o más de los materiales zeolíticos según la presente invención pueden estar compuestos de un material de matriz poroso tal como sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-zirconia, sílice-toria, sílice-berilia y sílice-titania así como composiciones ternarias tales como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-zirconia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-zirconia.

35 Por tanto, pueden proporcionarse también uno o más de los materiales zeolíticos de la presente invención en forma de productos extruidos, aglomerados, comprimidos o partículas de cualquier otra forma adecuada, para su uso como lecho fijo de catalizador particulado, o como piezas conformadas tales como placas, bridas, tubos, o similares.

40 También preferiblemente, el material pulverizado o en polvo, opcionalmente tras mezclar o recubrir con un aglutinante refractario adecuado tal como se describió anteriormente, se transforma en una suspensión, por ejemplo con agua, que se deposita sobre un portador refractario adecuado. La suspensión puede comprender también otros compuestos tales como, por ejemplo, estabilizadores, desespumantes, promotores, o similares. Normalmente, el portador comprende un elemento, a menudo denominado como portador de "panal", que comprende uno o más cuerpos refractarios que tienen una pluralidad de conductos de flujo de gas paralelos, finos que se extienden a su través. Tales portadores se conocen bien en la técnica y pueden estar compuestos por cualquier material adecuado tal como cordierita o similar.

45 En general, los materiales zeolíticos descritos anteriormente pueden usarse como tamiz molecular, adsorbente, catalizador, soporte de catalizador o aglutinante de los mismos. Por ejemplo, los materiales zeolíticos pueden usarse como tamiz molecular para secar gases o líquidos, para separación molecular selectiva, por ejemplo para la separación de hidrocarburos o aminas; como intercambiador iónico; como portador químico; como adsorbente, en particular como adsorbente para la separación de hidrocarburos o aminas; o como catalizador. Lo más preferiblemente, los materiales zeolíticos según la presente invención se usan como catalizador y/o como soporte de catalizador.

55 Según una realización preferida de la presente invención, uno o más de los materiales zeolíticos de la invención se usan en un procedimiento catalítico, preferiblemente como catalizador y/o soporte de catalizador, y más preferiblemente como catalizador. En general, el material zeolítico de la invención puede usarse como catalizador y/o soporte de catalizador en cualquier procedimiento catalítico concebible, en el que se prefieren los procedimientos que implican la conversión de al menos un compuesto orgánico, más preferiblemente de compuestos orgánicos que

comprenden al menos un enlace carbono - carbono y/o carbono - oxígeno y/o carbono -nitrógeno, más preferiblemente de compuestos orgánicos que comprenden al menos un enlace carbono - carbono y/o carbono - oxígeno, e incluso más preferiblemente de compuestos orgánicos que comprenden al menos un enlace carbono - carbono.

- 5 Además, se prefiere según la presente invención que uno o más de los materiales zeolíticos se usen como trampa molecular para compuestos orgánicos. En general, puede quedar atrapado cualquier tipo de compuesto orgánico en los materiales zeolíticos, en los que se prefiere que el compuesto quede atrapado de modo reversible, de manera que pueda liberarse más tarde de los materiales zeolíticos, preferiblemente en los que el compuesto orgánico se libera (preferiblemente sin conversión del mismo) por un aumento de la temperatura y/o una disminución de la presión. Además, se prefiere que uno o más de los materiales zeolíticos se use para atrapar compuestos orgánicos cuyas dimensiones les permiten penetrar en el sistema microporoso de la estructura molecular. Según realizaciones aún adicionales de la presente invención, se prefiere que los compuestos atrapados se liberen tras al menos conversión parcial de los mismos para dar un derivado químico y/o para dar un producto de descomposición de los mismos, preferiblemente para dar un producto de descomposición térmica de los mismos.
- 10
- 15 Cuando se preparan composiciones catalíticas específicas o composiciones para diferentes fines, es también concebible combinar uno o más de los materiales zeolíticos según la presente invención con al menos otro material catalíticamente activo o un material que es activo con respecto al fin deseado. También es posible combinar al menos dos materiales inventivos diferentes que pueden diferir en su razón molar $YO_2 : X_2O_3$, en los que los dos materiales inventivos diferentes incluso más preferiblemente en su razón molar $SiO_2 : Al_2O_3$. También es posible
- 20 combinar al menos dos materiales inventivos diferentes con al menos otro material catalíticamente activo o un material que es activo con respecto al fin deseado.

En cuanto a las aplicaciones en las que pueden emplearse los materiales zeolíticos inventivos, estos pueden usarse de cualquier manera concebible, en la que se usan preferiblemente como tamiz molecular, como adsorbente, para intercambio iónico, como catalizador y/o como soporte de catalizador. Con respecto a las aplicaciones catalíticas específicas en las que pueden emplearse, no se aplica restricción particular siempre que pueda conseguirse y/o potenciarse un efecto catalítico, en las que los materiales zeolíticos se usan preferiblemente como catalizador para una reacción catalizada por ácido y/o de oxidación, y más preferiblemente como catalizador para una o más de una reacción de isomerización, preferiblemente la isomerización de uno o más hidrocarburos, una reacción de alquilación, una reacción de acilación, una reacción de epoxidación, una reacción de amoxidación, y combinaciones de las mismas. Según realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, el material zeolítico se usa como catalizador de epoxidación.

25

30

Descripción de las figuras

Las figuras 1a, 2a, 3, 4 y 7 respectivamente muestran el patrón de difracción de rayos X (medido usando radiación Cu K alfa-1) de los materiales cristalinos obtenidos según los ejemplos 1, 2, 4, 5 y 7. En la figura, se muestra el ángulo 2θ en $^\circ$ en el eje de abscisas y las intensidades se representan en el eje de ordenadas.

35

Las figuras 1b y 2b respectivamente muestran las isotermas de adsorción/desorción de agua obtenidas para los materiales cristalinos obtenidos según los ejemplos 1 y 2, en las que la línea continua indica la adsorción de agua en el material, y la línea discontinua muestra la desorción de agua del material. En la figura, se muestra la humedad relativa en % en el eje de abscisas, mientras que el % en peso de agua contenida en el material basado en el 100% en peso de la muestra se representa en el eje de ordenadas.

40

Las figuras 5 y 6 presentan la desorción a temperatura programada (NH_3 -TPD) obtenida para el material cristalino obtenido según el ejemplo 5 así como para un material de ZSM-5 comercial, respectivamente. En la figura, se muestra la temperatura en $^\circ C$ en el eje de abscisas y la concentración de amoníaco desorbido tal como se mide mediante el detector de conductividad térmica (TCD) se representa a lo largo del eje de ordenadas.

La figura 8 presenta los resultados para la conversión química de isopropanol respecto a los materiales cristalinos obtenidos según los ejemplos 4, 5 y 6 en comparación con materiales de ZSM comerciales. En la figura, se muestra la temperatura en $^\circ C$ en el eje de abscisas, y la conversión de isopropanol en % se representa en el eje de ordenadas.

45

Ejemplos

Se realizaron experimentos de difracción de rayos X en los materiales en polvo usando un difractómetro D8 Advance Serie 2 (Bruker/AXS) equipado con un detector Sol-X que usa radiación Cu K alfa-1.

50

Se obtuvieron las isotermas de adsorción de agua de las muestras usando un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa de isotermas por etapas. El experimento consistió en una secuencia o serie de secuencias

- realizadas en un material de muestra que se había colocado en la bandeja de la microbalanza dentro del instrumento. Antes de que se iniciara la medición, se eliminó la humedad residual de la muestra calentando la muestra hasta 100°C (rampa de calentamiento de 5°C/min) y manteniéndola durante 6 h bajo un flujo de N₂. Tras el programa de secado, se disminuyó la temperatura en la celda hasta 25°C y se mantuvo isotérmica durante las mediciones. Se calibró la microbalanza, y se equilibró el peso de la muestra secada (desviación de masa máxima del 0,01% en peso). Se midió la captación de agua por la muestra como el aumento en el peso con respecto al de la muestra seca. En primer lugar, se midió una curva de adsorción aumentando la humedad relativa (HR) (expresada como el % en peso de agua en la atmósfera dentro de la celda) a la que estaban expuestas las muestras y midiendo la captación de agua por la muestra en equilibrio. Se aumentó la HR con un salto del 10% en peso desde el 5 hasta el 85% y en cada salto el sistema controló la HR y monitorizó el peso de muestra hasta que se alcanzaron las condiciones de equilibrio y se registró la captación de peso. Se tomó la cantidad total de agua adsorbida por la muestra tras la exposición de la muestra a una HR del 85% en peso. Durante la medición de la desorción, se disminuyó la HR desde el 85% en peso hasta el 5% en peso con un salto del 10% y se monitorizó y registró el cambio en el peso de la muestra (captación de agua).
- Se realizaron experimentos de RMN de estado sólido CP-MAS ²⁹Si usando un espectrómetro Bruker Avance con una frecuencia de Larmor de ¹H de 300 MHz (Bruker Biospin, Alemania). Se empaquetaron las muestras en rotores de ZrO₂ de 7 mm, y se midieron con una rotación de ángulo mágico de 5 kHz a temperatura ambiente. Se obtuvieron los espectros de ²⁹Si usando un pulso de excitación de ²⁹Si de ($\pi/2$) con un ancho de pulso de 5 μ s, una frecuencia de portador de ²⁹Si correspondiente a de 62 a 64 ppm en el espectro, y retardo de nuevo ciclo de barrido de 120 s. Se adquirió la señal durante 25 ms bajo desacoplamiento de protones de alta potencia de 45 kHz, y se acumuló durante hasta 17 horas. Se procesaron los espectros usando el software Topspin de Bruker con ensanchamiento de línea exponencial de 30 Hz, puesta en fase manual, y corrección de la línea base manual sobre la anchura del espectro completo. Se hizo referencia a los espectros con el polímero Q8M8 como patrón secundario externo, ajustando la resonancia del grupo de trimetilsililo M a 12,5 ppm.
- Se midieron el área superficial BET y el volumen de poros (N₂) de las muestras tal como se indica a continuación siguiendo el procedimiento según la norma DIN 66134 y la porosimetría de Hg siguiendo el procedimiento según la norma DIN 66133.

Síntesis de hidróxido de aliltripropilamonio (ATPAOH)

- Se llevó a cabo la síntesis del molde orgánico de ATPAOH en dos etapas, en la que en una primera etapa se alquiló tripropilamina con cloruro de alilo. A este efecto, se colocaron 1716 g de tripropilamina en un reactor de vidrio de 6 l (HWS) al que se añadieron entonces 829 g de metanol y se calentó la mezcla hasta 60°C con removido. Se añadieron entonces 984 g de cloruro de alilo en 300 g de metanol durante un periodo de 1,75 h. Se removió entonces la mezcla de reacción a 60 - 70°C durante 24 h.
- Se retiró el disolvente calentando a 70°C a presión reducida (1 mbar) para obtener 2495 g de un sólido amarillento pálido. Se identificó el producto como cloruro de aliltripropilamonio mediante ¹H, ¹³C y análisis elemental. Se determinó que el contenido residual de metanol era del 4,3% en peso, proporcionando por tanto un rendimiento del 91%. Se disolvió entonces el cloruro de aliltripropilamonio en 6238 g de agua destilada produciendo una disolución acuosa con un contenido en sólidos de ~ el 40% en peso.
- Entonces se dividió en porciones la disolución acuosa así obtenida y se diluyó hasta una concentración del 8% en peso. Se hicieron pasar 5463 g de la misma a través de una columna que estaba llena con 3750 ml de una resina de intercambio iónico de base fuerte (Ambersep 900 OH de Dow). Se cambió así el anión del producto de cloruro a hidróxido. Tras la etapa de carga, se lavó entonces la resina de intercambio iónico con agua destilada (11,456 g) para minimizar la pérdida de producto.
- Se recogieron tanto el producto tratado (ahora en forma de hidróxido) como el agua de lavado y se concentraron entonces por evaporación para proporcionar una disolución acuosa de hidróxido de aliltripropilamonio al 40% en peso.

Ejemplo 1: Síntesis de TS-1 con ATPAOH (razón de isómeros 95:5)

- Se añadieron en un matraz de fondo redondo 500 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) junto con 15 g de ortotitanato de tetraetilo (TEOTi). Se añadieron 220 g de una disolución de ATPAOH (40% en peso; razón molar de N-(2-propen-1-il)-tri-n-propilamonio : N-(1-propen-1-il)-tri-n-propilamonio de 95 : 5) y 300 g de agua destilada con removido al matraz que contiene la fuente de Si y Ti. Se obtiene una disolución turbia amarilla tras mezclar todos los componentes. Tras 10 min de removido, la temperatura de la suspensión fue de 35°C y el color de la disolución se volvió amarilla transparente. Tras 20 min de removido, la temperatura alcanzó 44°C y la disolución se volvió turbia de nuevo. Tras 30 min de removido la temperatura de la suspensión alcanzó 54°C y se volvió de nuevo una disolución amarilla transparente. Tras 1 h se finalizó la hidrólisis de las fuentes de sílice y titanio y la temperatura de la mezcla

era constante a 54°C. Se separó entonces el etanol resultante de la hidrólisis de TEOS y TEOTi mediante destilación a partir de la mezcla de síntesis a 95°C durante 2 h. Durante el procedimiento de destilación, se removió continuamente la disolución con 100 U/min, en el que se obtuvieron 538 g de destilado de etanol.

5 Tras la destilación, se añadieron 603 g de agua destilada a la mezcla de síntesis y se removió la disolución durante otra hora a temperatura ambiente. Finalmente, se transfirió la suspensión a un autoclave de acero inoxidable de 2,5 l equipado con removido mecánico. Se calentó el autoclave hasta 175°C y se mantuvo durante 16 h con removido continuo (200 U/min).

10 Tras 16 h se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente y se añadió agua destilada a la suspensión en una razón volumétrica de 1:1 (pH de la disolución 12,1). Se redujo el pH hasta 7,2 añadiendo una disolución de HNO₃ al 5% en peso. Se filtró entonces la suspensión en un filtro Büchner y se lavó el sólido varias veces con agua. Se secó el sólido blanco durante 4 h a 120°C y se calcinó durante 5 h a 490°C con aire, usando el siguiente programa de calcinación: calentamiento en el plazo de 60 min a 120°C, temperatura mantenida durante 240 min a 120°C, luego calentamiento en el plazo de 370 min desde 120 hasta 490°C y temperatura mantenida durante 300 min a 490°C.

15 La caracterización del producto final mediante XRD tal como se muestra en la figura 1a muestra que el producto tiene la típica estructura MFI característica de TS-1 (100% de cristalinidad y menos del 0,5% de cristales de anatasa). El análisis mediante ICP indicó una composición elemental de Si (43% en peso) y Ti (1,9% en peso). Las mediciones de la isoterma de adsorción de N₂ indicaron que el material tiene un área superficial de Langmuir de 584 m²/g y un área superficial BET de 429 m²/g y un volumen de poro de 0,94 ml/g (basado en porosimetría de Hg).

La isoterma de adsorción de agua de la muestra se muestra en la figura 1b.

20 **Ejemplo 2: Síntesis de TS-1 con ATPAOH (razón de isómeros 50:50)**

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, en el que se emplearon 520 g de una disolución al 20% en peso de ATPAOH que tenía una razón molar de N-(2-propen-1-il)-tri-n-propilamonio : N-(1-propen-1-il)-tri-n-propilamonio de 50 : 50, y no se añadió agua destilada para proporcionar la mezcla inicial en el matraz de fondo redondo antes de la destilación de etanol.

25 La caracterización del producto final mediante XRD tal como se muestra en la figura 2a muestra que el producto tiene la típica estructura MFI característica de TS-1 (91% de cristalinidad). El análisis mediante ICP indicó una composición elemental de Si (44% en peso) y Ti (2,0% en peso). Las mediciones de la isoterma de adsorción de N₂ indicaron que el material tiene un área superficial BET de 436 m²/g.

La isoterma de adsorción de agua de la muestra se muestra en la figura 2b.

30 **Ejemplo 3: Síntesis de TS-1 con ATPAOH (razón de isómeros 50:50)**

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, en el que se emplearon 327 g de una disolución al 27% en peso de ATPAOH que tenía una razón molar de N-(2-propen-1-il)-tri-n-propilamonio : N-(1-propen-1-il)-tri-n-propilamonio de 50 : 50, y se añadieron 193 g de agua destilada para proporcionar la mezcla inicial en el matraz de fondo redondo antes de la destilación de etanol.

35 La caracterización del producto final mediante XRD reveló que el producto tiene la típica estructura MFI característica de TS-1 (92% de cristalinidad). El análisis mediante ICP indicó una composición elemental de Si (44% en peso) y Ti (2,0% en peso). Las mediciones de la isoterma de adsorción de N₂ indicaron que el material tiene un área superficial BET de 437 m²/g.

Ejemplo 4: Síntesis de ZSM-5 con alto contenido en sílice con ATPAOH (razón de isómeros 95:5)

40 Se mezclaron 137,6 ml de ATPAOH al 20% en peso (razón molar de N-(2-propen-1-il)-tri-n-propilamonio : N-(1-propen-1-il)-tri-n-propilamonio de 95 : 5) en H₂O destilada en un matraz de 600 ml con Aerosil 200 (32,38 g). Se removió la mezcla durante 15 minutos. Se transfirió entonces la dispersión a un autoclave de 0,25 l con una incrustación de teflón, que se calentó posteriormente hasta 150°C durante 120 h. Tras enfriar, se lavó repetidamente el sólido formado con agua destilada y se secó a 120°C durante 16 h, para obtener 31,2 g de un polvo blanco que se calcinó entonces a 490°C durante 5 h. El rendimiento molar basándose en SiO₂ se calculó en el 95%.

45 La caracterización del material con un tamaño de cristal promedio de 100 nm +/- 20 nm por medio de XRD tal como se presenta en la figura 3 muestra un material estructurado como MFI puro (100% de cristalinidad). El material tiene un área superficial BET de 406 m²/g, un área superficial de Langmuir de 556 m²/g, un volumen de poro de 0,178 cm³/g y una anchura de poro media de 0,58 nm. El análisis elemental mostró un contenido en carbono del 0,063% en peso de muestra. Por medio de SEM no pudo observarse ninguna fase secundaria en el producto.

50

La RMN MAS ²⁹Si del material zeolítico presenta picos a -102,4 y -112,1 ppm, en el que la integración de los picos ofrece intensidades relativas de 0,575 y 1 para las señales, respectivamente. En la RMN CP-MAS ²⁹Si del material zeolítico, se observan picos a -92,4, -102,4 y -111,8 ppm, en el que la integración de los picos ofrece intensidades relativas de 0,176, 1,869 y 1 para las señales, respectivamente.

5 Ejemplo 5: Síntesis de ZSM-5 con ATPAOH (razón de isómeros 95 : 5) usando aluminato de sodio

Se mezclaron 136,9 ml de ATPAOH al 20% en peso (razón molar de N-(2-propen-1-il)-tri-n-propilamonio : N-(1-propen-1-il)-tri-n-propilamonio de 95 : 5) en H₂O destilada en un matraz de 600 ml con Aerosil 200 (32,00 g) y NaAlO₂ (2,02 g). Se removió la mezcla durante 15 minutos. Se transfirió dispersión a un autoclave de 0,25 l con una incrustación de teflón, que se calentó posteriormente hasta 150°C durante 120 h. Tras enfriar, se lavó repetidamente el sólido formado con agua destilada y se secó a 120°C durante 16 h, para obtener 30,2 g de un polvo amarillento que se calcinó entonces a 490°C durante 5 h. El rendimiento molar basándose en SiO₂ se calculó en el 92%.

La caracterización del material con un tamaño de cristal promedio de 48,5 nm +/- 10 nm por medio de XRD tal como se presenta en la figura 4 muestra un material estructurado como MFI puro (100% de cristalinidad). El material tiene un área superficial BET de 392 m²/g, un área superficial de Langmuir de 534 m²/g, un volumen de poro de 0,171 cm³/g y una anchura de poro media de 0,77 nm. El análisis elemental mostró el 40% en peso de Si, el 1,6% en peso de Al, el 0,069% en peso de C y el 0,46% en peso de Na en la muestra, produciendo por tanto una razón atómica Si:Al (SAR) de 24. Por medio de SEM no pudo observarse ninguna fase secundaria en el producto.

La RMN MAS ²⁹Si del material zeolítico presenta picos a -107,0 y -113,5 ppm, en el que la integración de los picos ofrece intensidades relativas de 0,155 y 1 para las señales, respectivamente. En la RMN CP-MAS ²⁹Si del material zeolítico, se observan picos a -91,6, -102,0 y -111,3 ppm, en el que la integración de los picos ofrece intensidades relativas de 0,122, 1,663 y 1 para las señales, respectivamente.

La RMN MAS ²⁷Al del material zeolítico presenta picos a 50,9 y -1,3 ppm, en el que la integración de los picos ofrece intensidades relativas de 1 y 0,453 para las señales, respectivamente.

Se midió la desorción a temperatura programada de amoniaco (NH₃-TPD) del material obtenido y los resultados se presentan en la figura 5, proporcionando un valor de 0,71 mmol H+/g. En comparación, la NH₃-TPD de una zeolita ZSM-5 comercial (PZ2-50/H obtenida de Zeochem) que tiene una razón atómica de Si:Al similar de 25 se presenta en la figura 6, y proporciona un valor de 0,93 mmol H+/g. Tal como puede deducirse de las figuras 5 y 6, las muestras presentan tipos similares de sitios ácidos, aunque de manera bastante sorprendente el material inventivo presenta un número de sitios ácidos en general más bajo aunque el contenido en alúmina de ambos materiales es comparable.

Ejemplo 6: Síntesis de ZSM-5 con ATPAOH (razón de isómeros 95:5) usando hidróxido de aluminio

Se mezclaron 136,9 ml de ATPAOH al 20% en peso (razón molar de N-(2-propen-1-il)-tri-n-propilamonio : N-(1-propen-1-il)-tri-n-propilamonio de 95 : 5) en H₂O destilada en un matraz de 600 ml con Aerosil 200 (32,00 g) y Al(OH)₃ (0,84 g). Se removió la mezcla durante 15 minutos. Se transfirió la dispersión a un autoclave de 0,25 l con una incrustación de teflón, que se calentó posteriormente hasta 150°C durante 120 h. Tras enfriar, se lavó repetidamente el sólido formado con agua destilada y se secó a 120°C durante 16 h. Se recibieron 30,5 g de un polvo amarillento que se calcinó a 490°C durante 5 h. El rendimiento molar basándose en SiO₂ se calculó en el 93%.

La caracterización del polvo con un tamaño de cristal promedio de 87 nm +/- 17 nm por medio de XRD un material estructurado como MFI puro (97% de cristalinidad). El material tiene un área superficial BET de 430 m²/g, un área superficial de Langmuir de 574 m²/g, un volumen de poro de 0,178 cm³/g y una anchura de poro media de 0,63 nm. El análisis elemental mostró el 40% en peso de Si, el 0,67% en peso de Al y el 0,22% en peso de C en la muestra, proporcionando por tanto una razón atómica de Si:Al (SAR) de 57. Por medio de SEM no pudo observarse ninguna otra fase secundaria en el producto.

La RMN MAS ²⁹Si del material zeolítico presenta picos a -105,0 y -113,5 ppm, en el que la integración de los picos ofrece intensidades relativas de 0,156 y 1 para las señales, respectivamente. En la RMN CP-MAS ²⁹Si del material zeolítico, se observan picos a -91,1, -102,1 y -111,8 ppm, en el que la integración de los picos ofrece intensidades relativas de 0,148, 1,919 y 1 para las señales, respectivamente.

La RMN MAS ²⁷Al del material zeolítico presenta picos a 52,3 y -1,1 ppm, en el que la integración de los picos ofrece intensidades relativas de 1 y 0,008 para las señales, respectivamente.

50 Ejemplo 7: Síntesis de ZSM-5 con ATPAOH usando sulfato de aluminio

Se removieron 333 ml de ATPAOH al 40% en peso (razón molar de N-(2-propen-1-il)-tri-n-propilamonio : N-(1-

propen-1-il)-tri-n-propilamonio de 95 : 5) en H₂O con ortosilicato de tetraetilo (757 g) y H₂O destilada (470 g) durante 60 min a temperatura ambiente. Posteriormente se eliminaron 746 g de etanol a 95°C del gel de reacción por destilación. Tras enfriar, se añadieron 746 g de H₂O así como Al₂(SO₄)₃*18 H₂O (24,3 g) disueltos en 20 ml de H₂O destilada. Se transfirió la dispersión a un autoclave de 2,5 l, que se calentó entonces hasta 155°C durante 24 h. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se lavó repetidamente el sólido formado con agua destilada y se secó a 120°C durante 16 h, se obtuvieron 210 g de un polvo blanco. Se eliminaron los residuos orgánicos por calcinación a 500°C durante 6 h.

La caracterización del polvo con un tamaño de cristal promedio de 83 nm +/- 20 nm por medio de XRD tal como se presenta en la figura 7 muestra un material estructurado como MFI puro. El material tiene un área superficial de 407 m²/g (BET), un volumen de poro de 0,190 cm³/g y una anchura de poro media de 0,59 nm. El análisis elemental mostró el 41% en peso de Si, el 0,76% en peso de Al en la muestra. Por medio de SEM y XRD no pudo observarse ninguna otra fase secundaria en el producto.

Propiedades hidrófobas/hidrófilas

Se determinaron las isotermas de adsorción de agua para los materiales TS-1 de los ejemplos 1, 2 y 3, en los que las isotermas de adsorción/desorción para las muestras de los ejemplos 1 y 2 se presentan en las figuras 1b y 2b, respectivamente. Tal como puede deducirse de las figuras, la adsorción de agua alcanza el 2,9% en peso para la muestra del ejemplo 1, y el 8,3% en peso para la muestra del ejemplo 2. La medición de la isoterma de adsorción de agua para la muestra del ejemplo 3 presenta una adsorción que alcanza el 8,7% en peso.

En comparación, se determinó la isoterma de adsorción de agua para una muestra de TS-1 comparable (Ti: el 1,9% en peso; Si: el 43% en peso; área superficial BET: 471 m²/g) obtenida usando tetrapropilamonio como molde orgánico y proporcionó una adsorción de agua que alcanzó el 10,2% en peso. Por consiguiente, se ha encontrado bastante inesperadamente que los materiales de la presente invención obtenidos usando el molde orgánico de ATPAOH son considerablemente más hidrófobos que un material comparable obtenido usando hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH). Además, puede observarse que un valor mayor de la razón molar de N-(2-propen-1-il)-tri-n-propilamonio : N-(1-propen-1-il)-tri-n-propilamonio usada en la síntesis de las muestras inventivas conduce a una mayor hidrofobicidad del material zeolítico resultante. Por tanto, la presente invención proporciona bastante inesperadamente un material que puede distinguirse claramente por sus propiedades químicas y físicas de materiales obtenidos usando un molde orgánico de alquenciltrialquilamonio correspondiente que solo tiene grupos alquilo saturados. Además, se ha encontrado bastante sorprendentemente que es posible incluso una variación controlada de las propiedades químicas y físicas únicas de los materiales inventivos según el procedimiento inventivo para su producción, ofreciendo una versatilidad única para aplicaciones químicas, en particular en el campo de catálisis.

Pruebas catalíticas

Para someter a prueba el comportamiento catalítico de los materiales inventivos, se realizaron reacciones de descomposición de isopropanol en los materiales de ZSM-5 inventivos de los ejemplos 4, 5 y 6 así como en los materiales de ZSM-5 comerciales PZ2-25/H y PZ2-50/H presentando razones atómicas de Si:Al (SAR) de 17 y 25, respectivamente. Se realizaron las secuencias de prueba a temperatura ambiente (sin actividad) y a temperaturas en el intervalo de desde 200 hasta 350°C.

Los resultados de las secuencias de prueba respectivas se muestran en la figura 8. En particular, es evidente a partir de los resultados de las pruebas que basándose en las SAR de las muestras, las muestras inventivas presentan una actividad considerablemente mayor que las muestras comerciales obtenidas a partir de síntesis usando otros moldes orgánicos distintos de los según la presente invención. Esto es particularmente evidente cuando se comparan los resultados para el ejemplo 5 y PZ2-50/H, presentando el ejemplo inventivo una conversión prácticamente completa a una temperatura de alrededor de 200°C, en el que solo se consigue el mismo resultado con la muestra comercial a 300°C.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de tipo MFI, que comprende las etapas de:

5 (1) proporcionar una mezcla que comprende una o más fuentes para YO_2 y uno o más compuestos que contienen un catión de alqueniltrialquilamonio $R^1R^2R^3R^4N^+$ como agente de control de estructura; y

(2) cristalizar la mezcla obtenida en la etapa (1) para obtener un material zeolítico;

en el que Y es un elemento tetravalente, y en el que R^1 , R^2 y R^3 independientemente entre sí representan n-propilo; y R^4 representa 2-propen-1-ilo o 1-propen-1-ilo.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente de control de estructura proporcionado en la etapa (1) comprende hidróxido de *N*-(2-propen-1-il)-tri-n-propilamonio y/o hidróxido de *N*-(1-propen-1-il)-tri-n-propilamonio.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la mezcla proporcionada en la etapa (1) comprende dos o más compuestos que contienen $R^1R^2R^3R^4N^+$, en el que R^4 de los dos o más compuestos son diferentes entre sí y representan 2-propen-1-ilo y 1-propen-1-ilo.

15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la mezcla proporcionada en la etapa (1) comprende dos compuestos que contienen $R^1R^2R^3R^4N^+$, en el que R^4 del primer compuesto (A) contiene un resto $-CH=CH_2$ de cadena terminal y R^4 del segundo compuesto (B) contiene un resto CH_3 de cadena terminal, y en el que la razón molar A : B en la mezcla proporcionada en la etapa (1) está comprendida preferiblemente en el intervalo de desde 25 : 75 hasta 99 : 1, más preferiblemente de desde 50 : 50 hasta 98 : 2, más preferiblemente de desde 75 : 25 hasta 97 : 3, más preferiblemente de desde 85 : 15 hasta 96 : 4, e incluso más preferiblemente de desde 90 : 10 hasta 95 : 5.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que los compuestos A y B son isómeros constitucionales con respecto a la posición del doble enlace en R^4 , y en el que dichos isómeros constitucionales son hidróxido de *N*-(2-propen-1-il)-tri-n-propilamonio e hidróxido de *N*-(1-propen-1-il)-tri-n-propilamonio.

25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge, y mezclas de dos o más de los mismos, siendo Y preferiblemente Si.

30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 6, en el que la una o más fuentes para YO_2 comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en sílice de humo, hidrosoles de sílice, sílices sólidas amorfas reactivas, gel de sílice, ácido silícico, vidrio soluble, metasilicato de sodio hidratado, sesquisilicato, disilicato, sílice coloidal, sílice pirogénica, ésteres de ácido silícico, y mezclas de dos o más de los mismos,

preferiblemente del grupo que consiste en sílice de humo, hidrosoles de sílice, sílices sólidas amorfas reactivas, gel de sílice, sílice coloidal, sílice pirogénica, tetraalcoxisilanos, y mezclas de dos o más de los mismos,

más preferiblemente del grupo que consiste en sílice de humo, sílices sólidas amorfas reactivas, gel de sílice, sílice pirogénica, tetraalcoxisilanos (C_1-C_3), y mezclas de dos o más de los mismos,

35 más preferiblemente del grupo que consiste en sílice de humo, tetraalcoxisilanos (C_1-C_2), y mezclas de dos o más de los mismos,

en el que incluso más preferiblemente la una o más fuentes para YO_2 comprende sílice de humo y/o tetraetoxisilano.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la mezcla proporcionada en la etapa (1) comprende además una o más fuentes para X_2O_3 , en el que X es un elemento trivalente.

40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, y mezclas de dos o más de los mismos, siendo X preferiblemente Al y/o B, y siendo más preferiblemente Al.

45 10. Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, en el que la una o más fuentes para X_2O_3 comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en aluminio, alcóxidos de aluminio, alúmina y/o uno o más aluminatos, preferiblemente uno o más aluminatos, más preferiblemente una o más sales de aluminato seleccionadas del grupo que consiste en aluminatos de metales alcalinos, hidróxido de aluminio, y mezclas de dos o más de los mismos, en el que más preferiblemente la una o más fuentes para X_2O_3 comprende hidróxido de aluminio

- y/o uno o más aluminatos de metales alcalinos, siendo el metal alcalino preferiblemente sodio y/o potasio, más preferiblemente sodio.
- 5 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la razón molar $YO_2 : X_2O_3$ de la mezcla según la etapa (1) oscila entre 0,5 y 500, preferiblemente entre 1 y 400, más preferiblemente entre 5 y 300, más preferiblemente entre 20 y 200, más preferiblemente entre 30 y 150, más preferiblemente entre 35 y 120, e incluso más preferiblemente entre 40 y 100.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la mezcla proporcionada en la etapa (1) no contiene una fuente para X_2O_3 , en el que X es un elemento trivalente.
- 10 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la mezcla según la etapa (1) comprende además uno o más disolventes, en el que dicho uno o más disolventes comprende preferiblemente agua, más preferiblemente agua destilada.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la razón molar $H_2O : YO_2$ de la mezcla según la etapa (1) oscila entre 3 y 100, más preferiblemente entre 5 y 50, más preferiblemente entre 6 y 30, más preferiblemente entre 7 y 20, más preferiblemente entre 8 y 15, e incluso más preferiblemente entre 9 y 12.
- 15 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la razón molar del uno o más cationes de alquenciltrialquilamonio $R^1R^2R^3R^4N^+$: YO_2 en la mezcla proporcionados según la etapa (1) oscila entre 0,01 y 5, preferiblemente entre 0,03 y 2, más preferiblemente entre 0,05 y 1, más preferiblemente entre 0,1 y 0,5, más preferiblemente entre 0,13 y 0,3, e incluso más preferiblemente entre 0,15 y 0,2.
- 20 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la mezcla según la etapa (1) comprende además una o más fuentes de uno o más elementos adecuados para la sustitución isomorfa de al menos una parte de los átomos de Y y/o de los átomos de X en la estructura de armazón de zeolita, en el que el uno o más elementos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en B, Fe, Ti, Sn, Ga, Ge, Zr, V, Nb, Cu, Zn, Li, Be, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferiblemente en el que el uno o más elementos se seleccionan del grupo que consiste en B, Fe, Ti, Sn, Zr, Cu, y mezclas de dos o más de los mismos, en el que incluso más preferiblemente el uno o más elemento es Ti y/o B, preferiblemente Ti.
- 25 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la una o más fuentes para la sustitución isomorfa comprende preferiblemente uno o más compuestos precursores de titanía, preferiblemente uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en ácidos titánicos, ésteres de ácido titánico, y mezclas de dos o más de los mismos, en el que más preferiblemente la una o más fuentes para la sustitución isomorfa comprende uno o más ésteres de ácido titánico, preferiblemente uno o más tetraalcoxítitanatos, más preferiblemente uno o más tetraalcoxítitanatos (C_1-C_3), más preferiblemente uno o más tetraalcoxítitanatos (C_1-C_2), en el que incluso más preferiblemente la una o más fuentes para la sustitución isomorfa comprende tetraetoxítitanato.
- 30 18. Procedimiento según la reivindicación 16 ó 17, en el que la razón molar de YO_2 con respecto al uno o más elementos adecuados para la sustitución isomorfa de al menos una parte de los átomos de Y y/o de los átomos de X en la estructura de armazón de zeolita oscila entre 1 y 300, más preferiblemente entre 5 y 150, más preferiblemente entre 10 y 100, más preferiblemente entre 20 y 70, más preferiblemente entre 25 y 50, e incluso más preferiblemente entre 30 y 40.
- 35 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que la cristalización en la etapa (2) implica el calentamiento de la mezcla, preferiblemente a una temperatura que oscila entre 90 y 210°C, preferiblemente entre 110 y 200°C, más preferiblemente entre 130 y 190°C, más preferiblemente entre 145 y 180°C, e incluso más preferiblemente entre 155 y 170°C.
- 40 20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que la cristalización en la etapa (2) se lleva a cabo en condiciones solvotérmicas, preferiblemente en condiciones hidrotérmicas.
- 45 21. Procedimiento según la reivindicación 19 ó 20, en el que la cristalización en la etapa (2) implica el calentamiento de la mezcla durante un periodo que oscila entre 5 y 120 h, más preferiblemente entre 8 y 80 h, más preferiblemente entre 10 y 50 h, más preferiblemente entre 13 y 35 h, e incluso más preferiblemente entre 15 y 25 h.
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la cristalización en la etapa (2) implica agitar la mezcla, preferiblemente mediante removido.
- 50 23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, que comprende además una o más de las siguientes etapas de

(3) aislar el material zeolítico, preferiblemente mediante filtración, y/o

(4) lavar el material zeolítico, y/o

(5) secar el material zeolítico, y/o

(6) someter el material zeolítico a un procedimiento de intercambio iónico,

5 en el que las etapas (3) y/o (4) y/o (5) y/o (6) pueden realizarse en cualquier orden, y en el que una más de dichas etapas se repite preferiblemente una o más veces.

10 24. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que en la al menos una etapa (6) uno o más elementos iónicos no de armazón contenidos en el armazón de zeolita se somete a intercambio iónico, preferiblemente contra uno o más cationes y/o elementos catiónicos, en el que el uno o más cationes y/o elementos catiónicos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , Mg, Cr, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos, e incluso más preferiblemente del grupo que consiste en Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos,

15 en el que el uno o más elementos iónicos no de armazón comprenden preferiblemente H^+ y/o un metal alcalino, seleccionándose preferiblemente el metal alcalino del grupo que consiste en Li, Na, K, Cs, y combinaciones de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en Li, Na, K, y combinaciones de dos o más de los mismos, en el que más preferiblemente el metal alcalino es Na y/o K, incluso más preferiblemente Na.

20 25. Material zeolítico sintético que tiene una estructura de armazón de tipo MFI que puede obtenerse y/o se obtiene según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24.

26. Material zeolítico sintético según la reivindicación 25, que comprende YO_2 y que comprende opcionalmente X_2O_3 , en el que Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente, teniendo dicho material un patrón de difracción de rayos X que comprende al menos las siguientes reflexiones:

Intensidad (%)	Ángulo de difracción $2\theta^\circ$ [CuK (alfa 1)]
15 - 55	7,880 - 8,16
11 - 35	8,83 - 9,13
100	23,04 - 23,46
27 - 40	23,68 - 23,89
21 - 66	23,90 - 24,23
22 - 44	24,29 - 24,71

en el que el 100% se refiere a la intensidad del pico máximo en el patrón de difracción de rayos X de polvo.

25 27. Material zeolítico según la reivindicación 26, en el que la RMN MAS ^{29}Si del material zeolítico comprende:

un primer pico (P1) en el intervalo de desde -110,4 hasta -114,0, preferiblemente de desde - 110,8 hasta -113,4 ppm, e incluso más preferiblemente de desde -111,2 hasta -112,8 ppm; y

un segundo pico (P2) en el intervalo de desde -101,4 hasta -106,8 ppm, preferiblemente de desde -101,6 hasta -106,5 ppm, e incluso más preferiblemente de desde -101,8 hasta -106,2 ppm.

30 28. El material zeolítico según la reivindicación 26 ó 27, en el que la RMN MAS ^{27}Al del material zeolítico comprende:

un primer pico (P'1) en el intervalo de desde 50,00 hasta 53,50 ppm, preferiblemente de desde 50,50 hasta 52,80 ppm, más preferiblemente de desde 50,70 hasta 52,50 ppm, e incluso más preferiblemente de desde 50,85 - 52,30 ppm; y

35 un segundo pico (P'2) en el intervalo de desde -0,50 hasta -2,00 ppm, preferiblemente de desde -0,80 hasta -1,70 ppm, más preferiblemente de desde -1,00 hasta -1,50 ppm, e incluso más preferiblemente de desde -1,10 hasta -1,35 ppm;

en el que la integración de los picos primero y segundo en la RMN MAS ^{27}Al del material zeolítico ofrece preferiblemente una razón de los valores de integración P'1 : P'2 de 1 : (0,5 - 1,2), preferiblemente de 1 : (0,1 - 0,9),

más preferiblemente de 1 : (0,2 - 0,7), más preferiblemente de 1 : (0,3 - 0,6), más preferiblemente de 1 : (0,35 - 0,55), e incluso más preferiblemente de 1 : (0,4 - 0,5).

29. Material zeolítico sintético según la reivindicación 25, que comprende YO_2 y que comprende opcionalmente X_2O_3 , en el que Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente, teniendo dicho material un patrón de difracción de rayos X que comprende al menos las siguientes reflexiones:

Intensidad (%)	Ángulo de difracción $2\theta^\circ$ [CuK (alfa 1)]
55 - 100	7,66 - 8,20
40 - 75	8,58 - 9,05
92 - 100	22,81 - 23,34
49 - 58	23,64 - 24,18
16 - 24	29,64 - 30,21
14 - 25	44,80 - 45,25
16 - 24	45,26 - 45,67

en el que el 100% se refiere a la intensidad del pico máximo en el patrón de difracción de rayos X de polvo.

30. Material zeolítico según la reivindicación 29, en el que la RMN MAS ^{29}Si del material zeolítico comprende:

un primer pico (P¹) en el intervalo de desde -110,4 hasta -114,0 ppm, preferiblemente de desde -110,8 hasta -113,4 ppm, e incluso más preferiblemente de desde -111,2 hasta -112,8 ppm; y

- 10 un segundo pico (P²) en el intervalo de desde -100,2 hasta -104,2 ppm, preferiblemente de desde -100,8 hasta -103,6 ppm, e incluso más preferiblemente de desde -101,4 hasta -103,0 ppm.

31. Material zeolítico según la reivindicación 27 ó 30, en el que el espectro de RMN MAS ^{29}Si deconvolucionado comprende un pico adicional comprendido en el intervalo de desde -113,2 hasta -115,2 ppm, más preferiblemente de desde -113,5 hasta -114,9 ppm, e incluso más preferiblemente de desde -113,8 hasta -114,7 ppm.

- 15 32. Material zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 27 a 31, en el que al menos una parte de los átomos de Y y/o de los átomos de X en la estructura de armazón de tipo MFI está sustituida de manera isomorfa por uno o más elementos, en el que el uno o más elementos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en B, Fe, Ti, Sn, Ga, Ge, Zr, V, Nb, Cu, Zn, Li, Be, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferiblemente en el que el uno o más elementos se seleccionan del grupo que consiste en B, Fe, Ti, Sn, Zr, Cu, y mezclas de dos o más de los mismos, en el que incluso más preferiblemente el uno o más elementos es Ti y/o B, preferiblemente Ti.

33. Material zeolítico según la reivindicación 32, en el que la razón molar de YO_2 con respecto al uno o más elementos oscila entre 5 y 100, preferiblemente entre 10 y 80, más preferiblemente entre 20 y 70, más preferiblemente entre 25 y 65, más preferiblemente entre 30 y 50, más preferiblemente entre 35 y 45, e incluso más preferiblemente entre 38 y 40.

- 25 34. Material zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 33, en el que la razón molar $YO_2 : X_2O_3$ oscila entre 2 y 200, preferiblemente entre 3 y 160, más preferiblemente entre 5 y 140, más preferiblemente entre 8 y 120, más preferiblemente entre 10 y 100, más preferiblemente entre 15 y 80, e incluso más preferiblemente entre 20 y 60.

35. Material zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 34, en el que la estructura de armazón de tipo MFI del material zeolítico no contiene X_2O_3 .

- 30 36. Material zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 35, en el que Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge, y mezclas de dos o más de los mismos, siendo Y preferiblemente Si.

37. Material zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 34 y 36, en el que X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, y mezclas de dos o más de los mismos, siendo X preferiblemente Al y/o B, y siendo más preferiblemente Al.

- 35 38. Material zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 37, en el que el material zeolítico comprende uno o más cationes y/o elementos catiónicos como elementos iónicos no de armazón, comprendiendo preferiblemente dicho uno o más cationes y/o elementos catiónicos uno o más seleccionados del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , Mg, Cr, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos, e incluso más preferiblemente del grupo que consiste en Mg, Mo, Fe, Ni,

Cu, Zn, Ag, y mezclas de dos o más de los mismos.

5 39. Material zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 38, en el que el área superficial BET del material zeolítico determinada según la norma DIN 66135 oscila entre 50 y 700 m²/g, preferiblemente entre 100 y 650 m²/g, más preferiblemente entre 200 y 600 m²/g, más preferiblemente entre 300 y 550 m²/g, más preferiblemente entre 350 y 500 m²/g, más preferiblemente entre 390 y 470 m²/g, más preferiblemente entre 420 y 440 m²/g.

40. Uso de un compuesto que contiene un catión de alqueniltrialquilamonio R¹R²R³R⁴N⁺ como agente de control de estructura en la síntesis de materiales zeolíticos que tienen una estructura de armazón de tipo MFI, en el que

R¹, R² y R³ independientemente entre sí representan n-propilo; y

R⁴ representa 2-propen-1-ilo o 1-propen-1-ilo, y preferiblemente 2-propen-1-ilo.

10 41. Uso de un material zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 39 como tamiz molecular, como adsorbente, para intercambio iónico, como catalizador y/o como soporte de catalizador, preferiblemente como catalizador para una reacción catalizada por ácido y/o de oxidación, más preferiblemente como catalizador para una o más de una reacción de isomerización, preferiblemente la isomerización de uno o más hidrocarburos, una reacción de alquilación, una reacción de acilación, una reacción de epoxidación, una reacción de amoxidación, y
15 combinaciones de los mismos, en el que incluso más preferiblemente el catalizador se usa como catalizador de epoxidación.

Fig. 1a

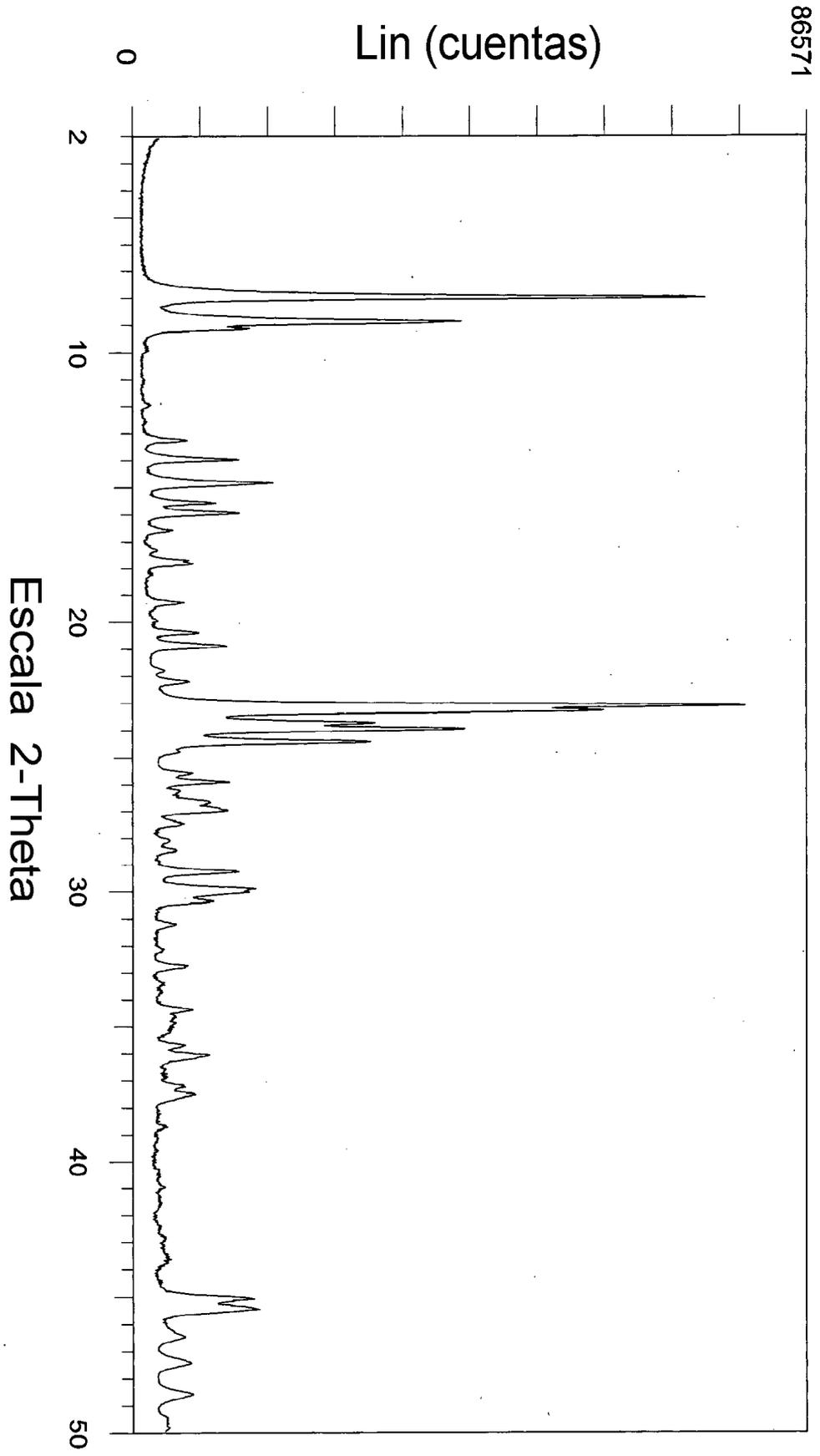


Fig. 1b

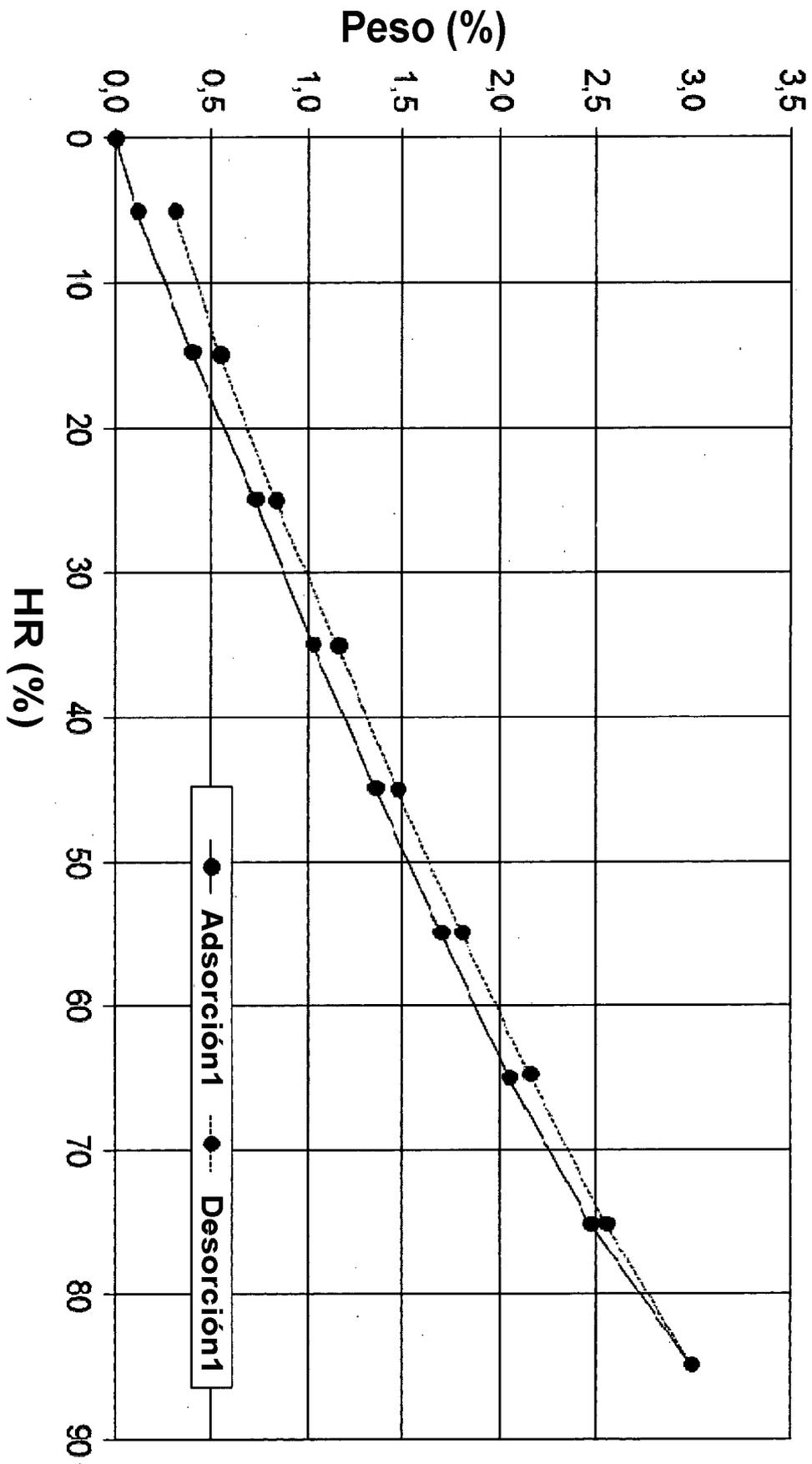
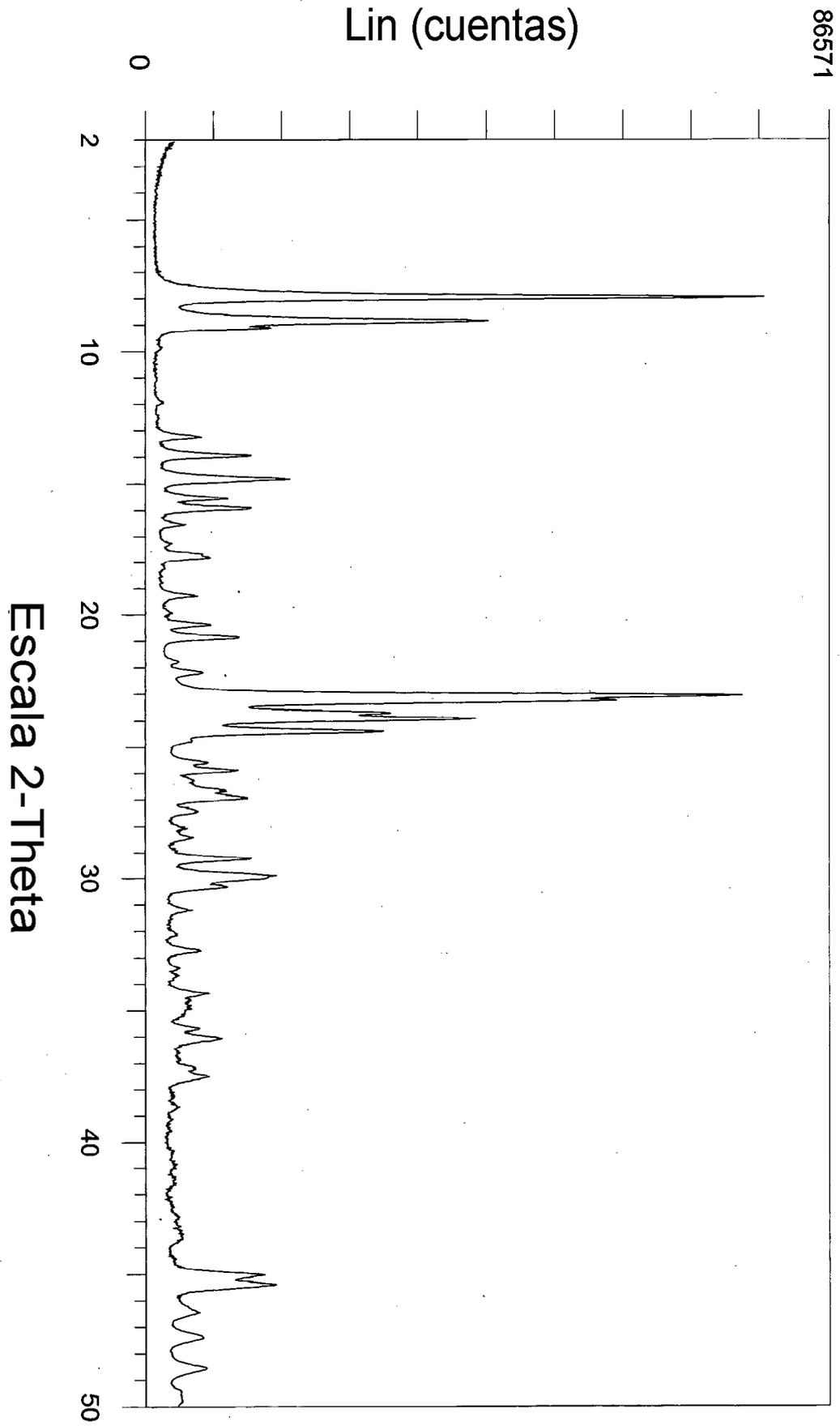


Fig. 2a



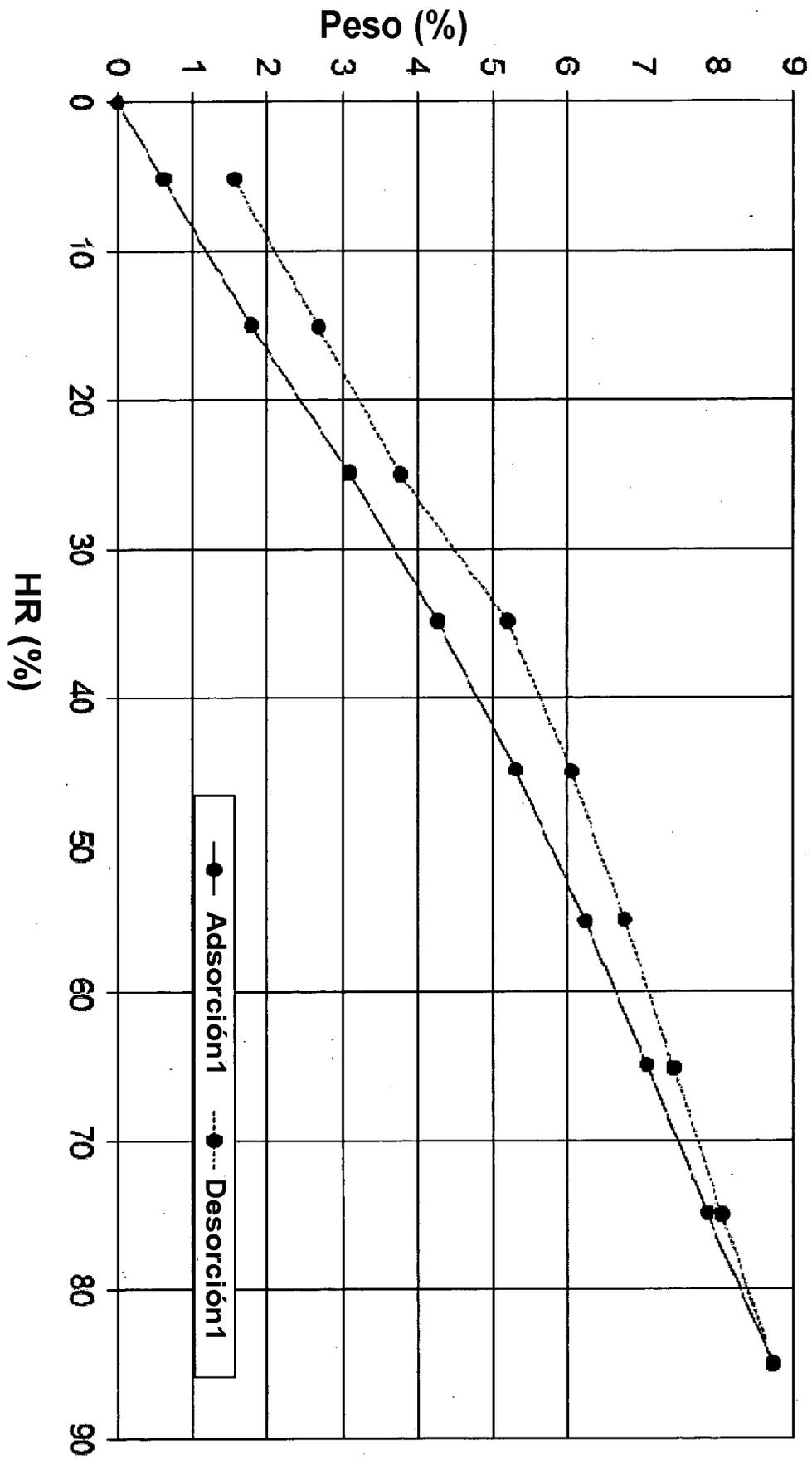


Fig. 2b

Fig. 3

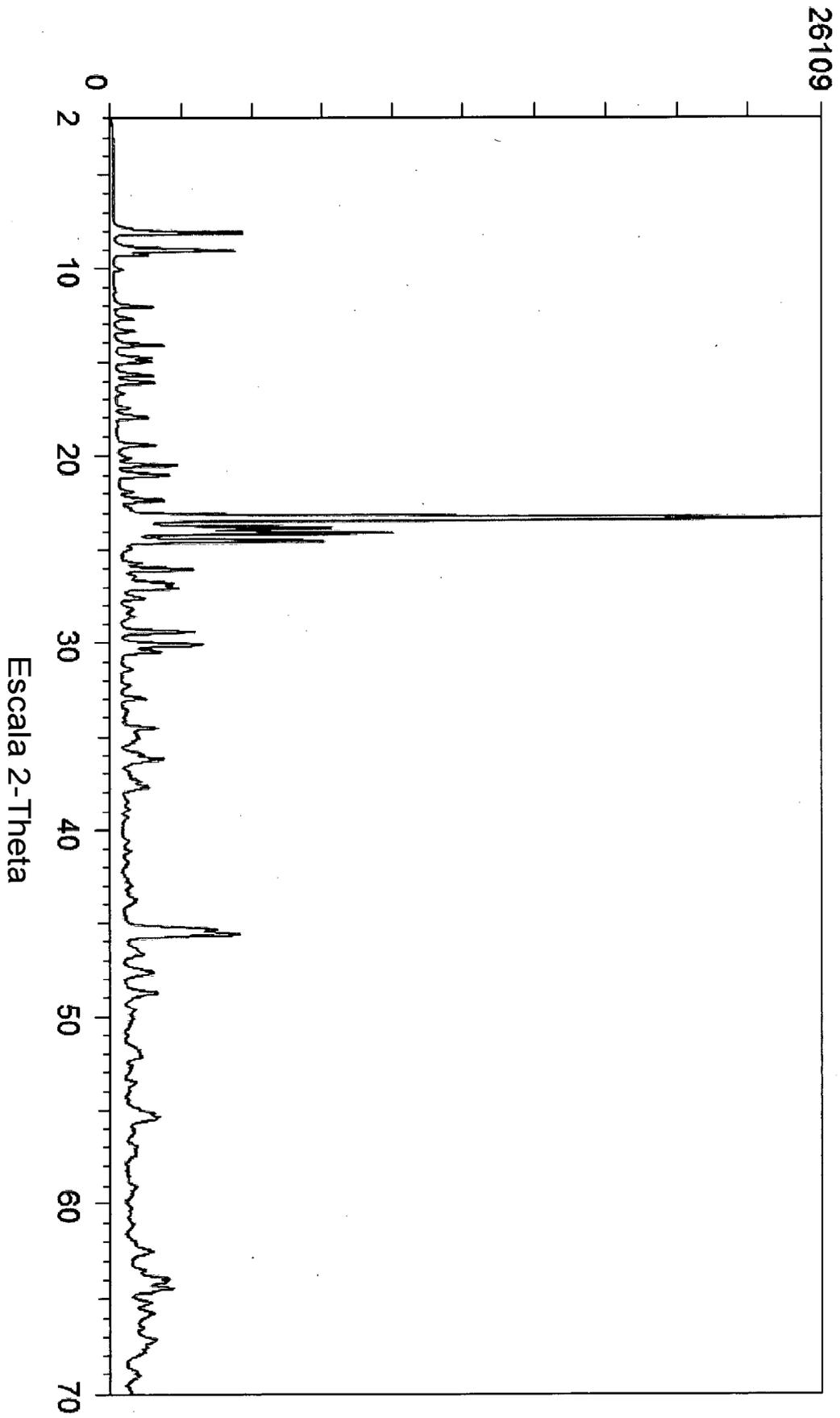


Fig. 4

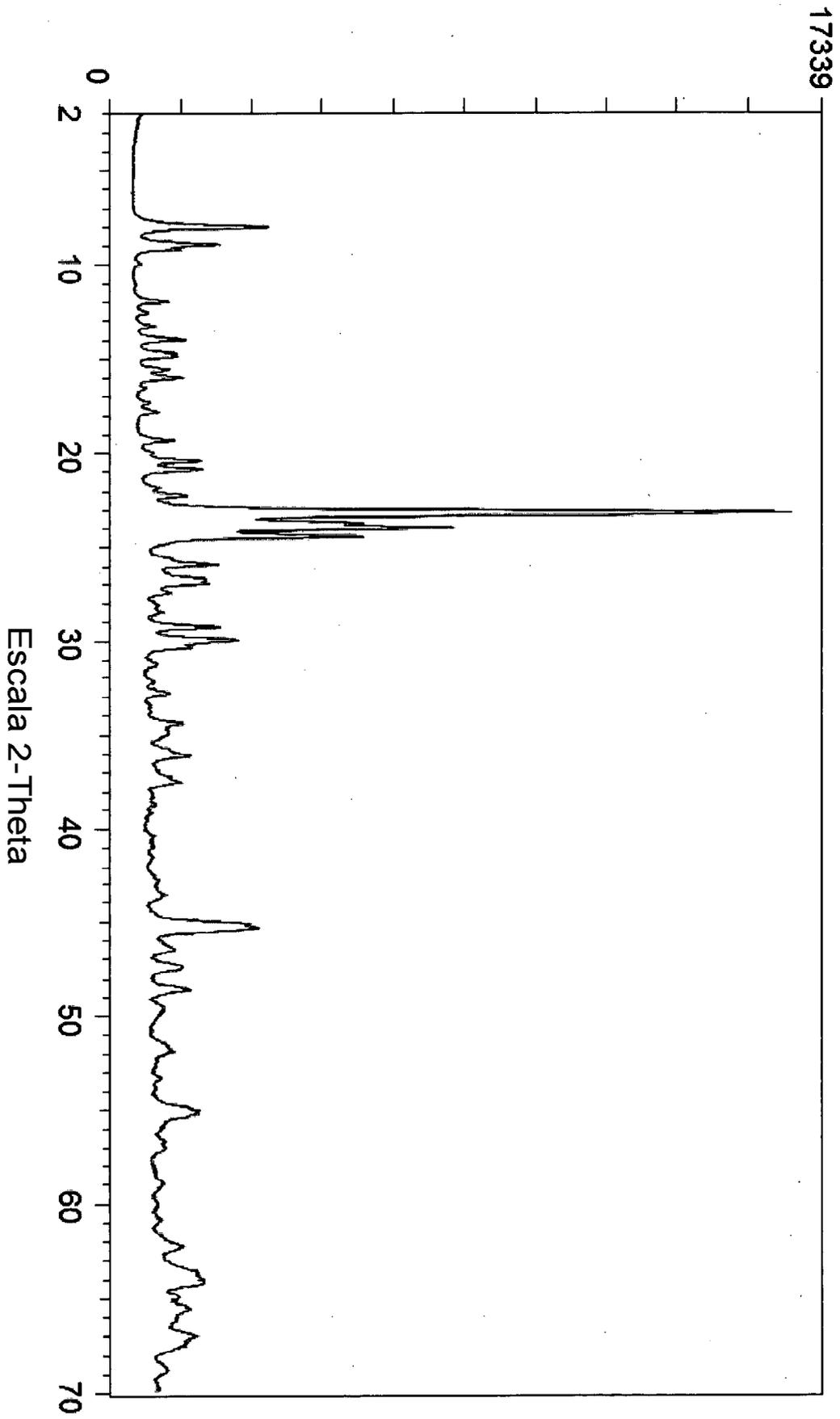


Fig. 5

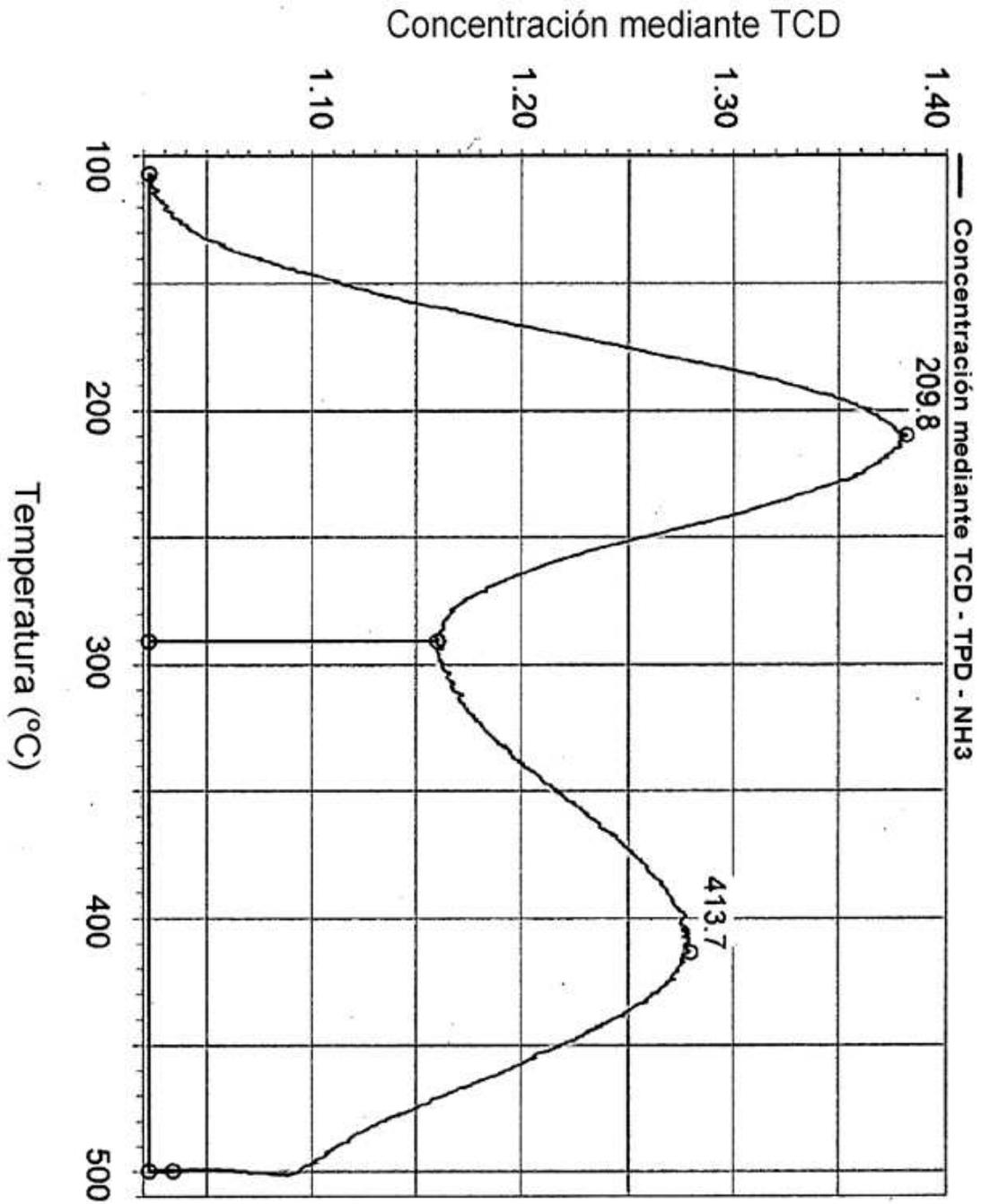


Fig. 6

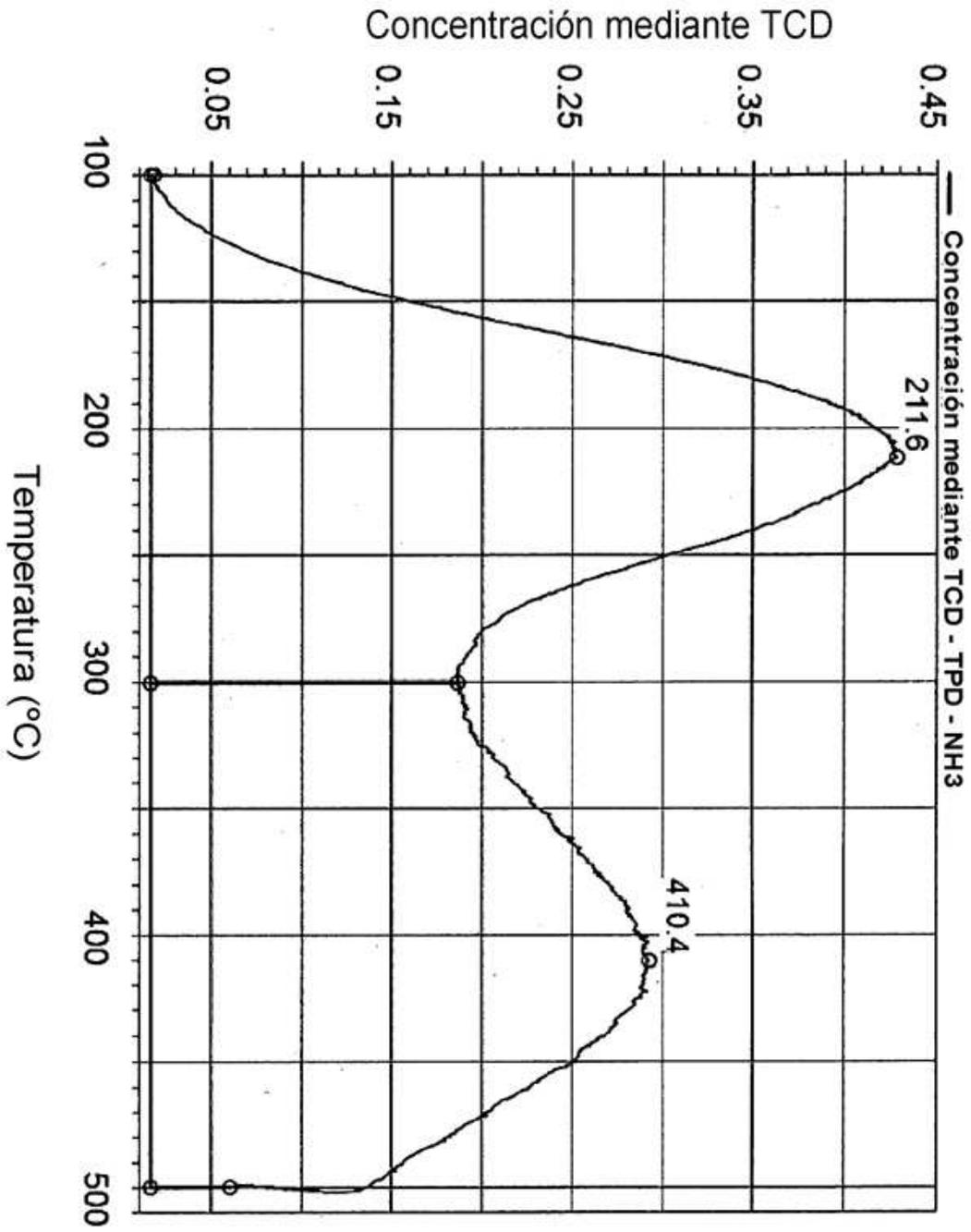


Fig. 7

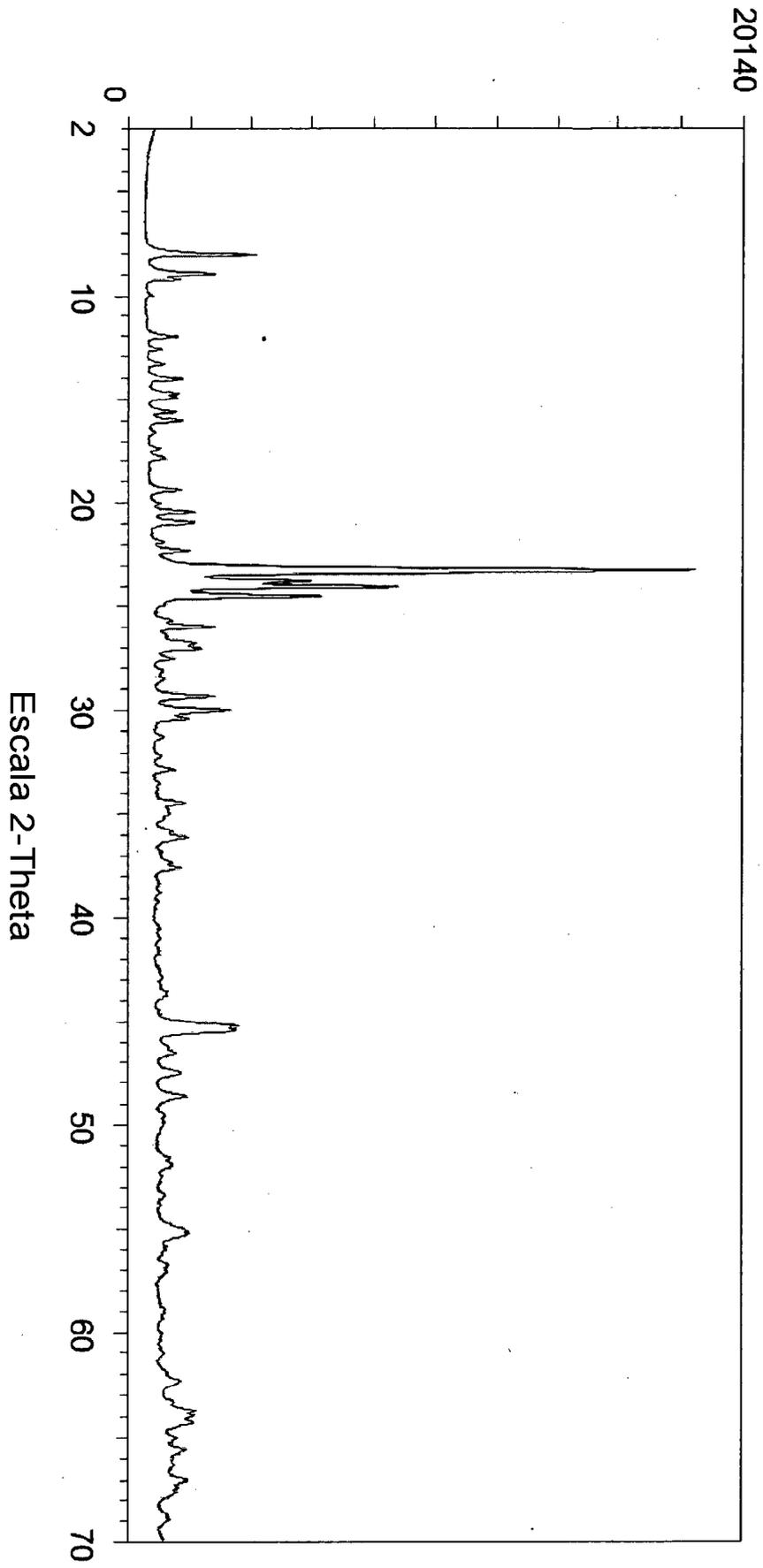


Fig. 8

