

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 631**

51 Int. Cl.:

C01B 37/00 (2006.01)

C01B 37/02 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

C07D 295/037 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2012 PCT/US2012/047910**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2013 WO2013019462**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2012 E 12751386 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2739567**

54 Título: **Material de tamiz molecular EMM-23, su síntesis y uso**

30 Prioridad:

04.08.2011 US 201161514939 P
19.09.2011 EP 11181734

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.06.2017

73 Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)
5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520, US

72 Inventor/es:

BURTON, ALLEN W.;
STROHMAIER, KARL G. y
VROMAN, HILDA B.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 620 631 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

Material de tamiz molecular EMM-23, su síntesis y uso

Campo

5 Esta invención se refiere a un nuevo material de tamiz molecular, designado como EMM-23, su síntesis, su uso como adsorbente, y un catalizador para reacciones de conversión de hidrocarburos.

Antecedentes

10 Se ha demostrado en el pasado que los materiales de tamices moleculares, tanto naturales como sintéticos, son útiles como adsorbentes y tienen propiedades catalíticas para diversos tipos de reacciones de conversión de hidrocarburos. Ciertos tamices moleculares, zeolitas, AIPOs, materiales mesoporosos, son materiales cristalinos porosos, ordenados, que tienen una estructura cristalina definida determinada por difracción de rayos X (XRD). Dentro del material de tamiz molecular cristalino hay un gran número de cavidades que pueden estar interconectadas por un número de canales o poros. Estas cavidades y poros son de tamaño uniforme dentro de un material de tamiz molecular específico. Debido a que las dimensiones de estos poros son tales que aceptan la adsorción de moléculas de ciertas dimensiones mientras que rechazan las de dimensiones más grandes, estos materiales se han hecho conocidos como "tamices moleculares", y se utilizan en diversos procedimientos industriales.

15 Tales tamices moleculares, tanto naturales como sintéticos, incluyen una amplia variedad de silicatos cristalinos que contienen iones positivos. Estos silicatos pueden describirse como un armazón tridimensional rígido de SiO_4 y óxido de elemento del Grupo 13 de la Tabla Periódica (p.ej., AlO_4). Los tetraedros están reticulados por la compartición de átomos de oxígeno, estando la electrovalencia de los tetraedros que contienen el elemento del Grupo 13 (p.ej., aluminio) equilibrada por la inclusión en el cristal de un catión, por ejemplo un protón, un catión de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. Esto puede expresarse en donde la relación del elemento del Grupo 13 (p.ej., aluminio) al número de diversos cationes, tales como H^+ , $\text{Ca}^{2+}/2$, $\text{Sr}^{2+}/2$, Na^+ , K^+ o Li^+ , es igual a la unidad.

20 Los tamices moleculares que encuentran aplicación en catálisis incluyen cualquiera de los tamices moleculares cristalinos existentes en la naturaleza o sintéticos. Los ejemplos de estos tamices moleculares incluyen zeolitas de poro grande, zeolitas de tamaño de poro intermedio y zeolitas de poro pequeño. Estas zeolitas y sus isotipos se describen en "Atlas of Zeolite Framework Types", eds. Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Elsevier, Sixth Revised Edition, 2007. Una zeolita de poro grande tiene generalmente un tamaño de poro de al menos aproximadamente 7 Å e incluye zeolitas de los tipos de armazón LTL, VFI, MAZ, FAU, OFF, *BEA, y MOR (Comisión de Nomenclatura de las Zeolitas de la IUPAC). Los ejemplos de zeolitas de poro grande incluyen mazzita, offretita, zeolita L, VPI-5, zeolita Y, zeolita X, omega y Beta. Una zeolita de tamaño de poro intermedio tiene generalmente un tamaño de poro de aproximadamente 5 Å a menos que aproximadamente 7 Å e incluye, por ejemplo, zeolitas de los tipos de armazón MFI, MEL, EUO, MTT, MFS, AEL, AFO, HEU, FER, MWW, y TON (Comisión de Nomenclatura de las Zeolitas de la IUPAC). Los ejemplos de zeolitas de tamaño de poro intermedio incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, MCM-22, silicalita 1 y silicalita 2. Una zeolita de tamaño de poro pequeño tiene un tamaño de poro de aproximadamente 3 Å a menos que aproximadamente 5,0 Å e incluye, por ejemplo, zeolitas de los tipos de armazón CHA, ERI, KFI, LEV, SOD y LTA (Comisión de Nomenclatura de las Zeolitas de la IUPAC). Los ejemplos de zeolitas de poro pequeño incluyen ZK-4, SAPO-34, SAPO-35, ZK-14, SAPO-42, ZK-21, ZK-22, ZK-5, ZK-20, zeolita A, chabazita, zeolita T y ALPO-17.

35 40 Muchas zeolitas se sintetizan en presencia de un agente de dirección orgánico, tal como un compuesto de nitrógeno orgánico. Por ejemplo, la ZSM-5 puede sintetizarse en presencia de cationes de tetrapropilamonio, y la zeolita MCM-22 puede sintetizarse en presencia de hexametiliminina. Se conoce también sintetizar zeolitas y tamices moleculares relacionados en presencia de agentes de dirección dicuaternarios. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 5.192.521 describe la síntesis de ZSM-12 en presencia de cationes de bis(metilpirrolidinio)-dicuat-n, donde n = 4, 5 o 6. La patente europea EP 946 416 describe la preparación de zeolita IM-5 en presencia de dicaciones de 1,5-bis(metilpirrolidinio)pentano o 1,6-bis(metilpirrolidinio)hexano.

45 Según la presente invención, se ha sintetizado ahora una nueva estructura de zeolita, designada como EMM-23 y que tiene un patrón de difracción de rayos X único, usando cationes de bis(N-propilpirrolidinio)-dicuat-n, donde n es 5 o 6, como agente de dirección de la estructura.

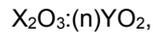
Compendio

50 En un aspecto, la invención reside en un material de tamiz molecular que tiene, en su forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye los siguientes picos indicados en la Tabla 1:

Tabla 1

distancia interplanar d (Å)	Intensidad relativa [100 x I/I(o)]
17,5-16,3	60-100
10,6-10,1	5-50
9,99-9,56	20-70
6,23-6,06	1-10
5,84-5,69	1-10
5,54-5,40	1-10
4,29-4,21	1-10
3,932-3,864	1-10
3,766-3,704	5-40
3,735-3,674	1-10
3,657-3,598	1-10
3,595-3,539	1-20

Convenientemente, el material de tamiz molecular tiene una composición que comprende la relación molar:



- 5 en donde n es al menos 10, X es un elemento trivalente, tal como uno o más de B, Al, Fe y Ga, especialmente Al, e Y es un elemento tetravalente, tal como uno o más de Si, Ge, Sn, Ti y Zr, especialmente Si.

En otro aspecto, la invención reside en un material de tamiz molecular que tiene, en su forma sintetizada, un patrón de difracción de rayos X que incluye los siguientes picos indicados en la Tabla 2:

Tabla 2

distancia interplanar d (Å)	Intensidad relativa [100 x I/I(o)]
17,6-16,3	60-100
11,0-10,5	5-40
10,04-9,60	20-70
4,51-4,42	1-20
4,32-4,24	1-20
4,11-4,04	1-20
3,958-3,889	5-40
3,805-3,742	20-70

3,766-3,705	5-40
3,635-3,577	1-20
3,498-3,445	1-20
3,299-3,252	1-20

Convenientemente, el material de tamiz molecular tiene una composición que comprende la relación molar:



- 5 en donde $0 \leq k \leq 0,2$, $0 < m \leq 0,2$, n es al menos 10, F es una fuente de ión fluoruro, tal como uno o más de F, HF, NH_4F y NH_4HF_2 , Q es un agente de dirección de estructura orgánico, X es un elemento trivalente, tal como uno o más de B, Al, Fe y Ga, especialmente Al, e Y es un elemento tetravalente, tal como uno o más de Si, Ge, Sn, Ti y Zr, especialmente Si.

Convenientemente, Q comprende dicaciones de 1,5-bis(N-propilpirrolidinio)pentano y/o dicaciones de 1,6-bis(N-propilpirrolidinio)hexano.

- 10 En un aspecto adicional, la invención reside en un procedimiento para producir el material de tamiz molecular descrito en la presente memoria, procedimiento que comprende las etapas de:

- 15 (i) preparar una mezcla de síntesis capaz de formar dicho material, comprendiendo dicha mezcla agua, una fuente de iones hidroxilo, una fuente de un óxido de un elemento tetravalente Y, opcionalmente una fuente de un elemento trivalente X, opcionalmente una fuente de iones fluoruro (F), y un agente de dirección (Q) que comprende dicaciones de 1,5-bis(N-propilpirrolidinio)pentano y/o dicaciones de 1,6-bis(N-propilpirrolidinio)hexano, y teniendo dicha mezcla una composición, en términos de relaciones molares, dentro de los siguientes intervalos:

YO_2/X_2O_3 al menos 10;

H_2O/YO_2 0,5 a 30;

OH^-/YO_2 0,1 a 1,0;

- 20 F/YO_2 0,0 a 0,25; y

Q/YO_2 0,05 a 0,5;

(ii) calentar dicha mezcla bajo condiciones de cristalización que incluyen una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 200°C y un tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente 14 días hasta que se forman cristales de dicho material; y

- 25 (iii) recuperar dicho material cristalino de la etapa (ii).

En una realización, dicha mezcla tiene una composición, en términos de relaciones molares, dentro de los siguientes intervalos:

YO_2/X_2O_3 al menos 100;

H_2O/YO_2 2 a 10;

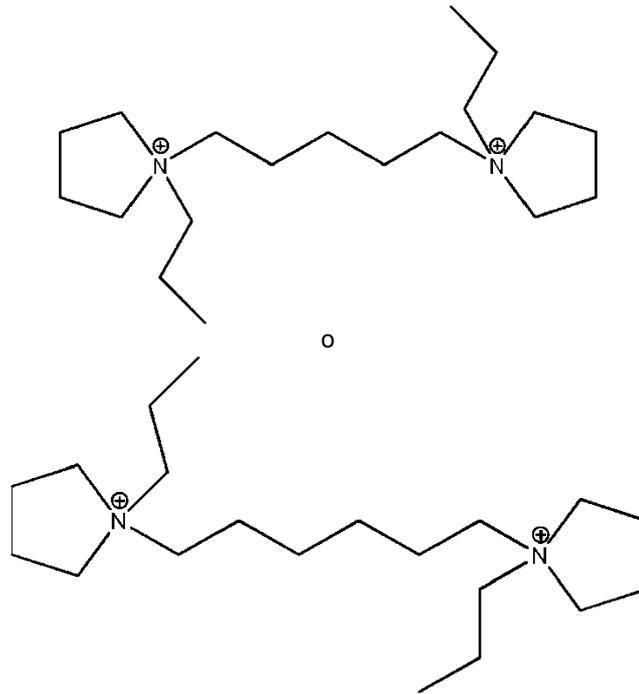
- 30 OH^-/YO_2 0,2 a 0,5;

F/YO_2 0,0; y

Q/YO_2 0,1 a 0,25.

- 35 En aún otro aspecto adicional, la invención reside en un procedimiento para convertir una materia prima que comprende un compuesto orgánico en un producto de conversión que comprende la etapa de poner en contacto dicha materia prima con un catalizador en condiciones de conversión del compuesto orgánico, comprendiendo dicho catalizador una forma activa del material de tamiz molecular descrito en la presente memoria.

En aún otro aspecto adicional, la invención reside en un compuesto de nitrógeno orgánico que comprende un dicatión que tiene una de las siguientes estructuras:



Breve descripción de los dibujos

5 Las Figuras 1 (a) y (b) muestran los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas sintetizadas y calcinadas, respectivamente, del Ejemplo 4.

Las Figuras 2 (a) a (d) son imágenes de micrografía electrónica de barrido (SEM) del producto del Ejemplo 4 a diferentes aumentos.

10 Las Figuras 3 (a) y (b) son curvas de evolución de la adsorción que muestran, respectivamente, la adsorción de 2,2-dimetilbutano y 2,3-dimetilbutano a 120°C por el producto calcinado del Ejemplo 5.

Descripción detallada de las realizaciones

Se describe en la presente memoria un nuevo material de tamiz molecular, que se designa como EMM-23, su síntesis en presencia de un agente de dirección de la estructura que comprende uno o más nuevos compuestos de amonio dicuaternario y su uso como adsorbente y como catalizador para reacciones de conversión orgánicas.

15 En particular, la nueva estructura de tamiz molecular EMM-23 se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X que, en la forma calcinada del tamiz molecular, incluye al menos los picos expuestos en la Tabla 1 a continuación y que, en la forma sintetizada del tamiz molecular, incluye al menos los picos expuestos en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 1

distancia interplanar d (Å)	Intensidad relativa [100 x I/I(o)]
17,5-16,3	60-100
10,6-10,1	5-50
9,99-9,56	20-70
6,23-6,06	1-10
5,84-5,69	1-10
5,54-5,40	1-10
4,29-4,21	1-10

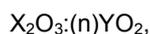
distancia interplanar d (Å)	Intensidad relativa [100 x I/I(o)]
3,932-3,864	1-10
3,766-3,704	5-40
3,735-3,674	1-10
3,595-3,539	1-20

Tabla 2

distancia interplanar d (Å)	Intensidad relativa [100 x I/I(o)]
17,6-16,3	60-100
11,0-10,5	5-40
10,04-9,60	20-70
4,51-4,42	1-20
4,32-4,24	1-20
4,11-4,04	1-20
3,958-3,889	5-40
3,805-3,742	20-70
3,766-3,705	5-40
3,635-3,577	1-20
3,498-3,445	1-20
3,299-3,252	1-20

5 Los datos de difracción de rayos X reportados en la presente memoria se recogieron con un sistema de difracción PANalytical X-Pert Pro, equipado con un detector X'Celerator, usando la radiación K-alfa del cobre. Los datos de difracción se registraron por barrido en etapas a 0,017 grados de dos-theta, donde theta es el ángulo de Bragg, y un tiempo de recuento de 21 segundos para cada etapa. Las distancias interplanares, distancias d, se calcularon en unidades Angstrom, y las intensidades de área de pico relativas de las líneas, I/I(o), es una centésima de la intensidad de la línea más fuerte, por encima del fondo, se determinaron con el algoritmo de ajuste de perfiles de pico MDI Jade. Las intensidades no están corregidas para efectos de Lorentz y de polarización. Debe entenderse que los datos de difracción enumerados para esta muestra como líneas únicas pueden consistir en múltiples líneas solapadas que, bajo ciertas condiciones, tales como diferencias en cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Típicamente, los cambios cristalográficos pueden incluir cambios menores en parámetros de celda unitaria y/o un cambio en la simetría del cristal, sin un cambio en la estructura. Estos efectos menores, incluyendo cambios en intensidades relativas, también pueden producirse como resultado de diferencias en el contenido de cationes, composición del armazón, naturaleza y grado de llenado de los poros, tamaño y forma del cristal, orientación preferida e historia térmica y/o hidrotérmica.

En su forma calcinada, el tamiz molecular EMM-23 tiene una composición química que comprende la relación molar:



5 en donde n es al menos aproximadamente 10, típicamente mayor que aproximadamente 20, X es un elemento trivalente, tal como uno o más de B, Al, Fe y Ga, especialmente Al, e Y es un elemento tetravalente, tal como uno o más de Si, Ge, Sn, Ti y Zr, especialmente Si. Se apreciará, a partir de los valores permitidos para n, que EMM-23 puede sintetizarse en forma totalmente silíceo, en la que el elemento trivalente X está ausente o esencialmente ausente.

En su forma sintetizada y anhidra, el tamiz molecular EMM-23 tiene una composición química que comprende la relación molar:



10 en donde $0 \leq k \leq 0,2$, $0 < m \leq 0,2$, n es al menos aproximadamente 10, típicamente mayor que aproximadamente 20, F es una fuente de fluoruro, Q es un agente de dirección de la estructura orgánico, X es un elemento trivalente, tal como uno o más de B, Al, Fe y Ga, especialmente Al, e Y es un elemento tetravalente, tal como uno o más de Si, Ge, Sn, Ti y Zr, especialmente Si.

Convenientemente, Q comprende dicaciones de 1,5-bis(N-propilpirrolidinio)pentano y/o dicaciones de 1,6-bis(N-propilpirrolidinio)hexano.

15 Los componentes Q y F, que están asociados con el material sintetizado como resultado de su presencia durante la cristalización, se retiran fácilmente por métodos de post-cristalización convencionales.

El tamiz molecular EMM-23 es estable térmicamente, y en la forma calcinada exhibe una alta área de superficie y una capacidad de sorción de hidrocarburos significativa.

20 El EMM-23 puede prepararse a partir de una mezcla de síntesis que comprende fuentes de agua, iones hidroxilo, un óxido de un elemento tetravalente Y, opcionalmente un elemento trivalente X, opcionalmente una fuente de iones fluoruro (F), y el agente de dirección de la estructura (Q) descrito anteriormente, teniendo la mezcla una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, dentro de los siguientes intervalos:

Reaccionantes	Útiles	Preferidos
YO_2 / X_2O_3	al menos 10	al menos 100
H_2O / YO_2	0,5 - 30	2 - 10
OH^- / YO_2	0,1 - 1,0	0,2 - 0,5
F / YO_2	0 - 0,25	0
Q / YO_2	0,05 - 0,5	0,1 - 0,25

25 Las fuentes adecuadas del elemento tetravalente Y dependen del elemento Y seleccionado; pero en las realizaciones preferidas, en las que Y es silicio y/o germanio, incluyen suspensiones coloidales de sílice, sílice precipitada, sílice de pirólisis, silicatos de metales alcalinos, ortosilicatos de tetraalquilo y óxido de germanio. Si está presente, el elemento trivalente X es normalmente aluminio, y las fuentes adecuadas de aluminio incluyen alúmina hidratada, hidróxido de aluminio, aluminatos de metales alcalinos, alcóxidos de aluminio y sales de aluminio solubles en agua, tales como nitrato de aluminio. Si están presentes, las fuentes adecuadas de iones fluoruro incluyen uno o más de F, HF, NH_4F y NH_4HF_2 .

30 Las fuentes adecuadas de Q son los hidróxidos y/o sales de los compuestos de amonio dicuaternario relevantes. Aunque se cree que los compuestos en sí son nuevos, pueden sintetizarse fácilmente por reacción de N-propilpirrolidina con 1,5-dibromopentano o 1,6-dibromohexano.

35 Los reactivos se mezclan típicamente entre sí mediante un procedimiento mecánico tal como agitación o mezcla con alto cizallamiento, para asegurar la homogeneización adecuada de la mezcla de síntesis. Dependiendo de la naturaleza de los reactivos puede ser necesario reducir la cantidad de agua en la mezcla antes de la cristalización para obtener la relación molar de H_2O/YO_2 preferida. Son métodos adecuados para reducir el contenido de agua la evaporación bajo una atmósfera estática o fluyente, tal como aire ambiental, nitrógeno seco, aire seco, o por secado por pulverización o liofilización.

40 La cristalización del EMM-23 puede llevarse a cabo en condiciones estáticas o bien agitadas en un recipiente reactor adecuado, tal como por ejemplo, jarras de polipropileno o autoclaves revestidos con teflón o de acero inoxidable, a

una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 200°C durante un tiempo suficiente para que se produzca la cristalización a la temperatura usada, p.ej., de aproximadamente 1 día a aproximadamente 14 días. Después de eso, se separan los cristales del líquido y se recuperan.

5 Hasta el punto deseado, y dependiendo de la relación molar X_2O_3/YO_2 del material, se pueden reemplazar cualesquiera cationes en el EMM-23 sintetizado de acuerdo con técnicas bien conocidas en la técnica por intercambio iónico con otros cationes. Los cationes de reemplazo preferidos incluyen iones metálicos, iones de hidrógeno, precursores de hidrógeno, p.ej., iones de aluminio, y mezclas de los mismos. Son cationes particularmente preferidos los que adaptan la actividad catalítica para ciertas reacciones de conversión de hidrocarburos. Estos incluyen hidrógeno, metales de tierras raras y metales de los Grupos 2 a 15 de la Tabla Periódica de los Elementos. Como se emplea en la presente memoria, el esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica es como se describe en Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985).

10 El tamiz molecular descrito en la presente memoria puede someterse a un tratamiento para retirar parte o todo del agente Q de dirección orgánico usado en su síntesis. Esto se realiza convenientemente por tratamiento térmico, en el que el material sintetizado se calienta a una temperatura de al menos aproximadamente 370°C durante al menos 15 1 minuto y generalmente no más que 20 horas. Aunque puede emplearse presión subatmosférica para el tratamiento térmico, se desea presión atmosférica por razones de conveniencia. El tratamiento térmico puede realizarse a una temperatura hasta aproximadamente 925°C. El producto tratado térmicamente, especialmente en sus formas de metal, hidrógeno y amonio, es particularmente útil en la catálisis de ciertas reacciones de conversión orgánicas, p.ej., de hidrocarburos.

20 El presente tamiz molecular puede combinarse íntimamente con un componente de hidrogenación, tal como molibdeno, tungsteno, renio, níquel, cobalto, cromo, manganeso, o un metal noble tal como platino o paladio, donde se vaya a realizar una función de hidrogenación-deshidrogenación. Tal componente puede estar en la composición por medio de cocristalización, intercambiarse en la composición hasta el punto en que un elemento del Grupo IIIA, p.ej., aluminio, esté en la estructura, impregnarse en la misma o mezclarse físicamente de manera íntima con la misma. Tal componente puede impregnarse en o sobre ella, tal como, por ejemplo, tratando, en el caso del platino, 25 el silicato con una disolución que contiene un ión que contiene el metal platino. Así, los compuestos de platino adecuados para este fin incluyen ácido cloroplatínico, cloruro platinoso y diversos compuestos que contienen el complejo de amina con platino.

30 El presente tamiz molecular, cuando se emplea como adsorbente o bien como catalizador, debe ser deshidratado, al menos parcialmente. Esto puede hacerse calentando hasta una temperatura en el intervalo de 200°C a aproximadamente 370°C en una atmósfera tal como aire, nitrógeno, etc., y a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas durante entre 30 minutos y 48 horas. La deshidratación también puede realizarse a temperatura ambiente, poniendo meramente el EMM-23 en un vacío, pero se requiere un tiempo más largo para obtener una cantidad suficiente de deshidratación.

35 El presente tamiz molecular puede usarse como adsorbente o, particularmente en su forma de aluminosilicato, como catalizador, para catalizar una amplia variedad de procedimientos de conversión de compuestos orgánicos, que incluyen muchos de importancia comercial/industrial en el presente. Los ejemplos de procedimientos de conversión química que son catalizados eficazmente por el material cristalino de esta invención, por sí mismo o en combinación con una o más otras sustancias catalíticamente activas, incluyendo otros catalizadores cristalinos, incluyen los que 40 requieren un catalizador con actividad ácida. Los ejemplos de procedimientos de conversión orgánica que pueden ser catalizados por EMM-23 incluyen craqueo, hidrocrqueo, desproporciónación, alquilación, oligomerización e isomerización.

45 Como en el caso de muchos catalizadores, puede ser deseable incorporar EMM-23 con otro material resistente a las temperaturas y otras condiciones empleadas en procedimientos de conversión orgánica. Tales materiales incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas sintéticas o existentes en la naturaleza, así como materiales inorgánicos tales como arcillas, sílice y/o óxidos metálicos tales como alúmina. Estos últimos pueden ser existentes en la naturaleza o bien estar en la forma de precipitados gelatinosos o geles, incluyendo mezclas de sílice y óxidos metálicos. El uso de un material conjuntamente con EMM-23, es decir, combinado con el mismo o presente durante la síntesis del nuevo cristal, que es activo, tiende a cambiar la conversión y/o selectividad del catalizador en ciertos procedimientos de conversión orgánica. Los materiales inactivos sirven adecuadamente como diluyentes para controlar la cantidad de conversión en un procedimiento dado para que puedan obtenerse productos de una manera económica y ordenada sin emplear otros medios para controlar la velocidad de reacción. Estos materiales pueden incorporarse en arcillas existentes en la naturaleza, p.ej., bentonita y caolín, para mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador bajo condiciones de operación comerciales. Dichos materiales, es decir, arcillas, 50 óxidos, etc., funcionan como aglutinantes para el catalizador. Es deseable proporcionar un catalizador que tenga buena resistencia al aplastamiento, porque en el uso comercial es deseable impedir que el catalizador se rompa hasta materiales similares a polvo. Estos aglutinantes de arcilla y/o óxido se han empleado normalmente sólo con el fin de mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador.

60 Las arcillas existentes en la naturaleza que pueden ser compuestas con EMM-23 incluyen la familia de la montmorillonita y el caolín, familias que incluyen las subbentonitas, y los caolines conocidos habitualmente como

arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras en las que el principal constituyente mineral es halloysita, caolinita, dickita, nacrita, o anauxita. Tales arcillas pueden usarse en estado bruto, como se extrajeron originalmente de la mina, o someterse inicialmente a calcinación, tratamiento con ácidos o modificación química. Los aglutinantes útiles para componer con el EMM-23 también incluyen óxidos inorgánicos, tales como sílice, circonia, titania, magnesia, berilia, alúmina, y mezclas de los mismos.

Además de los materiales anteriores, el EMM-23 puede componerse con un material de matriz porosa tal como sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-circonia, sílice-toria, sílice-berilia, sílice-titania, así como composiciones ternarias tales como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-circonia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-circonia.

Las proporciones relativas de EMM-23 y matriz de óxido inorgánico pueden variar ampliamente, oscilando el contenido de EMM-23 de aproximadamente 1 a aproximadamente 90 por ciento en peso, y más habitualmente, particularmente cuando el material compuesto se prepara en la forma de perlas, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 por ciento en peso del material compuesto.

La invención se describirá ahora más particularmente con referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes y los dibujos acompañantes.

15 Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó un gel de síntesis con relaciones molares de $H_2O/SiO_2 = 4$, $Si/Al = 50$, y $OH/SiO_2 = 0,5$ según el siguiente procedimiento.

Se mezcló profusamente trihidrato de alúmina, 0,016 g, con 4,17 g de una disolución acuosa de hidróxido de 1,5-bis(N-propilpirrolidinio)pentano ($[OH] = 1,20$ mmol/g) dentro de un recipiente tarado revestido con teflón. Después se añadió a la mezcla ortosilicato de tetrametilo (TMOS), 1,54 g. Después se puso el recipiente abierto en una campana ventilada a fin de dejar que el metanol y el agua se evaporaran. Después de 3 días, se añadió agua extra para llevar la relación molar H_2O/SiO_2 a 4 (determinado por la masa total de la suspensión). Después se tapó el recipiente y se selló dentro de un autoclave Parr de acero de 23 ml. El autoclave se puso sobre un soporte giratorio dentro de una estufa de convección a $150^\circ C$. Se volteó el autoclave a 50 rpm durante el curso de 10 días dentro de la estufa calentada. Después se retiró el autoclave y se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. Después se recuperaron los sólidos por filtración y se lavaron profusamente con agua desionizada (>250 ml) y después acetona (aproximadamente 20 ml). Los sólidos se dejaron secar en una estufa a $100^\circ C$ durante 2 horas. El producto resultante se analizó por XRD en polvo y se mostró que era EMM-23 con una pequeña cantidad de zeolita beta.

30 Ejemplo 2

Se preparó un gel de síntesis con relaciones molares de $H_2O/(SiO_2 + GeO_2) = 4$, $Si/Ge = 7,3$, y $OH/SiO_2 = 0,5$ según el siguiente procedimiento.

Se mezcló profusamente óxido de germanio, 0,13 g, con 4,17 g de una disolución acuosa de hidróxido de 1,5-bis(N-propilpirrolidinio)pentano ($[OH] = 1,20$ mmol/g) dentro de un recipiente tarado revestido con teflón. Después se añadió a la mezcla TMOS, 1,36 g. Después se puso el recipiente abierto en una campana ventilada a fin de dejar que el metanol y el agua se evaporaran. Después de 3 días, se añadió agua extra para llevar la relación molar $H_2O/(SiO_2 + GeO_2)$ a 4 (determinado por la masa total de la suspensión). Después se tapó el recipiente y se selló dentro de un autoclave Parr de acero de 23 ml. El autoclave se puso sobre un soporte giratorio dentro de una estufa de convección a $150^\circ C$. Se volteó el autoclave a 50 rpm durante el curso de 10 días dentro de la estufa calentada. El producto se aisló según el procedimiento en el Ejemplo 1. La XRD en polvo mostró que el producto era una mezcla de EMM-23 y ITQ-17.

Ejemplo 3

Se preparó un gel de síntesis con relaciones molares de $H_2O/SiO_2 = 5$ y $OH/SiO_2 = 0,5$ según el siguiente procedimiento.

Se mezcló una disolución acuosa de hidróxido de 1,5-bis(N-propilpirrolidinio)pentano, 4,17 g, ($[OH] = 1,20$ mmol/g) con 1,54 g de TMOS dentro de un recipiente tarado revestido con teflón. Se añadieron semillas, 0,02 g del producto del Ejemplo 1, al gel. Después se añadieron dos bolas de acero pequeñas (aproximadamente 4 mm de diámetro) al gel de síntesis. Después se puso el recipiente abierto en una campana ventilada a fin de dejar que el metanol y el agua se evaporaran. Después de 3 días, se añadió agua extra para llevar la relación H_2O/SiO_2 a 5 (determinado por la masa total de la suspensión). Después se tapó el recipiente y se selló dentro de un autoclave Parr de acero de 23 ml. El autoclave se puso sobre un soporte giratorio dentro de una estufa de convección a $150^\circ C$. Se volteó el autoclave a 50 rpm durante el curso de 6 días dentro de la estufa calentada. El producto se aisló según el procedimiento en el Ejemplo 1. La XRD en polvo mostró que el producto era una mezcla de EMM-23 y material amorfo.

Ejemplo 4

Se preparó un gel de síntesis con relaciones molares de $H_2O/SiO_2 = 5$, $Si/Al = 75$, y $OH^-/SiO_2 = 0,5$ según el siguiente ejemplo.

- 5 Se mezcló profusamente trihidrato de alúmina, 0,013 g, con 4,71 g de una disolución acuosa de hidróxido de 1,5-bis(N-propilpirrolidinio)pentano ($[OH^-] = 1,20$ mmol/g) dentro de un recipiente tarado revestido con teflón. Después se añadió a la mezcla TMOS, 1,74 g. Se añadieron semillas, 0,02 g del producto del Ejemplo 1, al gel. Después se añadieron dos bolas de acero pequeñas (aproximadamente 4 mm de diámetro) al gel de síntesis. Después se puso el recipiente abierto en una campana ventilada a fin de dejar que el metanol y el agua se evaporaran. Después de 2 días, se añadió agua extra para llevar la relación H_2O/SiO_2 a 5 (determinado por la masa total de la suspensión).
- 10 Después se tapó el recipiente y se selló dentro de un autoclave Parr de acero de 23 ml. El autoclave se puso sobre un soporte giratorio dentro de una estufa de convección a $150^\circ C$. Se volteó el autoclave a 50 rpm durante el curso de 6 días dentro de la estufa calentada. El producto se aisló según el procedimiento en el Ejemplo 1. Las líneas del patrón de difracción de rayos X del producto sintetizado se dan en la Tabla 3. El A% es la intensidad del pico relativa al pico más intenso en el patrón.

15 Tabla 3

2-Theta (grados)	d(Å)	A%
5,22	16,903	100
8,25	10,706	19,7
9,00	9,818	38
12,77	6,926	3,5
13,73	6,446	4,4
15,13	5,853	2,4
15,58	5,682	1,4
16,46	5,382	1,9
17,97	4,933	1,7
18,74	4,731	2,6
19,86	4,467	6,6
20,14	4,405	4,3
20,75	4,277	7,7
21,80	4,074	6,9
22,07	4,024	2,4
22,65	3,923	11
23,56	3,773	31,7
23,80	3,736	12
24,42	3,642	5,3

ES 2 620 631 T3

24,67	3,606	7
25,64	3,471	6,7
26,02	3,421	3,3
26,88	3,315	6
27,05	3,294	5,4
27,20	3,275	9,3
27,54	3,236	1,4
27,71	3,217	1,4
28,29	3,152	0,8
29,06	3,070	3,7
29,75	3,001	3,6
29,99	2,977	1,1
30,71	2,909	1,5
31,43	2,844	0,5
31,82	2,810	2,3
32,49	2,754	4
33,75	2,654	1,5
34,33	2,610	0,6
35,04	2,559	2,1
35,90	2,499	0,3
36,70	2,447	1
36,95	2,431	0,5
37,35	2,406	1,4
37,84	2,376	0,6
38,09	2,361	0,5
38,35	2,345	0,4
38,58	2,332	0,6
39,04	2,305	0,5

ES 2 620 631 T3

39,60	2,274	0,7
40,07	2,248	0,7
40,38	2,232	0,4
41,18	2,190	0,4
41,79	2,160	1,5
42,77	2,113	0,5
43,36	2,085	0,7
43,83	2,064	0,9
44,24	2,046	0,7
44,61	2,030	2,1
45,26	2,002	1,3
45,79	1,980	1,6
46,13	1,966	1,6
46,64	1,946	0,4
47,11	1,928	0,5
47,84	1,900	2,4
48,46	1,877	0,7
49,06	1,855	1,1
49,72	1,832	1,1

5 Una porción del producto resultante se calcinó según el siguiente procedimiento. Se calentó la zeolita dentro de un horno de mufla desde la temperatura ambiente hasta 400°C a 4°C/min en una atmósfera de nitrógeno, después se calentó hasta 550°C a 4°C/min en aire, y se mantuvo a 550°C en aire durante 2 horas. Las Figuras 1 (a) y (b) muestran los patrones de XRD en polvo de las zeolitas sintetizadas y calcinadas, respectivamente, e indican que el material es EMM-23 puro. Las líneas del patrón de difracción de rayos X del producto calcinado se dan en la Tabla 4.

Tabla 4

2-Theta (grados)	d(Å)	A%
5,23	16,880	100
8,51	10,382	21,9
9,04	9,773	43,6
13,43	6,589	2,2

ES 2 620 631 T3

13,79	6,418	1,3
14,41	6,144	4,1
15,35	5,769	2,6
15,65	5,660	1,7
16,20	5,469	3,8
17,02	5,205	1,5
18,83	4,708	0,4
19,29	4,598	1
20,02	4,431	0,5
20,67	4,293	2,5
20,91	4,246	3
21,97	4,043	0,3
22,58	3,935	0,9
22,80	3,898	3,5
23,19	3,833	1,3
23,80	3,735	10,6
24,01	3,704	3,2
24,52	3,627	4,1
24,94	3,567	5,6
26,22	3,397	1,5
26,54	3,356	0,5
27,01	3,298	1
27,27	3,268	2,5
27,74	3,213	1,9
28,55	3,124	1,4
29,02	3,075	0,4
29,56	3,020	1,1
30,03	2,973	0,3

30,56	2,923	0,6
31,53	2,835	0,5
33,31	2,688	0,4
34,61	2,589	0,3

Se muestran imágenes de micrografía electrónica de barrido (SEM) del producto del Ejemplo 4 a diferentes aumentos en las Figuras 2 (a) a (d).

Ejemplo 5

- 5 Se repitió el Ejemplo 3, excepto que se usaron 0,02 g de las semillas del Ejemplo 4 en lugar de las semillas del Ejemplo 1. El producto se aisló después de 4 días de calentamiento a 150°C. La XRD en polvo mostró que el producto era EMM-23 puro.

Ejemplo 6

- 10 Se repitió el Ejemplo 5, excepto que el periodo de calentamiento se extendió a 7 días. La XRD en polvo mostró que el producto era EMM-23 puro.

Ejemplo 7

Se repitió el Ejemplo 4, con Si/Al = 50 y usándose 0,02 g de las semillas del Ejemplo 4 en lugar de las semillas del Ejemplo 1. El producto se aisló después de 6 días de calentamiento a 150°C. La XRD en polvo mostró que el producto era EMM-23 puro.

15 Ejemplo 8

- 20 Se puso una muestra del Ejemplo 4 preparada dentro de un horno de tubo suministrado con flujo de aire seco a través de un generador de ozono. La muestra se calentó primero hasta 150°C en presencia de aire fluyente (3.500 ml/min), y después se encendió el generador de ozono para dar 1-1,2 % de ozono al horno de tubo. Después de calentar la muestra a 150°C durante un total de 5 horas en presencia de ozono, se apagó el generador de ozono y se dejó que el reactor se enfriara hasta la temperatura ambiente. La XRD en polvo indica que la muestra permanece cristalina después de este tratamiento (la Tabla 3 muestra los picos característicos), pero que las posiciones e intensidades de los picos son diferentes de las de la muestra calcinada hasta 550°C. El análisis termogravimétrico y la espectrometría de masas (TGA/MS) indican que la muestra no contiene material carbonoso después del tratamiento con ozono. Se secó a vacío una porción de la muestra a 300°C, y se selló a la llama en un capilar de cuarzo de 1 mm. La Tabla 5 da el patrón de XRD tomado usando radiación de sincrotrón a $\lambda = 0,8668$ y un tamaño de paso 2-theta = 0,005 grados.
- 25

Tabla 6

2-Theta (grados)	d(Å)	A%
2,92	17,001	100
4,65	10,675	37,1
5,06	9,815	47,4
5,85	8,498	1,5
7,25	6,858	2,4
7,74	6,425	3,2
7,82	6,359	5
8,54	5,818	4,3

ES 2 620 631 T3

8,78	5,665	4,5
8,85	5,620	4,9
9,32	5,336	1,7
10,55	4,714	0,8
10,61	4,689	1,2
11,15	4,460	0,2
11,27	4,415	1,7
11,39	4,368	4,1
11,71	4,250	4
12,26	4,060	0,8
12,36	4,026	2,9
12,47	3,991	1,7
12,76	3,900	2,9
12,81	3,885	2,1
13,27	3,751	18,6
13,36	3,725	8,7
13,42	3,710	6,2
13,78	3,612	3,5
13,90	3,581	5,7
13,99	3,558	0,9
14,52	3,429	3,6
14,65	3,400	2,8
15,17	3,283	4
15,22	3,272	4
15,39	3,238	7,6
15,50	3,213	0,9
15,66	3,181	1,3
15,93	3,129	0,6

ES 2 620 631 T3

16,36	3,047	3,6
16,48	3,025	0,3
16,72	2,981	1,4
16,80	2,967	2,1
16,88	2,953	0,8
16,99	2,934	0,3
17,30	2,881	1,7
17,85	2,794	0,8
17,98	2,774	0,8
18,28	2,728	2,5
18,33	2,721	0,2
18,42	2,708	0,2
18,98	2,629	1,1
19,25	2,592	0,5
19,64	2,542	0,5
19,78	2,523	0,9
20,21	2,470	0,3
20,56	2,429	0,8
20,73	2,409	0,9
20,93	2,386	0,6
21,06	2,372	0,3
21,18	2,358	0,4
21,35	2,340	0,7
21,67	2,306	0,2
21,84	2,288	0,3
22,16	2,255	0,2
22,43	2,229	0,4
22,65	2,207	0,3

ES 2 620 631 T3

23,35	2,142	0,9
23,87	2,095	0,2
23,98	2,086	0,2
24,19	2,069	0,3
24,34	2,056	0,2
24,48	2,044	0,4
24,65	2,030	0,4
24,78	2,020	0,2
25,26	1,982	0,5
25,41	1,971	0,8
25,50	1,964	0,5
25,57	1,959	0,4
25,67	1,951	0,8
25,75	1,945	0,6
25,96	1,930	0,5
26,19	1,913	0,8
26,47	1,893	0,4
26,61	1,883	0,6
26,74	1,875	1,2
27,06	1,853	0,6
27,21	1,843	0,5
27,28	1,838	0,3
27,60	1,817	0,3
27,73	1,809	0,4
28,14	1,783	0,6
28,39	1,767	0,5
28,70	1,749	0,2
28,83	1,741	0,4

ES 2 620 631 T3

29,21	1,719	0,8
29,58	1,698	0,5
29,73	1,690	0,5
30,01	1,674	1
30,28	1,659	0,5

Ejemplos 9 a 19

5 Se ejecutaron una serie de síntesis a pequeña escala dentro de los pocillos de 1,5 cm³ de un reactor de síntesis paralela. Cada una de las síntesis usó un recipiente de acero inoxidable nuevo con una bola de acero. En cada Ejemplo, el TMOS fue la fuente de sílice. Donde estaba presente, el óxido de germanio fue la fuente de germanio, y el nitrato de aluminio fue la fuente de aluminio. En los Ejemplos 9 a 15, el agente de dirección de la estructura fue dihidróxido de 1,5-bis(N-propilpirrolidinio)pentano, mientras que en los Ejemplos 16 a 19 el agente de dirección de la estructura fue dihidróxido de 1,6-bis(N-propilpirrolidinio)hexano. La composición de cada una de las mezclas de síntesis (en relaciones molares) se resume en la Tabla 7 a continuación.

10 Tabla 7

Síntesis con dihidróxido de 1,5-bis(N-propilpirrolidinio)pentano					
Ejemplo	H ₂ O/(Si+Ge)	Si/Ge	Si/Al	HF/(Si+Ge)	SDA(OH) ₂ /(Si+Ge)
9	4	4	-	0	0,25
10	4	7,3	-	0	0,25
11	4	-	-	0,125	0,25
12	4	-	100	0	0,25
13	4	-	100	0,125	0,25
14	4	-	-	0	0,25
15	10	-	100	0,125	0,25
Síntesis con dihidróxido de 1,6-bis(N-propilpirrolidinio)hexano					
16	4	4	-	0	0,25
17	4	7,3	-	0	0,25
18	4	-	100	0	0,25
19	4	-	100	0,125	0,25

15 Después de la adición de los reaccionantes, las mezclas de reacción se liofilizaron para retirar la mayor parte del agua y el metanol y después se añadió agua para ajustar la relación molar H₂O/SiO₂ al nivel designado. El reactor se hizo girar en estufa rotisserie a 150°C durante 10 días. Los productos se aislaron mediante 2 iteraciones de centrifugación y lavados con agua desionizada, y en cada caso el producto fue EMM-23 puro.

Ejemplo 20

El producto calcinado del Ejemplo 5 se ensayó en cuanto a su capacidad para adsorber *n*-hexano a 90°C, 2,2-dimetilbutano y 2,3-dimetilbutano a 120°C, y los resultados se resumen a continuación:

n-hexano	-	120 mg/g
2,2-dimetilbutano	-	73 mg/g
2,3-dimetilbutano	-	75 mg/g

- 5 Las curvas de evolución de la adsorción que muestran la adsorción de 2,2-dimetilbutano y 2,3-dimetilbutano a 120°C por el producto del Ejemplo 5 se muestran en las Figuras 3 (a) y (b), respectivamente.

Los datos de adsorción sugieren que EMM-23 es un tamiz molecular que incluye poros definidos por un anillo de 12 miembros de átomos coordinados tetraédricamente.

REIVINDICACIONES

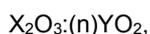
1. Un material de tamiz molecular que tiene, en su forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye los siguientes picos indicados en la Tabla 1:

Tabla 1

distancia interplanar d (Å)	Intensidad relativa [100 x I/I(o)]
17,5-16,3	60-100
10,6-10,1	5-50
9,99-9,56	20-70
6,23-6,06	1-10
5,84-5,69	1-10
5,54-5,40	1-10
4,29-4,21	1-10
3,932-3,864	1-10
3,766-3,704	5-40
3,735-3,674	1-10
3,657-3,598	1-10
3,595-3,539	1-20

5

2. El material de la reivindicación 1, y que tiene una composición que comprende la relación molar



en donde n es al menos 10, X es un elemento trivalente, e Y es un elemento tetravalente.

10 3. El material de la reivindicación 2, en donde X incluye uno o más de B, Al, Fe y Ga, e Y incluye uno o más de Si, Ge, Sn, Ti y Zr.

4. El material de la reivindicación 2, en donde X incluye aluminio, e Y incluye silicio y/ o germanio.

5. Un material de tamiz molecular que tiene, en su forma sintetizada, un patrón de difracción de rayos X que incluye los siguientes picos indicados en la Tabla 2:

Tabla 2

distancia interplanar d (Å)	Intensidad relativa [100 x I/I(o)]
17,6-16,3	60-100
11,0-10,5	5-40
10,04-9,60	20-70
4,51-4,42	1-20
4,32-4,24	1-20

4,11-4,04	1-20
3,958-3,889	5-40
3,805-3,742	20-70
3,766-3,705	5-40
3,635-3,577	1-20
3,498-3,445	1-20
3,299-3,252	1-20

y que comprende dicaciones de 1,5-bis(N-propilpirrolidinio)pentano y/o dicaciones de 1,6-bis(N-propilpirrolidinio)hexano como agente de dirección de la estructura (Q).

6. El material de la reivindicación 5, y que tiene una composición que comprende la relación molar:



en donde $0 \leq k \leq 0,2$, $0 < m \leq 0,2$, n es al menos 10, F es una fuente de fluoruro, Q es un agente de dirección de la estructura orgánico, X es un elemento trivalente, e Y es un elemento tetravalente.

7. El material de la reivindicación 6, en donde X incluye aluminio, e Y incluye silicio.

10 8. El material de la reivindicación 6, en donde X incluye uno o más de B, Al, Fe o Ga, e Y incluye uno o más de Si, Ge, Sn, Ti o Zr.

9. El material de la reivindicación 6, en donde F incluye uno o más de F, HF, NH_4F y NH_4HF_2 .

10. Un procedimiento para producir el material de tamiz molecular de la reivindicación 6, procedimiento que comprende las etapas de:

15 (i) preparar una mezcla de síntesis capaz de formar dicho material, comprendiendo dicha mezcla agua, una fuente de iones hidroxilo, una fuente de un óxido de un elemento tetravalente Y, opcionalmente una fuente de un elemento trivalente X, opcionalmente una fuente de iones fluoruro, y un agente de dirección (Q) que comprende dicaciones de 1,5-bis(N-propilpirrolidinio)pentano y/o dicaciones de 1,6-bis(N-propilpirrolidinio)hexano, y teniendo dicha mezcla una composición, en términos de relaciones molares, dentro de los siguientes intervalos:

20 YO_2/X_2O_3 al menos 10;
 H_2O/YO_2 0,5 a 30;
 OH^-/YO_2 0,1 a 1,0;
 F/YO_2 0,0 a 0,25; y
 Q/YO_2 0,05 a 0,5;

25 (ii) calentar dicha mezcla bajo condiciones de cristalización que incluyen una temperatura de 100°C a 200°C y un tiempo de 1 a 14 días hasta que se forman cristales de dicho material; y

(iii) recuperar dicho material cristalino de la etapa (ii).

11. El procedimiento de la reivindicación 10, donde dicha mezcla tiene una composición, en términos de relaciones molares, dentro de los siguientes intervalos:

30 YO_2/X_2O_3 al menos 100;
 H_2O/YO_2 2 a 10;
 OH^-/YO_2 0,2 a 0,5;
 F/YO_2 0,0; y

Q/YO₂ 0,1 a 0,25.

12. Un material de tamiz molecular producido por el procedimiento de la reivindicación 10.

5 13. Un procedimiento para convertir una materia prima que comprende un compuesto orgánico en un producto de conversión, que comprende la etapa de poner en contacto dicha materia prima con un catalizador, en condiciones de conversión del compuesto orgánico, comprendiendo dicho catalizador una forma activa del material de tamiz molecular de la reivindicación 1.

14. Un compuesto de nitrógeno orgánico que comprende un dicatión que tiene una de las siguientes estructuras:

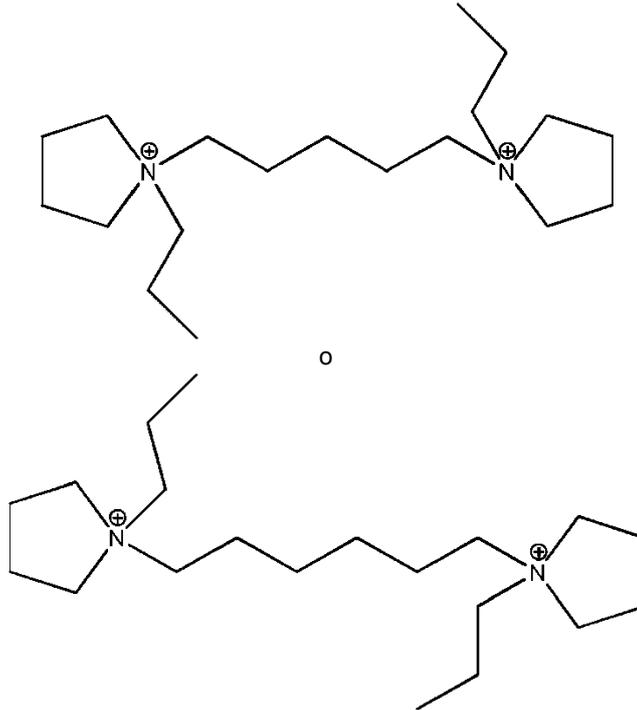


Figura 1 (a), superior; Figura 1 (b), inferior

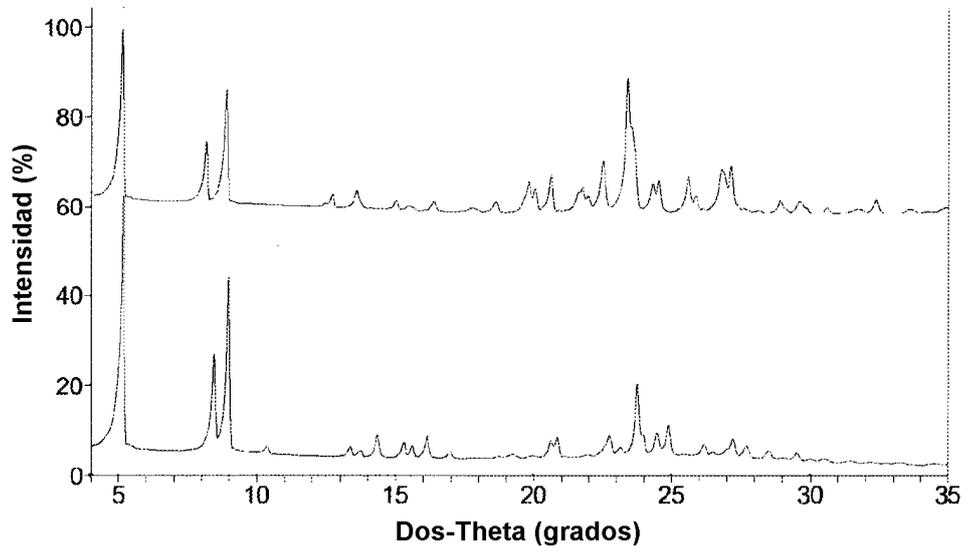


Figura 2 (a)

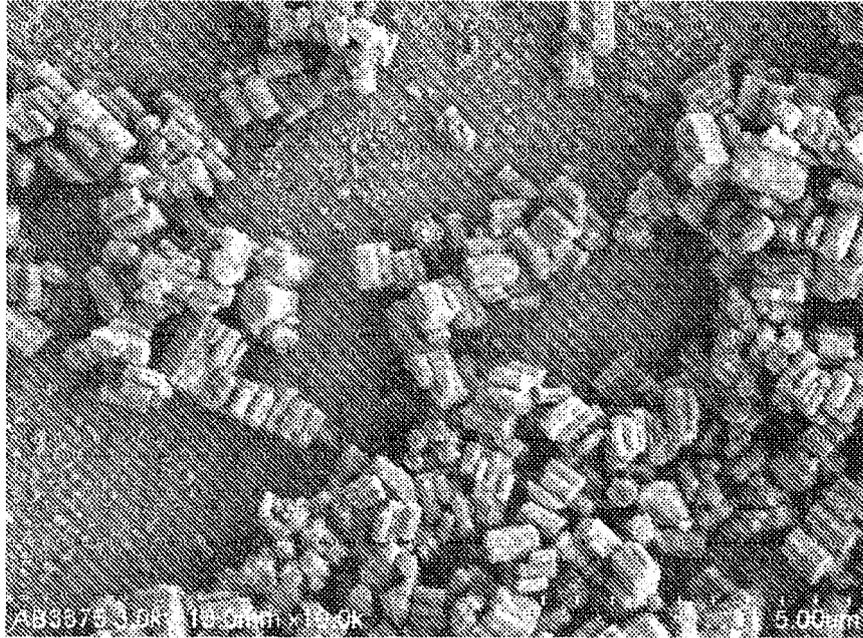


Figura 2 (b)

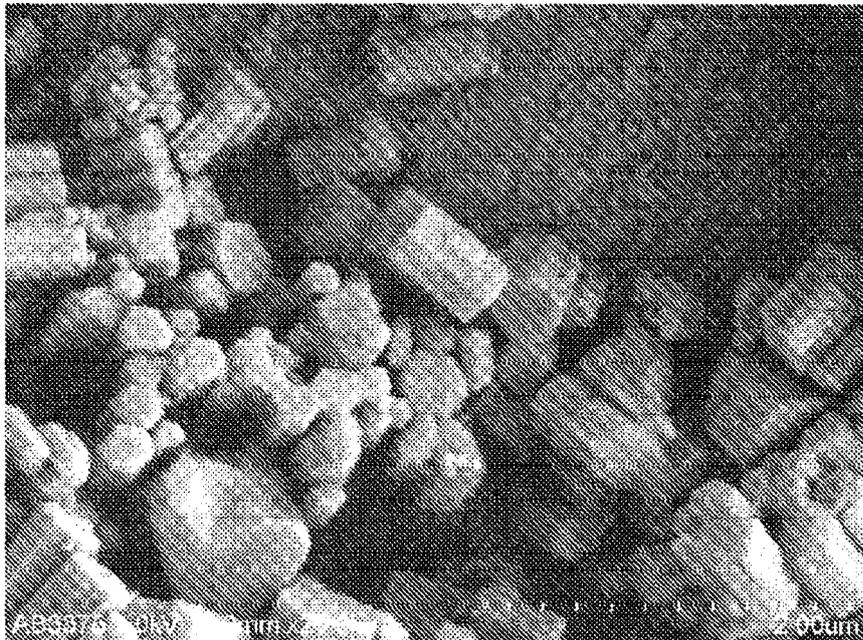


Figura 2 (c)

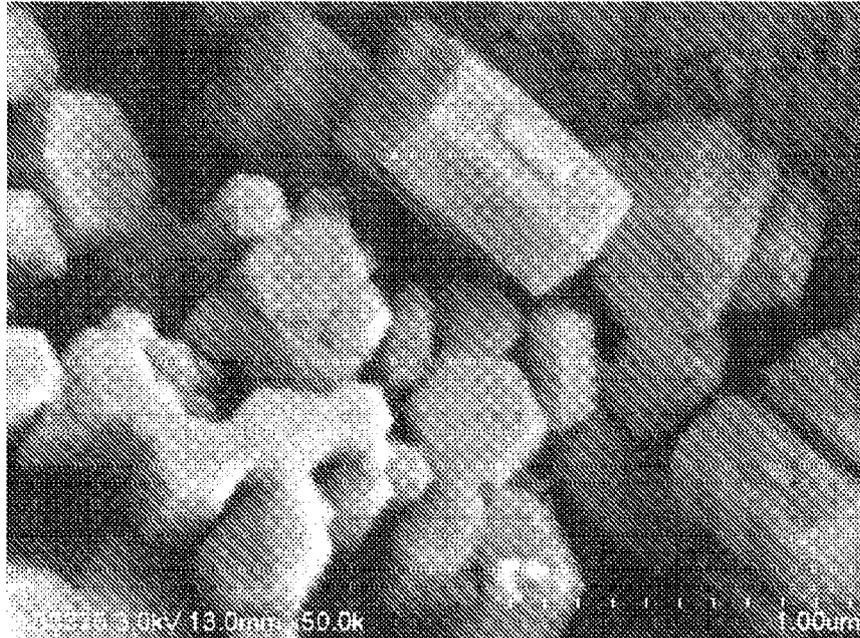


Figura 2 (d)



Figura 3 (a)

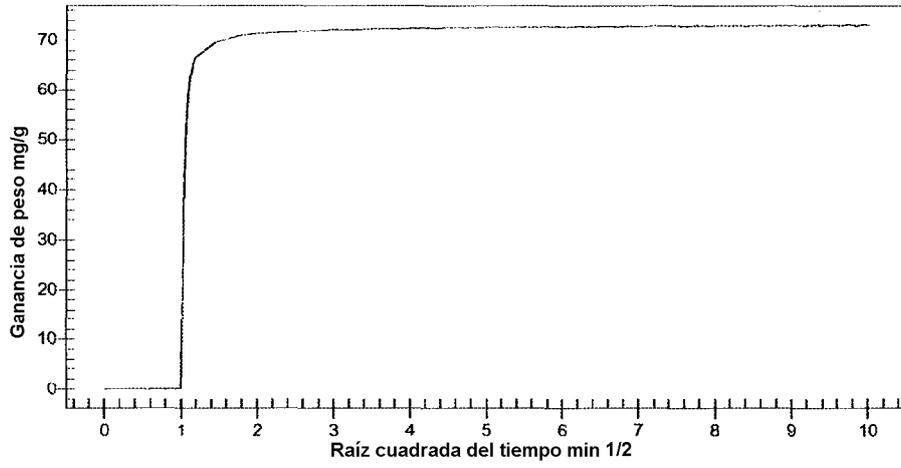


Figura 3 (b)

