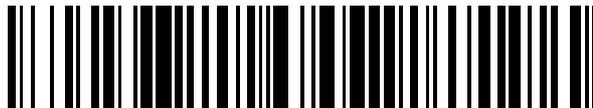


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 692 818**

21) Número de solicitud: 201730769

51) Int. Cl.:

C01B 39/04 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22) Fecha de presentación:

05.06.2017

43) Fecha de publicación de la solicitud:

05.12.2018

71) Solicitantes:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(50.0%)**

**Ctro. Apoyo de la Innovación, la Investigación y
la Transferencia de Tecnología CTT, Edf. 6 G**

Camino de Vera, s/n

46022 Valencia ES y

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)**

72) Inventor/es:

PARIS CARRIZO, Cecilia Gertrudis;

GALLEGO SÁNCHEZ, Eva María;

DÍAZ REY, María Del Rocío;

MARTÍNEZ ARMERO, Marta Evelia;

MARTÍNEZ SANCHEZ, María Cristina;

MOLINER MARÍN, Manuel y

CORMA CANOS, Avelino

74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54) Título: **SÍNTESIS DE LA ZEOLITA BETA EN SU FORMA NANOCRISTALINA, PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS Y SU USO EN APLICACIONES CATALÍTICAS**

57) Resumen:

Síntesis de la zeolita beta en su forma nanocristalina, procedimiento de síntesis y su uso en aplicaciones catalíticas.

La presente invención se refiere a un nuevo proceso de síntesis de un material cristalino que presenta la estructura zeolítica Beta en su forma nanocristalina, y que puede comprender, al menos, los siguientes pasos: i) Preparación de una mezcla que comprenda al menos una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y, al menos una fuente de un elemento trivalente X, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), y al menos una molécula orgánica seleccionada entre un amonio cuaternario monocíclico $R_1R_2\text{CycloN}^+$, y un amonio cuaternario sustituido con un grupo cicloalquílico $R_3R_4R_5R_6\text{N}^+$. La composición molar de la mezcla es: $n X_2O_3 : y O_2 : a A : m ADEO1 : z H_2O$; ii) Cristalización de dicha mezcla; y iii) Recuperación del material cristalino.

ES 2 692 818 A1

DESCRIPCIÓN**SÍNTESIS DE LA ZEOLITA BETA EN SU FORMA NANOCRISTALINA,
PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS Y SU USO EN APLICACIONES CATALÍTICAS**

5

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de la zeolita con estructura cristalina Beta en su forma nanocristalina, así como al uso como catalizador del material zeolítico sintetizado de acuerdo con el presente procedimiento de síntesis.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La síntesis de la zeolita Beta fue descrita por primera vez en su forma aluminosilicato utilizando la molécula orgánica tetraetilamonio (TEA) como agente director de estructura orgánico (ADEO) (Wadlinger et al., *US3308069*, 1967). La estructura Beta
15 presenta un sistema tridireccional de canales interconectados, delimitados por 12-átomos, y cuya apertura de poro es ~ 6-8.5 Å (Treacy et al., *Nature*, 1988, 332, 249).

El uso del catión TEA como ADEO también permite la preparación de la zeolita Beta con otras composiciones químicas, como por ejemplo en su forma galosilicato (*Hazm et al., Micropor. Mesopor. Mater., 2001, 43, 11*), borosilicato (*Zones et al., WO9100777, 1991*), titanosilicato (*Saxton et al., Eur. Pat. 0.659.685, 1994*), o estañosilicato (*Corma et al., Nature, 2001, 412, 423*), entre otras. La posibilidad de preparar la estructura zeolítica Beta con diversas composiciones, le confiere interesantes propiedades catalíticas en un gran número de procesos químicos, tanto
20 petroquímicos como de química fina.

La síntesis de zeolitas en su forma nanocristalina, es decir, con tamaños de cristal muy pequeños (< 100 nm), es altamente deseable, dado que este tipo de materiales permiten mejorar la eficiencia de los procesos catalíticos que requieren la presencia de
30 reactivos y/o productos voluminosos, favoreciendo considerablemente su difusión a través de los cristales, y minimizando los procesos de desactivación (*Zheng et al. J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 16756*). No obstante, la preparación de una determinada zeolita en su forma nanocristalina, de una manera eficiente y general, es decir, con amplios rangos de composición química, como por ejemplo amplios rangos de Si/Al,
35 buenos rendimientos de síntesis (>80%), y con tamaños de partícula homogéneos con

un tamaño de partícula promedio inferior a los 50 nm, es una tarea complicada.

La primera síntesis de la zeolita Beta en su forma nanocristalina, con tamaños de cristal comprendidos entre los 10 y los 100 nm, se preparó utilizando TEA como ADEO en ausencia de cationes alcalinos (*Cambler et al., Micropor. Mesopor. Mater., 1998, 25, 59*). Esta metodología permite la síntesis de la zeolita Beta nanocristalina con distintas relaciones de Si/Al (de 6 a 50), pero con bajos rendimientos de síntesis (50%) para aquellas muestras preparadas con relaciones de Si/Al superiores a 10 (*Cambler et al., Micropor. Mesopor. Mater., 1998, 25, 59*). Otros autores han descrito resultados similares utilizando TEA como ADEO y condiciones de síntesis comparables (*Mintova et al., Micropor. Mesopor. Mater., 2006, 90, 237; Schoeman et al., J. Porous. Mater., 2001, 8, 13*).

La síntesis de la zeolita Beta mesoporosa formada por el ensamblaje de nanocristales formados entre 20 y 100 nm, se ha conseguido con varias relaciones de Si/Al y altos rendimientos de síntesis (~80-90%), utilizando TEA como ADEO a través de la metodología de gel seco, el cual consiste en poner en contacto el sólido seco conteniendo todos los componentes necesarios para llevar a cabo la síntesis de la zeolita, con vapor de agua y/o vapores de aminas volátiles a presión autógena y temperaturas entre 160 y 200°C (*Majano et al., Micropor. Mesopor. Mater., 2005, 80, 227*). No obstante, las metodologías de síntesis basadas en el gel seco son más difíciles de escalar, introduciendo limitaciones operativas y económicas importantes para la preparación a escala industrial de la zeolita Beta en su forma nanocristalina.

La zeolita Beta nanocristalina también se ha sintetizado con altos rendimientos a través de métodos de síntesis hidrotermales tradicionales, pero para ello se requiere el uso de compuestos orgánicos voluminosos, tales como 4,4'-trimetilenbis(*N*-metil,*N*-bencil-piperidinio) (*Larlus et al., Micropor. Mesopor. Mater., 2011, 142, 17*), 3,10-diazoniobiciclo[10.2.2]hexadeca-12,14,15-trieno-3,3,10,10-tetrametildicloruro (*Choi et al., Chem. Commun., 2009, 2845*), o polímeros catiónicos, como el polidialildimetilamonio (*Zhu et al., J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 2503*). Estos procedimientos de síntesis con ADEOs voluminosos, suelen presentar cadenas alifáticas largas y/o suelen requerir del uso de numerosas etapas de síntesis, lo cual puede encarecer la preparación del ADEO para la síntesis de la estructura Beta en su forma nanocristalina.

Recientemente, se ha descrito la síntesis de la Beta nanocrystalina con tamaños de cristal comprendidos entre 10-30 nm con altos rendimientos de síntesis, utilizando en su preparación ADEOs dicatiónicos voluminosos derivados de alquilpirrolidinas y alquilazepanos (*Martínez-Franco et al., Chem. Sci., 2016, 7, 102*). La preparación de
5 dichas moléculas orgánicas dicatiónicas necesita distintas etapas de síntesis, lo cual puede encarecer considerablemente el coste asociado a la preparación de la molécula orgánica que se utilizará como ADEO en la síntesis de la zeolite Beta nanocrystalina. Por ejemplo, los ADEOs descritos en (*Martínez-Franco et al., Chem. Sci., 2016, 7, 102*), requieren de la presencia de dihaloalcanos lineales, tales como por ejemplo 1,5-
10 dibromopentano, los cuales se emplean como precursores de la flexibilidad en los ADEOs dicatiónicos descritos, así como puente entre los grupos amonio. No obstante, durante su preparación, además de la correspondiente etapa de síntesis asociada, también hay que tener en cuenta que, dependiendo del rendimiento de la síntesis orgánica, se pueden obtener mezclas de productos debido a la incorporación de un
15 grupo amino o dos grupos aminos en los distintos extremos del dihaloalcano lineal, requiriéndose entonces de una etapa de purificación adicional.

Por tanto, existe la necesidad por parte de la industria química de encontrar moléculas orgánicas más sencillas, como por ejemplo ADEOs monocatiónicos, que sean capaces
20 de dirigir la formación de la estructura Beta en su forma nanocrystalina con tamaños de cristal menores de 50 nm, con amplios rangos de composición química y buenos rendimientos de síntesis (>90%).

A pesar de los avances mostrados en la síntesis de la estructura Beta en su forma
25 nanocrystalina, existe una clara necesidad por parte de la industria química de mejorar su síntesis para su posterior aplicación en diversos procesos catalíticos, y de manera más particular para su uso como catalizador en procesos de aquilación de aromáticos, o en procesos de oligomerización de olefinas ligeras para la producción de combustibles líquidos sintéticos.

30

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de la zeolita con estructura Beta en su forma nanocrystalina, que utiliza un ADEO monocatiónico para
35 obtener altos rendimientos de síntesis (> 80%) y un tamaño de cristal promedio menor

de 50 nm. La presente invención también se refiere al posterior uso de dicho material sintetizado como catalizador en diversos procesos catalíticos, preferentemente como catalizador en procesos de alquilación de aromáticos y oligomerización de olefinas.

5 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de un material zeolítico con la estructura Beta en su forma nanocrystalina y que puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

10 i) Preparación de una mezcla que comprende al menos una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y, al menos una fuente de un elemento trivalente X, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), y al menos una molécula orgánica (ADEO1),

15 donde ADEO1 puede estar seleccionado entre un amonio cuaternario monocíclico con la estructura $R_1R_2\text{CycloN}^+$, donde el grupo Cyclo puede comprender entre 4-7 átomos de carbono, y los grupos R_1 y R_2 pueden ser cadenas alquílicas lineales comprendidas de entre 1-4 y 3-6 átomos de carbono, respectivamente; y un amonio cuaternario sustituido con un grupo cicloalquílico con estructura $R_3R_4R_5R_6\text{N}^+$, donde R_3 y R_4 pueden ser cadenas alquílicas lineales comprendidas de entre 1-4 átomos de carbono, R_5 puede ser una cadena alquílica lineal comprendida de entre 4-6 átomos de carbono, y R_6 es un grupo cicloalquílico que
20 puede estar formado de entre 5-8 átomos de carbono. La composición molar de la mezcla es:



donde

25 n está comprendido en el intervalo de entre 0 a 0,5, preferentemente de entre 0,003 a 0,1; y más preferentemente de entre 0,005 a 0,05;

a está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2, preferentemente de entre 0 a 1; y más preferentemente de entre 0 a 0,8;

m está comprendido en el intervalo de entre 0,01 a 2, preferentemente de entre 0,1 a 1; y más preferentemente de entre 0,1 a 0,6; y

30 z está comprendido en el intervalo de entre 1 a 200, preferentemente de entre 1 a 50, y más preferentemente de entre 2 a 20;

ii) Cristalización de la mezcla obtenida en i) en un reactor; y

iii) Recuperación del material cristalino obtenido en ii).

En la presente invención, el término "Cyclo" se refiere a una cadena alquílica lineal de entre 4-7 átomos de carbono, opcionalmente sustituida por un alquilo de entre 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente un metilo, cuyos carbonos terminales se unen al N del amonio cuaternario correspondiente, de manera que dicha cadena alquílica
5 lineal junto al átomo de N conforman un heterociclo.

Según una realización particular, el elemento tetravalente Y puede estar seleccionado de entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos. De manera preferida, la fuente del elemento Y es una fuente de silicio que puede estar
10 seleccionada entre, óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada, tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico, un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo, y combinaciones de las mismas.

Según una realización particular, la fuente de silicio puede estar seleccionada de entre un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo, y combinaciones de las mismas, y opcionalmente contiene, además, otros heteroátomos en su estructura. Algunos ejemplos podrían ser zeolitas tipo faujasita (FAU), tipo L (LTL) y materiales mesoporosos ordenados amorfos, como la MCM-41.
20 Estos materiales previamente sintetizados podrían contener, además, otros heteroátomos en su estructura, como por ejemplo aluminio.

Según una realización preferida, el elemento trivalente X puede estar seleccionada de entre aluminio, boro, hierro, indio, galio, y combinaciones de los mismos; preferentemente de entre aluminio, boro, y combinaciones de los mismos; y más preferentemente X es aluminio.
25

Según una realización particular, el elemento trivalente X es aluminio. Dicha fuente de aluminio puede estar seleccionada de entre, al menos, cualquier sal de aluminio (por ejemplo nitrato de aluminio), o cualquier óxido de aluminio hidratado.
30

Según una realización particular de la presente invención, el ADEO1 puede estar seleccionado de entre alquil-pirrolidinos, alquil-piperidinos, alquil-hexametilamonios, alquil-ciclopentilamonios, alquil-ciclohexilamonios, alquil-cicloheptilamonios, y
35 combinaciones de los mismos. De manera preferida dicho ADEO1 es *N*-butil-*N*-

metilhexametileniminio, *N*-butil-*N,N*-dimetilciclohexilamonio, o *N*-butil-*N,N*-dimetilcicloheptilamonio.

5 Según la presente invención, el paso de cristalización descrito en ii) se lleva a cabo preferentemente en autoclaves, en condiciones que pueden ser estáticas o dinámicas, a una temperatura seleccionada de entre 80 y 200°C, preferentemente de entre 120 y 175°C, y más preferentemente de entre 130 y 175°C; y un tiempo de cristalización que puede estar comprendido de entre 6 horas y 50 días, preferentemente de entre 1 y 14 días, y más preferentemente de entre 2 y 10 días. Hay que tener en cuenta que los
10 componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de diferentes fuentes, lo que puede hacer variar las condiciones de cristalización descritas.

Según una realización particular del procedimiento de la presente invención, se pueden añadir cristales de Beta a la mezcla de síntesis, que actúan como semillas
15 favoreciendo la síntesis descrita, en una cantidad de hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de los óxidos correspondientes a las fuentes de X e Y introducidas en la etapa i). Estos cristales pueden añadirse antes o durante del proceso de cristalización.

20 Según el procedimiento descrito, después de la cristalización descrita en ii), el sólido resultante se separa de las aguas madre y se recupera. El paso de recuperación iii) se puede llevar a cabo por diferentes técnicas de separación conocidas como por ejemplo decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación o cualquier otra técnica de separación sólido-líquido y combinaciones de las mismas.

25 El procedimiento de la presente invención puede comprender, además, la eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material mediante cualquier técnica de eliminación/extracción conocida.

30 Según una realización particular, la eliminación del compuesto orgánico recluido en el interior del material se puede llevar a cabo mediante un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 25°C, preferentemente de entre 100 y 1000°C y durante un periodo de tiempo comprendido preferentemente de entre 2 minutos y 25 horas.

35 Según otra realización particular, el material producido según la presente invención

puede ser peletizado utilizando cualquier técnica conocida.

Según una realización preferente, cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado mediante intercambio iónico por otros cationes utilizando técnicas convencionales. Así pues, dependiendo de la relación molar X_2O_3/YO_2 del material sintetizado, cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado, por lo menos en parte, mediante intercambio iónico. Dichos cationes pueden estar seleccionados preferentemente de entre metales, protones, precursores de protones, y mezclas de ellos; y más preferentemente el catión de intercambio es un metal seleccionado de entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, y combinaciones de los mismos.

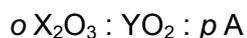
Otro aspecto de la invención se refiere a un material zeolítico con estructura Beta obtenido según el procedimiento descrito anteriormente y que se caracteriza por tener la siguiente composición molar:



donde

- X es un elemento trivalente;
- Y es un elemento tetravalente;
- A es un catión alcalino o alcalinotérreo;
- o está comprendido en el intervalo de entre 0 a 0,5, preferentemente de entre 0,003 a 0,1; y más preferentemente de entre 0,005 a 0,05;
- p está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2, preferentemente de entre 0 a 1; y más preferentemente de entre 0 a 0,8;
- q está comprendido en el intervalo de entre 0,01 a 2, preferentemente de entre 0,1 a 1 y más preferentemente de entre 0,1 a 0,6; y
- r está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2, preferentemente de entre 0 a 1,5; y más preferentemente de entre 0 a 1.

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser calcinado. Así, el material zeolítico con estructura Beta puede tener la siguiente composición molar después de ser calcinado:



donde

- X es un elemento trivalente;

Y es un elemento tetravalente;

A es un catión alcalino o alcalinotérreo;

o está comprendido en el intervalo de entre 0 y 0,5, preferentemente de entre 0,003 a 0,1; y más preferentemente de entre 0,005 a 0,05; y

- 5 p está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2, preferentemente de entre 0 a 1; y más preferentemente de entre 0 a 0,8.

Como ya se ha comentado, en el procedimiento descrito anteriormente, cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado mediante intercambio iónico por otros cationes utilizando técnicas convencionales. Así pues, dependiendo de la relación molar X_2O_3/YO_2 del material sintetizado, cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado, por lo menos en parte, mediante intercambio iónico. Estos cationes de intercambio están preferentemente seleccionados de entre metales, protones, precursores de protones (como por ejemplo iones amonio) y mezclas de ellos; más preferentemente dicho catión es un metal seleccionado de entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, y combinaciones de los mismos, y posteriormente tratado térmicamente.

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

En el material zeolítico con estructura Beta descrito, el elemento tetravalente Y puede estar seleccionado entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos, preferentemente es silicio, y el elemento trivalente X puede estar seleccionado entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos, preferentemente entre aluminio y boro; y más preferentemente es aluminio.

Un tercer aspecto de la invención se refiere al uso de los materiales descritos anteriormente y obtenidos según el procedimiento de síntesis de la presente invención

como catalizadores para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o como tamiz molecular para la eliminación/separación de corrientes reactivas (por ejemplo mezclas de gases) poniendo en contacto las alimentaciones con el material obtenido.

5

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado como catalizador en procesos de alquilación de aromáticos, donde el compuesto aromático alquilable puede estar seleccionado entre benceno, bifenilo, naftaleno, antraceno, fenantreno, tiofeno, benzotiofeno, derivados sustituidos de ellos y combinaciones de los mismos, y el agente alquilante está seleccionado entre olefinas, alcoholes, compuestos aromáticos polialquilados y combinaciones de los mismos. El material obtenido, conteniendo o no componentes hidrogenantes-deshidrogenantes, puede ser utilizado en procesos de dealquilación de alquil aromáticos, transalquilación de alquilarómicos, isomerización de alquil aromáticos, o en procesos combinados de dealquilación y transalquilación de alquilaromáticos.

10
15

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado como catalizador en procesos de oligomerización de olefinas ligeras, como por ejemplo, propeno, buteno, o penteno, para la producción de combustibles líquidos sintéticos, dentro del rango de la gasolina o del diésel.

20

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

25

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1: Patrones de difracción de los materiales obtenidos en los Ejemplos 5-12 de la presente invención.

30

FIG. 2: Imágenes de SEM de los materiales obtenidos según los Ejemplos 7, 9 y 10 de la presente invención.

35

FIG. 3: Imágenes de TEM de los materiales obtenidos según los Ejemplos 5, 6, 7 y 9 de la presente invención.

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

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1: Síntesis del *N*-butil-*N*-metilhexametilenamonio (BMH).

El reactivo 1-bromobutano (60,88 g; 0,445 moles) se adiciona gota a gota a una disolución de hexametilenimina (44,14 g; 0,444 moles) en dimetilformamida anhidra (250 ml) bajo atmósfera inerte, manteniendo una agitación vigorosa. Posteriormente, se calienta la mezcla a 70°C y se deja reaccionar durante 16 h. Se deja enfriar la mezcla y se forma un sólido blanco cristalino correspondiente a la sal de bromuro de *N*-butilhexametilenamonio, la cual se separa mediante filtración a presión reducida. Los cristales se lavan para eliminar restos de dimetilformamida y se secan a presión reducida y calor. Seguidamente, se disuelve dicha sal (50,39 g; 0,213 moles) en 400 ml de agua, se adiciona Na₂CO₃ anhidro (22,61 g; 0,213 moles) y se deja reaccionar a temperatura ambiente bajo agitación fuerte. A medida que transcurre la reacción, se forma una mezcla bifásica. La mezcla resultante se trasvasa a un embudo de decantación. Se separan las fases y se reserva la fase orgánica, la cual es lavada con una disolución saturada de NaCl (100 ml). Por último, se seca dicha fase con MgSO₄ anhidro, y se filtra para separar la sal inorgánica. La *N*-butilhexametilenimina se obtiene como un líquido denso incoloro.

Posteriormente, se disuelve la *N*-butilhexametilenimina (21,84 g; 0,141 moles) en 200 ml de cloroformo y se enfría la disolución en un baño de hielo. Una vez que la disolución alcanza los 0°C, se adiciona gota a gota el iodometano (39,91 g; 0,281 moles). Cuando el sistema alcanza temperatura ambiente, se deja reaccionar durante 72 h. Finalizada la reacción, se evapora el disolvente y se adiciona un gran volumen de acetato de etilo para precipitar el compuesto. El ioduro de *N*-butil-*N*-

metilhexametilenamonio se obtiene como un sólido blanco.

Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 15 g de la sal orgánica en 75 g de agua. A continuación se añaden 38 g de una resina de intercambio aniónico (Dower SBR), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de *N*-butil-*N*-metilhexametileniminio.

Ejemplo 2: Síntesis del *N*-butil-*N,N*-dimetilciclohexilamonio (BDMC6).

Se disuelven 8,18 g (0,064 moles) de *N,N*-dimetilciclohexilamina en 100 ml de acetonitrilo. Se adicionan cinco equivalentes de 1-bromobutano (44,05 g, 0,321 moles) y se deja reaccionar durante 48 horas bajo agitación vigorosa, a temperatura de reflujo (para el acetonitrilo aprox. 90°C). Una vez finalizada la reacción se evapora el disolvente, obteniéndose un residuo blanco cristalino. Se disuelve el sólido en una pequeña alícuota de cloroformo y se adiciona una mezcla de acetato de etilo-dietil éter para cristalizar el producto. El compuesto se separa por filtración y por último se seca mediante vacío y calor.

Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 15 g de la sal orgánica en 75 g de agua. A continuación se añaden 40 g de una resina de intercambio aniónico (Dower SBR), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de *N*-butil-*N,N*-dimetilciclohexilamonio.

Ejemplo 3: Síntesis del *N*-butil-*N,N*-dimetilcicloheptanamonio (BDMC7).

Se adicionan 11,8 g (0,104 moles) de cicloheptilamina a un balón de dos bocas, provisto de agitación y conectado a un refrigerante. Se enfría el matraz en un baño de hielo (0°C), y bajo agitación constante, se añaden 6 equivalentes de formaldehído (18,79 g, 0,626 moles), y posteriormente 6 equivalentes de ácido fórmico (28,80 g, 0,626 moles). Cuando la mezcla resultante se encuentra estabilizada y a temperatura ambiente, se calienta a 80°C y se deja reaccionar durante aproximadamente 15 horas. Finalizada la reacción, se enfría la mezcla y se añade paulatinamente una disolución de NaOH 8M hasta llegar a pH=13. Se trasvasa a un embudo de decantación y se

realizan tres extracciones con cloroformo (30 ml). Se reserva la fase orgánica y se seca con MgSO₄ anhidro. Luego se filtra para separar las sales inorgánicas. Por último, se evapora el disolvente y se obtiene la *N,N*-dimetilcicloheptilamina como un líquido viscoso amarillo tenue.

5

A continuación, se disuelven 14,36 g de *N,N*-dimetilcicloheptilamina (0,102 moles) en 200 ml de acetonitrilo. Se añaden 5 equivalentes de 1-Bromobutano (41,82 g, 0,305 moles) y se deja reaccionar la disolución a temperatura de reflujo durante 16 horas. Se evapora el disolvente y el residuo obtenido se disuelve en un pequeño volumen de cloroformo. El bromuro de *N*-butil-*N,N*-dimetilcicloheptanamonio se obtiene por cristalización, mediante la adición de una disolución de acetato de etilo-hexano.

10

Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 15 g de la sal orgánica en 75 g de agua. A continuación se añaden 38 g de una resina de intercambio aniónico (Dower SBR), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de *N*-butil-*N,N*-dimetilcicloheptilamonio (con un porcentaje de intercambio del 96 %).

15

Ejemplo 4: Síntesis de trietilbutilamonio (TEBA).

20

Se disuelven 20,24 g (0,20 moles) de etilisobutilamina en 200 ml de cloroformo. Se enfría la mezcla en baño de hielo. Se adiciona K₂CO₃ anhidro (13,82 g; 0,10 moles) y se deja reaccionar bajo agitación constante. Mediante un embudo de presión compensada, se agrega lentamente el iodoetano (93,58 g; 0,60 moles). Luego se calienta a 50°C y se deja reaccionar durante 24 horas. Se enfría la mezcla a temperatura ambiente, se agrega una nueva alícuota de iodoetano (31 g, 0,20 moles) y se deja reaccionar otras 48 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se evapora el disolvente y el residuo obtenido se disuelve en diclorometano. Se filtra el crudo para separar las sales inorgánicas, reservando el sobrenadante. Por último se evapora el disolvente y el producto se cristaliza mediante la adición de acetato de etilo.

25

30

Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 15 g de la sal orgánica en 75 g de agua. A continuación se añaden 38 g de una resina de intercambio aniónico (Dower SBR), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de

35

triethylbutylammonium.

Ejemplo 5: Síntesis de la Beta nanocrystalina en su forma silicoaluminato.

5 Se mezclan 6,79 g de una disolución acuosa al 7,61% en peso del hidróxido de BMH (obtenido según el Ejemplo 1 de la presente invención) con 0,038 g de alúmina [Al(OH)₃, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 1,057 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación
10 hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO₂ / 0,0333 Al₂O₃ / 0,4 BMH / 10 H₂O. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C
15 durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 90%.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la zeolita Beta (ver Ejemplo 5 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 15,6. El tamaño de cristal
20 promedio es de ~10-15 nm (ver imagen de TEM en la Figura 3). Las propiedades texturales del material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 5 de la presente invención se han calculado por adsorción/desorción de N₂, obteniéndose 733 m²/g, 399 m²/g, and 334 m²/g, para el área total BET, área de microporo y área externa, respectivamente. Los altos valores de área BET y área externa son debidos al tamaño pequeño de los
25 nanocristales de Beta obtenidos según el presente ejemplo.

Ejemplo 6: Síntesis de la Beta nanocrystalina en su forma silicoaluminato.

Se mezclan 4,53 g de una disolución acuosa al 7,61% en peso del hidróxido de BMH
30 (obtenido según el Ejemplo 1 de la presente invención) con 0,013 g de alúmina [Al(OH)₃, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 0,698 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich). Como siembra se añaden 0,014 mg del sólido obtenido según el Ejemplo 5 de la presente invención (5% en peso respecto al
35 % SiO₂ en la mezcla). La mezcla se mantiene en agitación hasta lograr la

concentración deseada. La composición final del gel es $\text{SiO}_2 / 0,0167 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0,4 \text{ BMH} / 10 \text{ H}_2\text{O}$. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua, y se
5 se seca a 100°C . El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 95%.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la zeolita Beta. La composición química de la muestra final presenta
10 una relación Si/Al de 29,9. El tamaño de cristal promedio es de $\sim 10\text{-}15 \text{ nm}$ (ver imagen de TEM en la Figura 3). Las propiedades texturales del material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 6 de la presente invención se han calculado por adsorción/desorción de N_2 , obteniéndose $682 \text{ m}^2/\text{g}$, $429 \text{ m}^2/\text{g}$, and $252 \text{ m}^2/\text{g}$, para el área total BET, área de microporo y área externa, respectivamente. Los altos valores de área BET y área
15 externa son debidos al tamaño pequeño de los nanocristales de Beta obtenidos según el presente ejemplo.

Ejemplo 7: Síntesis de la Beta nanocristalina en su forma silicoaluminato.

20 Se mezclan 36,66 g de una disolución acuosa al 7,91% en peso del hidróxido de BDMC6 (obtenido según el Ejemplo 2 de la presente invención) con 0,196 g de alúmina [$\text{Al}(\text{OH})_3$, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 5,401 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en
25 agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es $\text{SiO}_2 / 0,0333 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0,4 \text{ BDMC6} / 10 \text{ H}_2\text{O}$. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua, y se seca a 100°C . El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C
30 durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 95%.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la zeolita Beta (ver Ejemplo 7 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 15,6. El tamaño de cristal
35 promedio es de $\sim 10\text{-}15 \text{ nm}$ (ver imágenes de SEM y TEM en las Figuras 2 y 3).

Ejemplo 8: Síntesis de la Beta nanocristalina en su forma silicoaluminato.

Se mezclan 2,258 g de una disolución acuosa al 5,71% en peso del hidróxido de
5 BDMC6 (obtenido según el Ejemplo 2 de la presente invención) con 0,005 g de
alúmina [Al(OH)₃, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20
minutos. Posteriormente, se adicionan 0,249 g de una disolución acuosa de sílice
coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en
agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO₂ /
10 0,0167 Al₂O₃ / 0,4 BDMC6 / 10 H₂O. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con
camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas.
Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava
con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C
durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 90%.

15

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos
característicos de la zeolita Beta (ver Ejemplo 8 en la Figura 1). La composición
química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 25,2.

20 Ejemplo 9: Síntesis de la Beta nanocristalina en su forma silicoaluminato.

Se mezclan 1,73 g de una disolución acuosa al 12,4% en peso del hidróxido de
BDMC7 (obtenido según el Ejemplo 3 de la presente invención) con 0,013 g de
alúmina [Al(OH)₃, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20
25 minutos. Posteriormente, se adicionan 0,372 g de una disolución acuosa de sílice
coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en
agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO₂ /
0,0333 Al₂O₃ / 0,4 BDMC7 / 10 H₂O. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con
camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas.
30 Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración,
lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en
aire a 550°C durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es próximo al 100%.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos
35 característicos de la zeolita Beta (ver Ejemplo 9 en la Figura 1). La composición

química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 16,9. El tamaño de cristal promedio es de ~10-15 nm (ver imágenes de SEM y TEM en las Figuras 2 y 3).

Ejemplo 10: Síntesis utilizando trietilbutilamonio (TEBA) como ADEO.

5

Se mezclan 1,25 g de una disolución acuosa al 8,03% en peso de hidróxido de TEBA (obtenido según el Ejemplo 4 de la presente invención) con 0,012 g de alúmina [Al(OH)₃, Sigma-Aldrich]. A continuación, se añaden 0,070 g de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido sódico (NaOH, Sigma-Aldrich, 98%). La mezcla se mantiene en agitación para su total homogenización durante 20 minutos. Se adicionan a la mezcla 0,358 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40 colloidal silica, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO₂ / 0,0333 Al₂O₃ / 0,15 NaOH / 0.25 TEBA / 10 H₂O. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas.

20 Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura MFI (ver Ejemplo 10 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 20,0. El tamaño de cristal promedio es de ~100 nm (ver imagen de SEM en la Figura 2). Este ejemplo muestra que la ausencia de un grupo cíclico en el ADEO, junto a la combinación de grupos alquílicos lineales de distinto tamaño (en este caso, un butilo y tres etilos), resulta en la cristalización de una fase diferente a la Beta, en particular MFI, y además el tamaño promedio de los cristales, es significativamente más grande.

30

Ejemplo 11: Síntesis utilizando trietilbutilamonio (TEBA) como ADEO.

Se mezclan 2,01 g de una disolución acuosa al 8,0% en peso de hidróxido de TEBA (obtenido según el Ejemplo 4 de la presente invención) con 0,006 g de alúmina [Al(OH)₃, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación para su total homogenización durante 20 minutos. Se adicionan a la mezcla 0,349 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40 colloidal silica,

35

Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es $\text{SiO}_2 / 0,0167 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0,4 \text{ TEBA} / 10 \text{ H}_2\text{O}$. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto
5 obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua, y se seca a 100°C . El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura MFI (ver Ejemplo 11 en la Figura 1). La composición
10 química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 32,4. El tamaño de cristal promedio es de ~ 100 nm. Este ejemplo muestra que la ausencia de un grupo cíclico en el ADEO, junto a la combinación de grupos alquílicos lineales de distinto tamaño (en este caso, un butilo y tres etilos), resulta en la cristalización de una fase diferente a la Beta, en particular MFI y, además, el tamaño promedio de los cristales, es
15 significativamente más grande.

Ejemplo 12: Síntesis utilizando tetraetilamonio (TEA) como ADEO.

Se mezclan 6,74 g de una disolución acuosa al 35% en peso del hidróxido de
20 tetraetilamonio (TEA) con 0,214 g de alúmina [$\text{Al}(\text{OH})_3$, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 6,0 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es $\text{SiO}_2 / 0,0333 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0,4 \text{ TEAOH} / 10 \text{ H}_2\text{O}$. Este gel se
25 transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua, y se seca a 100°C . El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es $\sim 50\%$, mucho menor que los rendimientos obtenidos en los Ejemplos 5-9 de la
30 presente invención utilizando los cationes monocíclicos descritos en los Ejemplos 1-3 como ADEOs.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la zeolita Beta (ver Ejemplo 12 en la Figura 1). La composición
35 química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 15,6. El tamaño de cristal

promedio es de ~ 40-50 nm. Las propiedades texturales del material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 12 de la presente invención se han calculado por adsorción/desorción de N₂, obteniéndose 530 m²/g, 396 m²/g, and 134 m²/g, para el área total BET, área de microporo y área externa, respectivamente. Este ejemplo muestra que el uso de TEA como ADEO, resulta en la cristalización de la zeolita Beta con un tamaño promedio de cristales más grande que los obtenidos en los Ejemplos 5-9 de la presente invención utilizando los cationes monocíclicos descritos en los Ejemplos 1-3 como ADEOs, tal y como demuestran los menores valores de BET y área externa obtenidos (comparar con Ejemplos 5 y 6).

10

Ejemplo 13: Síntesis de la Beta nanocristalina en su forma borosilicato.

Se mezclan 13,28 g de una disolución acuosa al 9,1% en peso del hidróxido de BDMC6 (obtenido según el Ejemplo 2 de la presente invención) con 1,224 g de una disolución acuosa al 5% de ácido bórico [H₃BO₃, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 2,25 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO₂ / 0,033 B₂O₃ / 0,4 BDMC6 / 10 H₂O. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 175°C durante 10 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 85%.

25

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la zeolita Beta. La composición química de la muestra final presenta una relación Si/B de 15,3. El tamaño de cristal promedio es de ~15-30 nm.

Ejemplo 14: Ensayo catalítico para la reacción de alquilación de benceno con propileno empleando el material sintetizado según el Ejemplo 7.

El material sintetizado según el Ejemplo 7 se ha peletizado seleccionando el tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm, para llevar a cabo la reacción de alquilación de benceno con propileno. La zeolita Beta (0,200 g) se diluye con carburo de silicio (0,59-

35

0,84 mm) hasta un volumen de lecho catalítico total de 3,6 ml. El catalizador diluido se introduce en un reactor tubular de acero de 1 cm de diámetro, y se activa a en flujo de nitrógeno (100 ml/min) a 200°C durante 2 horas. A continuación, se baja la temperatura hasta la temperatura de reacción de 125°C en flujo de N₂, se interrumpe el flujo de N₂ y se alimenta una mezcla de benceno:n-octano (relación 15:1 en peso) hasta conseguir una presión de 3.5 MPa, donde el n-octano se utiliza como patrón interno y es inerte en las condiciones experimentales utilizadas. En este punto se aísla el reactor para alimentar una mezcla de benceno:n-octano (655 µl/min) y propileno (165 µl/min), siendo la relación molar benceno/propileno de 3,5, por una conducción paralela hasta conseguir una composición constante, momento en que la alimentación se pasa de nuevo a través del reactor, y que se considera el inicio de la reacción. En estas condiciones experimentales la velocidad espacial, WHSV (Weight Hour Space Velocity) referida al propileno, es de 25 h⁻¹, y el benceno se encuentra en fase líquida. La composición de la corriente a la salida del reactor se ha analizado por cromatografía de gases en un Varian 450 conectado en línea, equipado con una columna capilar 5%fenil-95% dimetilpolisiloxano y con un detector de ionización de llama (FID).

Los resultados catalíticos obtenidos con el material sintetizado según el Ejemplo 7 de la presente invención se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.- Conversión de propileno (X, %) y rendimiento a productos (isopropilbenceno, R_{IPB}, diisopropilbenceno, R_{DIPB}, y triisopropilbenceno, R_{TIPB}, % peso) obtenidos en la reacción de alquilación de benceno con propileno, utilizando como catalizador el materiales preparados según el Ejemplo 7.

Catalizador	Ejemplo 7			
TOS (min)	X	R _{IPB}	R _{DIPB}	R _{TIPB}
25	97,7	78,1	15,2	4,2
52	85,0	70,6	11,2	2,4
106	72,4	58,8	8,7	0,9
214	52,3	45,1	5,8	0,6
300	39,3	36,1	3,0	0,2

Ejemplo 15: Ensayo catalítico para la reacción de alquilación de benceno con propileno empleando el material sintetizado según el Ejemplo 12.

El material sintetizado según el Ejemplo 12 se ha peletizado seleccionando el tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm, para llevar a cabo la reacción de alquilación de benceno con propileno, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 14.

5

Los resultados catalíticos obtenidos con el material sintetizado según el Ejemplo 12, de la presente invención se muestran en la Tabla 2 (la comparativa con la zeolita Beta nanocristalina sintetizada según el Ejemplo 7 de la presente invención se puede ver en la Tabla 1).

10

Tabla 2.- Conversión de propileno (X, %) y rendimiento a productos (isopropilbenceno, R_{IPB}, diisopropilbenceno, R_{DIPB}, y triisopropilbenceno, R_{TIPB}, % peso) obtenidos en la reacción de alquilación de benceno con propileno, utilizando como catalizador el material preparados según el Ejemplo 12 de la presente invención.

15

Catalizador	Ejemplo 12			
	X	R _{IPB}	R _{DIPB}	R _{TIPB}
TOS (min)				
25	44,1	39,4	4,1	<0,1
52	30,2	28,3	1,8	<0,1
106	19,6	18,5	1,0	<0,1
214	9,0	8,6	0,3	<0,1
300	7,7	7,4	0,3	<0,1

Ejemplo 16: Ensayo catalítico para la reacción de alquilación de benceno con propileno empleando una zeolita beta comercial.

20

La zeolita Beta comercial, CP811 (Zeolyst Int.) se ha peletizado seleccionando el tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm, para llevar a cabo la reacción de alquilación de benceno con propileno, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 14.

25

Los resultados catalíticos obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Comparando los resultados de los tres materiales presentados en la Tabla 1, 2 y 3 se concluye que el catalizador basado en la zeolita Beta obtenida según el Ejemplo 7 es

mucho más activo que el catalizador basado en zeolita Beta obtenida según el Ejemplo 12 y más activo que el catalizador basado en la zeolita Beta comercial CP811. Así, las conversiones de propileno a un tiempo de reacción (TOS, Time On Stream) de 25 min son de 97,7, 44.1 y 64,2%, respectivamente. Por otra parte, el catalizador
5 basado en el material obtenido según el Ejemplo 7 produce mayor rendimiento al producto de alquilación, isopropilbenceno (IPB).

Tabla 3. Conversión de propileno (X, %) y rendimiento a productos isopropilbenceno, R_{IPB}, diisopropilbenceno, R_{DIPB}, y triisopropilbenceno, R_{TIPB}, % peso) obtenidos en la reacción de alquilación de benceno con propileno, utilizando como catalizador la zeolita Beta comercial CP811.
10

Catalizador	CP811			
TOS (min)	X	R _{IPB}	R _{DIPB}	R _{TIPB}
25	64,2	59,9	4,2	0,1
52	47,1	43,8	3,1	0,1
106	29,9	28,8	1,8	<0,1
214	20,7	19,9	0,7	<0,1
300	17,9	15,3	0,5	<0,1

Ejemplo 17: Ensayo catalítico para la reacción de oligomerización de 1-penteno empleando el material sintetizado según el Ejemplo 7.

15

El material sintetizado según el Ejemplo 7 se ha peletizado seleccionando el tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm, para llevar a cabo la reacción de oligomerización de 1-penteno. La zeolita Beta (0,130 g) se diluye con carburo de silicio (0,59-0,84 mm) hasta un volumen de lecho catalítico total de 4,0 ml. El catalizador diluido se introduce
20 en un reactor tubular de acero de 1 cm de diámetro interno, y se activa subiendo a una temperatura de 520°C en flujo de nitrógeno (200 ml/min), y manteniendo a esta temperatura en flujo de aire (200 ml/min) durante 5 horas. A continuación se baja la temperatura hasta la temperatura de reacción, 200°C, y se presuriza el sistema con N₂ hasta la presión de trabajo de 40 bar. En ese momento se aísla el reactor y se
25 alimenta la mezcla reactante (1-penteno:n-heptano, en una relación molar 60:40) por una conducción paralela hasta conseguir una composición constante, momento en que la alimentación se pasa de nuevo a través del reactor, y que se considera el inicio de la reacción. La velocidad espacial, WHSV (Weight Hour Space Velocity) referida al 1-

penteno, se ha variado en el intervalo de 14,3 a 25 h⁻¹. En estas condiciones experimentales la mezcla se encuentra en fase líquida.

5 A la salida del reactor la corriente de productos se despresuriza y se vaporiza para ser analizada en línea en un cromatógrafo de gases Varian 3400, equipado con una columna TRB-5 de 60 m, un detector de ionización de llama (FID), y utilizando el n-heptano, inerte en nuestras condiciones experimentales, como patrón interno.

10 Además, la mezcla de productos C₅₊ se condensa y se analiza por destilación simulada (excluyendo el n-heptano de la fracción de nafta, para la determinación de la selectividad en líquidos. Los puntos de corte para las fracciones consideradas son los siguientes:

- Nafta: C₅–173,9 °C.
- Diesel: 173,9–391,1 °C.
- 15 – Fracción pesada: 391,1–1000 °C.

Los resultados catalíticos del material sintetizado según el Ejemplo 7 de la presente invención se resumen en la Tabla 4.

20 **Tabla 4. Conversión de 1-penteno (X, %) y rendimiento a las distintas fracciones de productos en C₅₊ (nafta, R_{NAFTA}, diesel, R_{DIESEL}, y pesados, R_{PESADOS}, % peso) obtenidos en la reacción de oligomerización de 1-penteno, utilizando como catalizador el material preparado según el Ejemplo 7 de la presente invención.**

WHSV=14.3 h ⁻¹				
Catalizador	Ejemplo 7			
TOS (h)	X	R _{NAFTA}	R _{DIESEL}	R _{PESADOS}
0-3	89,6	34,5	62,2	3,3
3-6	83,7	43,3	54,3	2,4
WHSV=25 h ⁻¹				
Catalizador	Ejemplo 7			
TOS (h)	X	R _{NAFTA}	R _{DIESEL}	R _{PESADOS}
0-3	89,7	50,0	47,9	2,1
3-6	77,3	58,9	39,6	1,5

Ejemplo 18: Ensayo catalítico para la reacción de oligomerización de 1-penteno empleando el material sintetizado según el Ejemplo 12.

- 5 El material sintetizado según el Ejemplo 12 se ha peletizado seleccionando el tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm, para llevar a cabo la reacción de oligomerización de 1-penteno, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 17.

10 Los resultados catalíticos obtenidos con el material sintetizado según el Ejemplo 12, de la presente invención se muestran en la Tabla 5.

15 **Tabla 5. Conversión de 1-penteno (X, %) y rendimiento a las distintas fracciones de productos en C₅₊ (nafta, R_{NAFTA}, diesel, R_{DIESEL}, y pesados, R_{PESADOS}, % peso) obtenidos en la reacción de oligomerización de 1-penteno, utilizando como catalizador el material preparado según el Ejemplo 12 de la presente invención.**

WHSV=14.3 h ⁻¹				
Catalizador	Ejemplo 12			
TOS (h)	X	R _{NAFTA}	R _{DIESEL}	R _{PESADOS}
0-3	73,4	63,8	34,8	1,4
3-6	60,8	67,4	31,7	0,9
WHSV=25 h ⁻¹				
Catalizador	Ejemplo 12			
TOS (h)	X	R _{NAFTA}	R _{DIESEL}	R _{PESADOS}
0-3	65,6	73,9	25,4	0,7
3-6	39,3	80,5	18,6	0,9

Ejemplo 19: Ensayo catalítico para la reacción de oligomerización de 1-penteno empleando una zeolita beta comercial.

- 20 La zeolita Beta comercial, CP811 (Zeolyst Int.) se ha peletizado seleccionando el tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm, para llevar a cabo la reacción de oligomerización de 1-penteno, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 17.

Los resultados catalíticos obtenidos se muestran en la Tabla 6.

5 **Tabla 6. Conversión de 1-penteno (X, %) y rendimiento a las distintas fracciones de productos en C₅₊ (nafta, R_{NAFTA}, diesel, R_{DIESEL}, y pesados, R_{PESADOS}, % peso) obtenidos en la reacción de oligomerización de 1-penteno, utilizando como catalizador la zeolita Beta comercial CP811.**

WHSV=14.3 h ⁻¹				
Catalizador	CP811			
TOS (h)	X	R _{NAFTA}	R _{DIESEL}	R _{PESADOS}
0-3	73,6	54,1	45,6	0,3
3-6	40,7	59,4	40,4	0,2
WHSV=25 h ⁻¹				
Catalizador	CP811			
TOS (h)	X	R _{NAFTA}	R _{DIESEL}	R _{PESADOS}
0-3	51,2	46,3	53,4	0,3
3-6	20,5	71,5	28,4	0,1

10 Comparando los resultados de los tres materiales presentados en las Tablas 4, 5 y 6 se concluye que el catalizador basado en la zeolita Beta obtenida según el Ejemplo 7 es mucho más activo que el catalizador basado en zeolita Beta obtenida según el Ejemplo 12 y que el catalizador basado en la zeolita Beta comercial CP811 para la oligomerización de 1-penteno. Así, la conversión media de olefina a una velocidad espacial, WHSV, de 25 h⁻¹, en el intervalo de tiempo de reacción (TOS) de 0-3 horas,
 15 es de 89,7, 65,6 y 51,2%, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de un material zeolítico con la estructura Beta en su forma nanocrystalina, caracterizado por que comprende, al menos, los siguientes pasos:

5

i) Preparación de una mezcla que comprende al menos una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y, al menos una fuente de un elemento trivalente X, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), y al menos una molécula orgánica (ADEO1),

10

donde ADEO1 puede estar seleccionado de entre un amonio cuaternario de estructura $R_1R_2\text{CycloN}^+$, donde el grupo Cyclo comprende entre 4-7 átomos de carbono, R_1 es una cadena alquílica lineal de entre 1 a 4 átomos de carbono, y R_2 es una cadena alquílica lineal de entre 3 a 6 átomos de carbono; y un amonio cuaternario de estructura $R_3R_4R_5R_6\text{N}^+$, donde R_3 y R_4 son, independientemente, cadenas alquílicas lineales de entre 1 a 4 átomos de carbono, R_5 es una cadena alquílica lineal de entre 4 a 6 átomos de carbono, y R_6 es un grupo cicloalquílico de entre 5 a 8 átomos de carbono. La composición molar de la mezcla es:

15



donde

20

n está comprendido en el intervalo de entre 0 a 0,5, preferentemente de entre 0,003 a 0,1; y más preferentemente de entre 0,005 a 0,05;

a está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2, preferentemente de entre 0 a 1; y más preferentemente de entre 0 a 0,8;

25

m está comprendido en el intervalo de entre 0,01 a 2, preferentemente de entre 0,1 a 1; y más preferentemente de entre 0,1 a 0,6; y

z está comprendido en el intervalo de entre 1 a 200, preferentemente de entre 1 a 50, y más preferentemente de entre 2 a 20;

ii) Cristalización de la mezcla obtenida en i) en un reactor; y

iii) Recuperación del material cristalino obtenido en ii).

30

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el elemento tetravalente Y se selecciona de entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la fuente del elemento tetravalente Y es una fuente de silicio que se selecciona de entre óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada,
5 tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico, un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo, y combinaciones de las mismas.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la fuente de silicio
10 se selecciona de entre un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo, y combinaciones de las mismas.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que los materiales
previamente sintetizados contienen otros heteroátomos en su estructura.
- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el elemento trivalente X se selecciona de entre aluminio, boro, hierro, indio, galio, y combinaciones de los mismos.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el ADEO1 se selecciona de entre alquil-pirrolidinos, alquil-piperidinos, alquil-hexametilamonios, alquil-ciclopentilamonios, alquil-ciclohexilamonios, alquil-cicloheptilamonios, y combinaciones de los mismos.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que dicho ADEO1 es *N*-butil-*N*-metilhexametilamonio, *N*-butil-*N,N*-dimetilciclohexilamonio, o *N*-butil-*N,N*-dimetilcicloheptilamonio.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado
30 por que el paso de cristalización descrito en ii) se lleva a cabo en autoclaves, en condiciones estáticas o dinámicas.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado
35 por que el proceso de cristalización descrito en ii) se lleva a cabo a una temperatura de entre 80 y 200°C.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tiempo de cristalización del paso ii) está comprendido de entre 6 horas y 50 días.
- 5 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende, además, añadir cristales de zeolita Beta a la mezcla de síntesis en una cantidad de hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de las fuentes de X e Y introducidas en la etapa i).
- 10 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que los cristales de Beta se añaden antes del proceso de cristalización del paso ii) o durante el proceso de cristalización del paso ii).
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el paso de recuperación iii) se lleva a cabo mediante una técnica de separación seleccionada de entre decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación y combinaciones de las mismas.
- 15 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende, además, la eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material.
- 20 16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que el proceso de eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material se realiza mediante un tratamiento térmico a temperaturas de entre 100 y 1000°C durante un periodo de tiempo comprendido de entre 2 minutos y 25 horas.
- 25 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material obtenido es peletizado.
- 30 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que cualquier catión presente en el material es intercambiado mediante intercambio iónico por otros cationes.
- 35 19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por que el catión de intercambio se selecciona de entre metales, protones, precursores de protones, y mezclas de ellos.

20. Procedimiento según las reivindicaciones 18 y 19, caracterizado por que el catión de intercambio es un metal seleccionado de entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, y combinaciones de los mismos.

5

21. Material zeolítico con estructura Beta obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado por que tiene la siguiente composición molar



10

donde

X es un elemento trivalente;

Y es un elemento tetravalente;

A es un elemento alcalino o alcalinotérreo;

o está comprendido en el intervalo de entre 0 a 0,5;

15

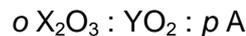
p está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2;

q está comprendido en el intervalo de entre 0,01 a 2; y

r está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2.

22. Material zeolítico con estructura Beta según la reivindicación 21, caracterizado por que tiene la siguiente composición molar después de ser calcinado:

20



donde

X es un elemento trivalente;

Y es un elemento tetravalente; y

25

A es un elemento alcalino o alcalinotérreo;

o está comprendido en el intervalo de entre 0 y 0,5; y

p está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2.

23. Material zeolítico con estructura Beta según cualquiera de las reivindicaciones 21 y 22, caracterizado por que el elemento tetravalente Y se selecciona de entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos.

30

24. Material zeolítico con estructura Beta según cualquiera de la reivindicaciones 21 y 22, caracterizado por que el elemento trivalente X se selecciona de entre aluminio, boro, hierro, indio, galio, y combinaciones de los mismos.

35

25. Uso de un material zeolítico con estructura Beta descrito en las reivindicaciones 21 a 24 y obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 20 en procesos para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o para su eliminación/separación de la corriente reactiva poniendo en contacto dicha alimentación con el material descrito.
- 5
26. Uso de un material zeolítico con estructura Beta según la reivindicación 25, para la producción de moléculas aromáticas alquiladas tras ponerlo en contacto con una molécula aromática alquilable y un agente alquilante.
- 10
27. Uso de un material zeolítico con estructura Beta según la reivindicación 26 caracterizado por que la molécula aromática alquilable se selecciona de entre benceno, bifenilo, naftaleno, antraceno, fenantreno, tiofeno, benzotiofeno, derivados sustituidos de ellos, y combinaciones de los mismos, y el agente alquilante se selecciona de entre olefinas, alcoholes, compuestos aromáticos polialquilados, y combinaciones de los mismos.
- 15
28. Uso de un material zeolítico con estructura Beta según la reivindicación 25, para la producción de combustibles líquidos sintéticos, dentro del rango de la gasolina o del diésel, tras poner en contacto dicho material con olefinas ligeras.
- 20
29. Uso de un material zeolítico con estructura Beta según la reivindicación 25 en procesos de dealquilación de alquil aromáticos, transalquilación de alquilarómicos, isomerización de alquil aromáticos, o en procesos combinados de dealquilación y transalquilación de alquilaromáticos.
- 25

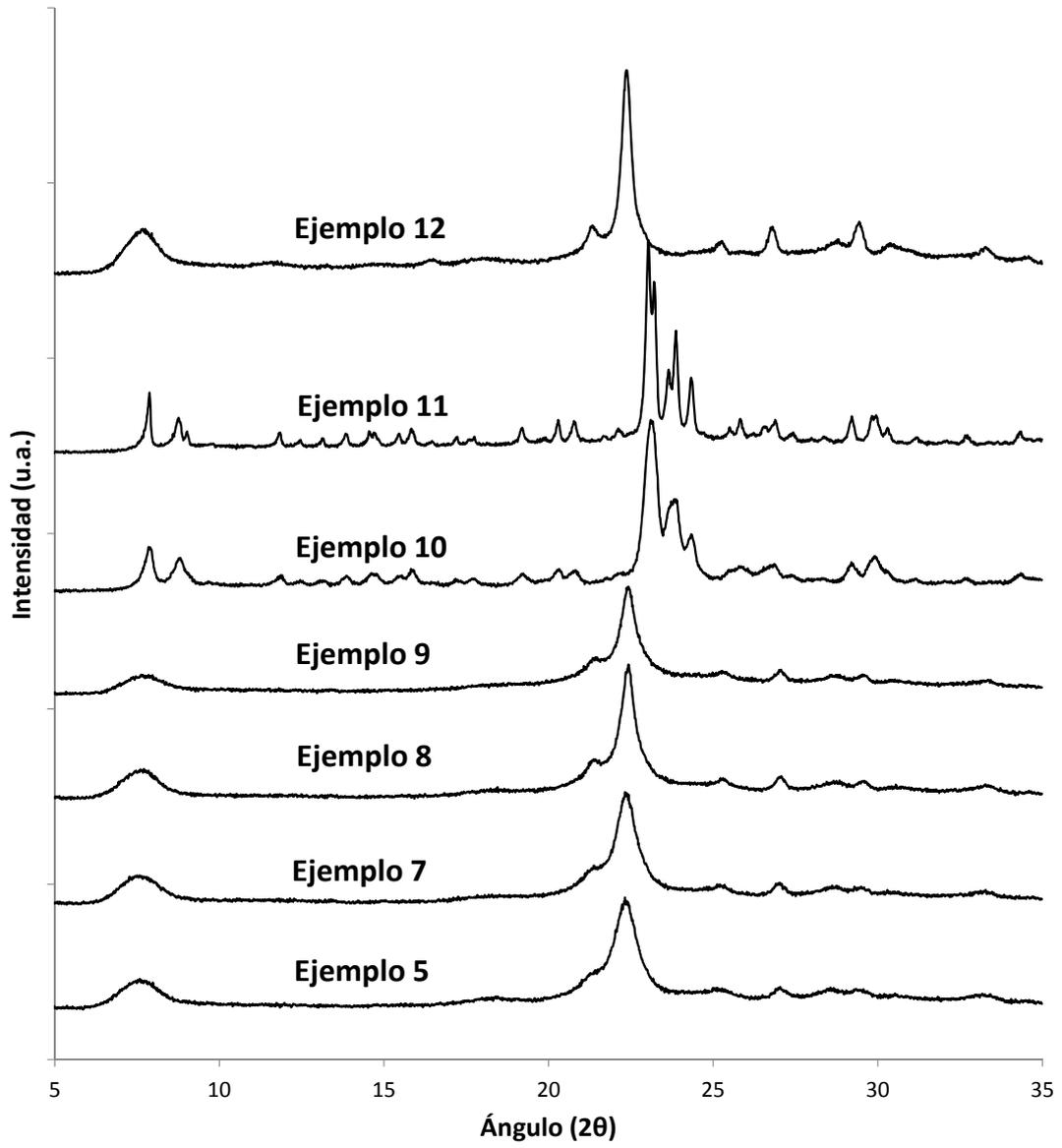


FIGURA 1

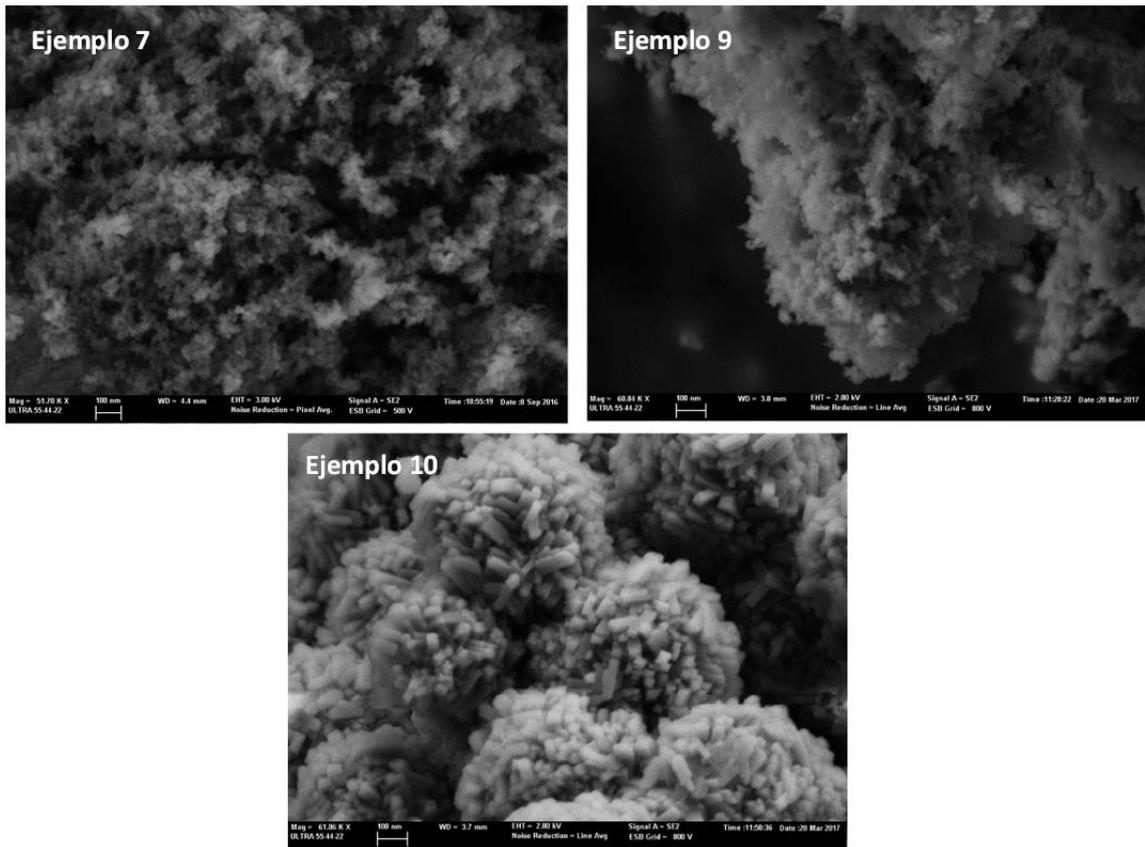


FIGURA 2

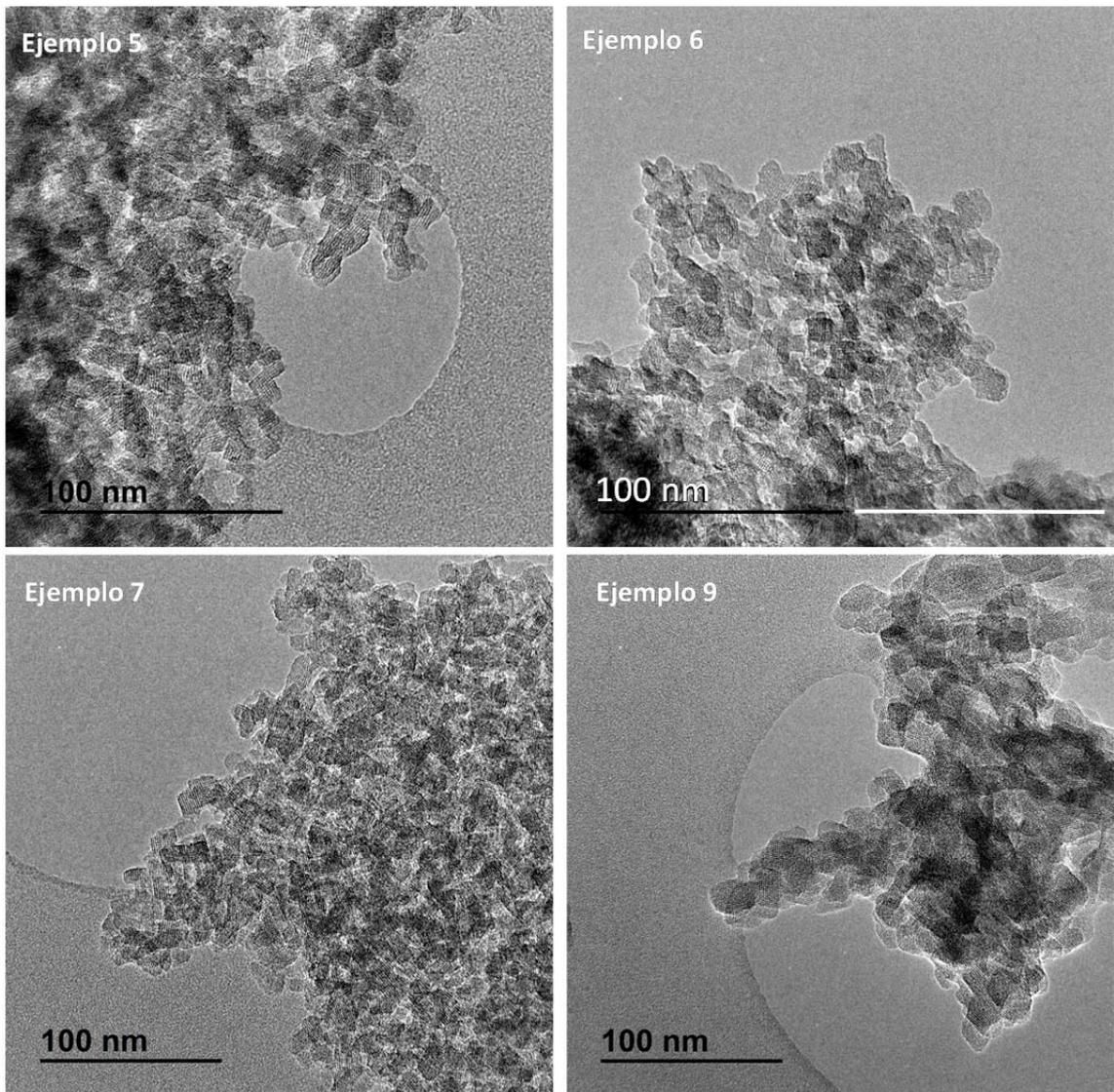


FIGURA 3



- ②¹ N.º solicitud: 201730769
②² Fecha de presentación de la solicitud: 05.06.2017
③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	FR 2936791 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE) 09/04/2010, página 2, líneas 12-23; página 8, línea 9-página 9, línea 25; página 10, líneas7-10; página 11, líneas 11-14; ejemplos 4, 5, 11.	1-7, 9-29
A	ZHENG-BAO YU et al. Intergrown New Zeolite Beta Polymorphs with Interconnected 12-Ring Channels Solved by Combining Electron Crystallography and Single-Crystal X-ray Diffraction. Chemistry of Materials, 2012, Vol. 24, páginas 3701-3706. Ver Figure 1 y Sección Experimental.	1-29
A	MINGQUAN TONG et al. Synthesis of chiral polymorph A-enriched zeolite Beta with an extremely concentrated fluoride route. Scientific Reports, 22/06/2015, páginas 1-10 [en línea][recuperado el 14/12/201]. Recuperado de Internet <URL: https://www.nature.com/articles/srep11521.pdf >, <DOI: doi:10.1038/srep11521>.Ver páginas 1 y 2.	1-29

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.12.2017

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B39/04 (2006.01)

C01B39/48 (2006.01)

B01J29/70 (2006.01)

B01J29/06 (2006.01)

C10G45/64 (2006.01)

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

C01B, B01J, C10G

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

INVENES, EPODOC, WPI, Bases de datos de patentes de texto completo, CAPLUS