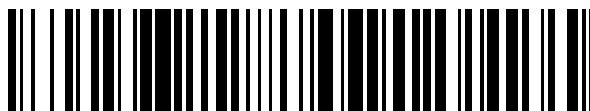


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 811**

51 Int. Cl.:

**C04B 38/00** (2006.01)

**C04B 35/18** (2006.01)

**C04B 35/638** (2006.01)

**B01J 29/06** (2006.01)

**C01B 39/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2015 PCT/EP2015/065174**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2016 WO16005277**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2015 E 15734652 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 3166910**

54 Título: **Un procedimiento de preparación de materiales cristalinos microporosos mesoporosos que involucra un agente de moldeo de mesoporos recuperable y reciclable**

30 Prioridad:

**11.07.2014 EP 14290200**

**26.03.2015 EP 15161176**

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

**12.03.2019**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY (50.0%)**

**Zone Industrielle C**

**7181 Seneffebe, BE y**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHAL, ROBIN;**

**GERARDIN, CORINE;**

**FAJULA, FRANÇOIS;**

**IN, MARTIN;**

**MINOUX, DELPHINE y**

**VAN DONK, SANDER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 703 811 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

Un procedimiento de preparación de materiales cristalinos microporosos mesoporosos que involucra un agente de moldeo de mesoporos recuperable y reciclable

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar materiales jerárquicos que combinan micro y mesoporosidad y que implican un agente de moldeo de mesoporos recuperable y reciclable en condiciones acuosas suaves.

10 Las zeolitas son importantes materiales catalíticos en la industria del refino del petróleo y en la petroquímica, gracias a su estructura microporosa, acidez fuerte y estabilidad hidrotermal. Sin embargo, la presencia de microporos (diámetro < 2 nm), que permite una alta área de superficie y una selectividad de forma, puede limitar sus propiedades catalíticas particulares a pequeñas moléculas reactantes, debido a restricciones estéricas. Uno de los principales problemas en el desarrollo de nuevos catalizadores de zeolita es asegurar una mejor accesibilidad de los sitios activos de la zeolita para el reactivo y/o las moléculas del producto, con el fin de maximizar la eficacia del catalizador.

15 El procedimiento desarrollado industrialmente consiste en crear mesoporosidad en las zeolitas a través de un enfoque "destrutivo" (rotura de estructuras) como la desaluminación mediante técnicas de vaporización o lixiviación. Desde una perspectiva de costos, estas técnicas son atractivas, lo que explica por qué se usan en gran medida hoy en día en la industria. Sin embargo, la introducción de mesoporos por estas formas presenta dos inconvenientes principales:

20 - no es fácil de controlar y, a menudo, los materiales se obtienen con una mesoporosidad aleatoria y no optimizada;  
- además, al usar dichas vías de mesoporización, los rendimientos de síntesis tampoco son óptimos: por ejemplo, en caso de desilicación, el rendimiento del material puede variar de 40 a 90 %, dependiendo de la cantidad de silicio extraído, lo que afecta el costo del procedimiento, al tiempo que es inevitable una pérdida significativa de material de zeolita.

25 Para aliviar los problemas mencionados anteriormente, se han desarrollado varias vías:

➤El ensamblaje directo de precursores de zeolita nanodimensionada con un tensioactivo [Tosheva, Chem. Mater., 2005, 17, 2494-2513]: al condensar las semillas de zeolita alrededor de un ADE (agente director de estructura), el procedimiento ha llevado exitosamente a la preparación de silicatos mesoporosos a partir de semillas de zeolita FAU [Liu Y., JACS, 2000, 122, 8791-8792];

30 ➤El enfoque de doble molde: en este enfoque, se consideran las estrategias que comienzan a partir de mezclas de micro y mesoporos que dirigen moldes con precursores de aluminosilicato [Kloetstra KR, Microporous Mater. 1996, 6, 287-293; Karlsson A., Microporous Mesoporous Mater. 1999, 27, 181-192; Ryoo R., documento WO200704373; M.Choi, Nat.Mater. 2006, 5, 718-723].

35 ➤La vía de recristalización de la zeolita, que combina los enfoques "destrutivo" y "constructivo": las zeolitas se someten a una disolución parcial preliminar antes de que se recristalicen alrededor del agente de moldeo del mesoporo, que es típicamente un tensioactivo catiónico (como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio) que interactúa con la sílice por interacciones electrostáticas. Este enfoque permite obtener una estructura jerárquica con cristalinidad de largo alcance y un orden mesoscópico alto ubicado en los mismos cristales, lo que pone de manifiesto la presencia tanto de microporos de zeolita como de mesoporos estructurados [Wang S., Catal. Com. 2005, 6, 87-91; García Matínez J, documento US20050239634 - Ivanova II, Microporous Mesoporous Mater. 2007, 105, 101-110; Chal R., Cacciaguerra T., van Donk S., Gerardin C., Chem. Commun., 2010, 46, 7840-7842].

45 Sin embargo, la aplicación efectiva en la industria de materiales jerárquicamente porosos obtenidos siguiendo las vías mencionadas anteriormente es aún muy limitada debido a su alto costo, que está parcialmente relacionado con el alto costo del molde orgánico también llamado agente director de estructura (ADE). Para eliminar este ADE, el material generalmente necesita calcinarse a alta temperatura, lo que descompone el agente estructurante en pequeños componentes que pueden extraerse de los poros. La calcinación puede producir efectos negativos tales como el deterioro de la estructura del material y la eliminación de los efluentes que pueden causar problemas ambientales y/o un alto consumo de energía.

50 La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar materiales jerárquicamente porosos que combinan micro y mesoporosidad, obteniéndose la mesoporosidad controlada usando un agente estructurante orgánico recuperable y reciclable en condiciones acuosas suaves, aliviando así:

55 - el costo inherente al uso de un agente estructurante orgánico costoso: al usar condiciones de recuperación suaves, al menos parte del agente estructurante orgánico puede reutilizarse durante otras síntesis;  
- los riesgos de deterioro de la estructura al evitar una etapa de calentamiento a alta temperatura;  
- así como riesgos de PRL, como fugas durante la eliminación del agente estructurante orgánico si se usa la calcinación y la emisión de CO<sub>2</sub> y un alto consumo de energía.

El grupo ME Davis en 2003 [Nature 425, 385-388] presentó por primera vez el uso de ADE orgánico que se puede desmontar dentro del espacio de poro de la zeolita para permitir la eliminación de sus fragmentos para un posible uso de nuevo y así evitar la combustión a alta temperatura en el campo de los materiales de zeolita microporosos.

5 El documento WO 2012/070067 A2 desvela el uso de un agente de moldeo para preparar una zeolita de tipo MWW mezclando juntos, en ausencia de cualquier agente director de estructura orgánica o semillas de zeolita cristalinas de tipo MWW, una cantidad predeterminada de un compuesto que contiene dióxido de silicio, un compuesto que contiene óxido de metal, agua y un modificador de pH para obtener un gel de metalosilicato amorfo acuoso seguido de una etapa de tratamiento hidrotermal de dicho gel en presencia de un agente de moldeo orgánico para proporcionar una zeolita MWW cristalina. El presente documento desvela el agente de moldeo como el hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio o bromuro de trimetilamonio. Dicho agente de moldeo presenta la capacidad de formar micelas, sin embargo, no presenta la capacidad de desactivarse al cambiar un parámetro como la temperatura o el pH. El agente de moldeo se elimina entonces necesariamente por calcinación. Todos los ejemplos presentados en el presente documento indican claramente que el sólido preparado debe ser calcinado.

15 El documento WO 2007/130395 A2 desvela la preparación de zeolitas con poros texturales intracristales uniformes entre 1 y 10 nm. Una fuente de alúmina y una fuente de sílice se hacen reaccionar en presencia de un polímero de silano modificado como un porógeno y el producto de reacción se calcina para formar la zeolita. En particular, el presente documento desvela el uso de un polímero de silano modificado. En dicho polímero de silano modificado, el polímero se une covalentemente al silicio. Este polímero de silano modificado se usa luego como agente director de estructura. El silicio del polímero de silano modificado se incorpora a la zeolita formada y solo se puede eliminar mediante calcinación.

20 Minkee Choi y col. en Nature Materials, vol. 5 n.º 9, págs 718-723 desvela el uso de un tensioactivo de organosilano anfifílico en la preparación de zeolitas. Los tensioactivos de organosilano anfifílicos presentan grupos funcionales para mejorar la interacción con los cristales en crecimiento, más precisamente los tensioactivos de organosilano anfifílicos presentan un resto metoxisililo hidrolizable, un grupo director de la estructura de zeolita, tal como un amonio cuaternario y un grupo de cadena de alquilo hidrófobo. El organosilano interactúa fuertemente con los dominios cristalinos en crecimiento a través de la formación de enlaces covalentes con otras fuentes de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando el resto metoxisililo.

25 En 2008, el grupo de C. Gérardin fue el primero en proponer un diseño ecológico para la preparación de materiales mesoporosos ordenados: el procedimiento se basa en el uso de nuevos agentes estructurantes coloidales obtenidos por el ensamblaje reversible no covalente de polímeros hidrófilos en agua durante la síntesis de sílice; una propiedad importante de estos polímeros es su capacidad para formar agregados micelares inducidos, ya sea por la adición de otro componente, o por un estímulo físico-químico como una variación del pH, la fuerza iónica o la temperatura; el uso de un estímulo opuesto para recuperar los agentes estructurantes elude el tratamiento de calcinación clásico a alta temperatura. El concepto se demostró mediante la preparación de sílice mesoestructurada a temperatura ambiente usando ensamblajes micelares sensibles al pH de copolímeros de bloque hidrófilos dobles solubles en agua (DHBCs) [N.Baccile y col., Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 8433-8437; documento WO2009/081000].

30 La extensión de este concepto al uso de DHBC termosensible como ADE para la formación de sílice mesoporosa se puede encontrar en [J. Reboul y col., Polymer Preprints, 2011,52(2), 717].

35 Sin embargo, el trabajo realizado por Gérardin y col. en DHBC termosensible como agentes estructurantes se limita a la preparación de materiales mesoporosos amorfos en condiciones ácidas debido a la naturaleza de la corona de micelas (POE). Dichas condiciones de síntesis están lejos de las requeridas para la síntesis de estructuras zeolíticas cristalizadas, ya que se usa una solución básica fuerte (pH por encima de 10, más preferentemente por encima de 12) para favorecer la reorganización de las especies de aluminosilicato alrededor del agente estructurante. Las interacciones entre el DHBC termosensible y el sílice son de la naturaleza del enlace de hidrógeno en condiciones ácidas y no pueden transponerse en condiciones básicas. Sin embargo, para la preparación de materiales cristalinos solo se puede realizar en solución básica.

40 La presente invención desvela la síntesis de material cristalino que contiene microporos mesoporizados, que incluye silicatos y aluminosilicatos, implicando un agente de moldeo de microporosos, que es recuperable y reciclable en condiciones suaves en agua.

45 Por primera vez, se ha demostrado entre otros que:

- un agente estructurante, que tiene un comportamiento de tipo tensioactivo, se ha diseñado con éxito para su uso en la mesoporización de materiales cristalinos que contienen microporos;
- al usar dicho agente estructurante, se podría formar una mesoestructura controlada con distribución de tamaño de poros estrecha, controlada y adaptable dentro de los materiales cristalinos que contienen microporos;
- la extracción del tensioactivo en solución acuosa se ha logrado con éxito, obteniéndose una recuperación de más del 60 % del agente estructurante;
- el reciclaje de la solución acuosa de agente estructurante se ha realizado con éxito al menos cuatro veces.

Dado el amplio campo de aplicaciones involucrado por el uso de zeolitas porosas jerárquicas que superan las limitaciones de la difusión, tales como hidrocraqueo, oligomerización, FCC y otras, la presente invención podría desempeñar un papel crucial para la implementación industrial de zeolitas porosas jerárquicas al aliviar:

- 5 - el costo inherente al uso de un agente estructurante orgánico costoso: al usar condiciones de recuperación suaves, al menos parte del agente estructurante orgánico puede reutilizarse durante otras síntesis;
- los riesgos de deterioro de la estructura al limitar la exotermicidad generada durante la etapa de calcinación;
- así como los riesgos de PRL y el alto consumo energético.

10 Para ese objetivo, la presente invención desvela un procedimiento para preparar material cristalino microporoso mesoporoso que involucra al menos un agente de moldeo de mesoporos, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

- 15 (a) preparar una solución acuosa básica que contenga un material parental elegido entre (i) un material cristalino microporoso y/o semillas del mismo, (ii) precursores de materiales de (i) opcionalmente en presencia de un agente de moldeo de microporos, o (iii) una combinación de materiales de (i) y (ii); y dicho al menos un agente de moldeo de mesoporos, siendo dicho agente de moldeo de mesoporos soluble en forma de unímeros en dicha solución, capaz de generar una micelización con aumento de temperatura, de modo que los unímeros se unen para formar agregados micelares, siendo la micelización reversible cuando disminuye la temperatura;
- 20 (b) someter el medio de síntesis de la etapa (a) a condiciones hidrotermales suaves, produciéndose la micelización de dicho(s) agente(s) de moldeo en solución a una temperatura más baja que la temperatura del tratamiento hidrotermal;
- (c) detener el tratamiento de la etapa (b) enfriando el sistema tal como se obtiene en (b) para disociar los agregados micelares de dicho(s) agente(s) de moldeo de mesoporos y opcionalmente neutralizar el sistema con una solución que contenga ácido;
- (d) recuperar el material cristalino microporoso mesoporoso de la etapa (c) y recuperar dicho(s) agente(s) de moldeo de mesoporos al menos en parte;
- 25 (e) opcionalmente, colocar el material cristalino microporoso mesoporoso de la etapa (d) en contacto, con una solución de intercambio iónico, preferentemente bajo agitación.

30 Para la preparación de un material cristalino tal como, por ejemplo, un tamiz molecular o preferentemente un aluminosilicato o incluso más preferentemente una zeolita, se requiere una solución acuosa básica. Dicha preparación requiere la disolución y la recristalización de al menos una parte del tamiz molecular. Esta disolución y/o recristalización solo es posible bajo solución básica. De hecho, solo bajo una solución básica, las especies de aluminosilicatos son móviles y pueden reorganizarse alrededor del agente de moldeo. En una realización preferente, el pH de dicha solución acuosa básica es de al menos 10, preferentemente de al menos 12.

El material parental de la etapa (a) es preferentemente un aluminosilicato cristalino microporoso.

Como alternativa, el material parental de la etapa (a) se elige entre

- 35 (i) un aluminosilicato seleccionado preferentemente entre zeolita Y, ZSM-5, mordenita, ferrierita y zeolita Beta, o
- (ii) los precursores de materiales de (i) que comprenden una fuente inorgánica de silicio seleccionada entre sílice precipitada, sílice pirogénica (sílice pirógena) y una suspensión acuosa coloidal de sílice; o una fuente orgánica de silicio, preferentemente un ortosilicato de tetraalquilo; y que comprende una fuente de metal seleccionada de entre óxido de metal, sal metálica y alcóxido metálico, en la que el metal se selecciona de entre aluminio, boro,
- 40 hierro, galio y titanio.

45 Los silicatos cristalinos (también llamados zeolitas) son polímeros inorgánicos cristalinos microporosos basados en un marco de  $XO_4$  tetraedros unidos entre sí compartiendo iones oxígeno, en el que X puede ser trivalente (por ejemplo, Al, B...) o tetravalente (por ejemplo, Ge, Si,...). La estructura cristalina de un silicato cristalino determinada por difracción de rayos X se define por el orden específico en el que una red de unidades tetraédricas se unen entre sí. El tamaño de las aberturas de poros de silicato cristalino está determinado por el número de unidades tetraédricas o, como alternativa, los átomos de oxígeno necesarios para formar los poros y la naturaleza de los cationes que están presentes en los poros. Poseen una combinación particular de las siguientes propiedades: alta área de superficie interna; poros uniformes con uno o más tamaños discretos; intercambiabilidad de iones; buena estabilidad térmica; y capacidad de adsorción de compuestos orgánicos. El atlas de tipos de marcos de zeolita (C Baerlocher, LB McCusker, DH Olson, 6ª ed. Elsevier, Ámsterdam, 2007) junto con la versión basada en la web (<http://www.iza-structure.org/databases/>) es un compendio de detalles topológicos y estructurales sobre marcos de silicato cristalino, que incluyen los tipos de estructuras de anillo presentes en la zeolita y las dimensiones de los canales definidos por cada tipo de anillo.

55 Se pueden usar diversos productos comerciales de zeolita, o es posible usar zeolitas que han sido sintetizados por un procedimiento conocido desvelado, por ejemplo, en "Verified Synthesis of Zeolitic Materials" (2ª edición revisada 2001 Elsevier) publicado por el IZA anterior.

De acuerdo con una realización, el silicato cristalino desaluminado es ventajosamente tal como se elimina aproximadamente el 10 % en peso del aluminio. Dicha desaluminación se realiza ventajosamente mediante

vaporización, seguida opcionalmente por una lixiviación.

En una realización preferente, las zeolitas adecuadas para su uso en el procedimiento descrito en el presente documento comprenden una topología seleccionada de entre el grupo que comprende BEA, MFI, FAU, MEL, FER, MOR y MWW.

5 En una realización específica, el silicato cristalino parental preferente es un aluminosilicato cristalino que tiene la topología FAU. Una zeolita particularmente preferente es una zeolita Y en forma protonada que tiene la estructura de FAU y una relación global de Si/Al mayor o igual a 12, preferentemente de 15. Dicha zeolita Y se puede obtener, por ejemplo, aplicando a un Y parental al menos un tratamiento de desaluminación, en particular, un tratamiento de desaluminación parcial, por ejemplo con al menos un ácido y/o vapor de agua. Más particularmente, estos  
10 tratamientos corresponden a los descritos en la patente US5601798. Las zeolitas ejemplares disponibles en el mercado adecuadas para su uso en la presente invención descrita en el presente documento incluyen, pero sin limitación, zeolita Y (topología FAU).

Como agente de moldeo del mesoporo, es posible usar iones de metales alcalinos, sales de amonio cuaternario, sales de amonio orgánico. Preferentemente se puede emplear tetraalquilamonio, tal como tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrapropilamonio, etc.

15 Dicho agente de moldeo del mesoporo puede ser una molécula iónica o un polímero que tiene al menos una función iónica, convertida en anfífila por el efecto de la variación de un parámetro físico-químico (pH, temperatura, fuerza iónica).

20 El agente de moldeo del mesoporo de acuerdo con la invención contiene una cadena oligomérica o polimérica termosensible, que está fabricada preferentemente de las siguientes partes constitutivas:

- al menos un bloque mono- o poli-iónico o una cabeza cargada polar hidrófila
- y al menos una cadena oligomérica o polimérica orgánica, que puede volverse insoluble bajo el efecto de una variación en un parámetro físico-químico (pH, temperatura, fuerza iónica),

haciéndose la combinación de los dos anfífilas bajo el efecto de una variación en un parámetro físico-químico.

25 Con respecto a la parte oligomérica o polimérica orgánica del agente de moldeo del mesoporo, se prefiere el uso de polímeros termosensibles. Por polímeros termosensibles, se entiende que por encima de una temperatura dada definida como LCST (temperatura de solubilidad crítica baja), el polímero ya no es más soluble en el medio acuoso. Dicha LCST se mide preferentemente mediante dispersión dinámica de luz (DDL).

30 Lo más preferentemente, se prefieren las cadenas orgánicas que tienen una LCST por encima de 15 °C, preferentemente por encima de 20 °C, más preferentemente por encima de 30 °C, también adecuadas para las condiciones de temperatura hidrotérmica de los materiales cristalinos microporosos parentales. Lo más preferentemente, se prefieren las cadenas orgánicas que tienen una LCST por debajo de 200 °C, preferentemente por debajo de 120 °C, más preferentemente por debajo de 100 °C, también adecuadas para las condiciones de temperatura hidrotérmica de los materiales cristalinos microporosos parentales. Dichos polímeros termosensibles poseen una inversión de solubilidad al calentar. Cuando la temperatura aumenta hasta la LCST, el comportamiento del polímero termosensible cambia bruscamente: el polímero cambia de hidrofiliencia a hidrofobicidad bruscamente cuando se alcanza la LCST y los polímeros termosensibles se vuelven insolubles en agua. Las cadenas orgánicas  
35 termosensibles pueden seleccionarse, sin limitarse a, entre:

- poli(N-isopropilacrilamida) que tiene una LCST de 32 °C
- 40 - poli(metilviniléter) que tiene una LCST de 29 °C
- poli(2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilato) que tiene una LCST de 50 °C
- poli(óxido de etileno) que tiene una LCST comprendida entre 100-150 °C
- poli(óxido de propileno) que tiene una LCST comprendida entre 15-50 °C dependiendo de la longitud de la cadena y/o combinación de los mismos.

45 En una realización preferente, la cadena de polímero orgánico seleccionada es un copolímero estadístico de POE (poli(óxido de etileno)) y POP (poli(óxido de propileno)), siendo la proporción relativa de unidades de OE (óxido de etileno) y OP (óxido de propileno) en la cadena de polímero de importancia clave ya que determina la LCST (temperatura de solución crítica inferior) de la cadena de polímero orgánico.

50 En una realización preferente, el agente de moldeo del mesoporo se selecciona de entre copolímeros estadísticos de POE (poli(óxido de etileno)) y POP (poli(óxido de propileno)) funcionalizados por una sal de amonio cuaternario, tal como Jeffamines® cuaternizados (obtenidos en Hunstman International), variando su tamaño molecular de 140 a 5000 g/mol y variando su relación molar de óxido de etileno/óxido de propileno de 0,01 a 5, más preferentemente de 0,1 a 1, más preferentemente de 0,1 a 0,5, estando dichos Jeffamines® cuaternizados en su amina primaria.

El Jeffamine® se puede seleccionar entre Jeffamine® M600 y Jeffamine® M2005.

55 De acuerdo con otro aspecto, la invención desvela un agente de moldeo de mesoporos que comprende un producto catiónico orgánico que tiene (i) un peso molecular comprendido entre 250 y 3000 g/mol, (ii) una cadena de hidrocarburo opcionalmente ramificada que contiene de 12 a 150 átomos de carbono y de 5 a 45 átomos de oxígeno que se insertan dentro de la cadena de hidrocarburo y en la que cada oxígeno se une con dos átomos de carbono

distintos para obtener enlaces éter, (iii) un resto terminal de amonio cuaternario  $-([N(R4)(R5)](R6)_n-H)^+$ , en el que R4 y R5 se seleccionan cada uno de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, R6 es  $-(CH_2)_m-$  con m = 1 a 10 y n es 1, 2 o 3, preferentemente 1. Los agentes de moldeo de mesoporos de acuerdo con la invención tienen la estructura general  $\{(R1-O-(R2-O)-)_a-(R3)_b-[N(R4)(R5)(R6)]_n-H\}^+ X^-$ ; en la que (a) y (b) están cada uno independientemente comprendidos entre 0 y 75 y la suma de (a) y (b) no es superior a 75, y en la que R1, R2, R3, R4, R5, R6 se eligen cada uno independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y X<sup>-</sup> es un anión, preferentemente elegido de entre Cl, Br y OH.

Más preferentemente, R1 es metilo, R2, R3, son cada uno etilo, propilo o isopropilo, R4, R5, R6 se eligen cada uno independientemente de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>.

X<sup>-</sup> es ventajosamente un anión elegido de entre F, Cl, Br, I, OH, PF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, HSO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>, R7-COO en el que R7 es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, y en el que X<sup>-</sup> es preferentemente Cl, Br u OH.

Ejemplos de agentes de moldeo de mesoporos adecuados de acuerdo con la invención incluyen Jeffamine® cuaternizado comercial o no comercial tal como Jeffamine® M600 and Jeffamine® M2005.

De acuerdo con una primera realización preferente, el agente de moldeo de mesoporos de acuerdo con la invención tiene la estructura general  $[R1-O-(R2-O)-)_a-(R3)_b-N(R4)(R5)(R6)]^+ X^-$ ; en la que:

◦ (a) y (b) están cada uno independientemente comprendidos entre 0 y 75 y la suma de (a) y (b) no es superior a 75; y

◦ R1, R2, R3, R4, R5, R6 se eligen cada uno independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y

◦ X<sup>-</sup> es un anión, preferentemente elegido de entre Cl, Br y OH.

De acuerdo con una segunda realización preferente, el agente de moldeo de mesoporos de acuerdo con la primera realización preferente tiene una estructura química en la que R1 es metilo, R2, R3, son cada uno etilo, propilo o isopropilo, R4, R5, R6 se eligen cada uno independientemente de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>.

El grupo de amonio cuaternario del agente de moldeo del mesoporo está cuaternizado, preferentemente con cloruro, bromuro o hidróxido.

El diámetro hidrodinámico de los unímeros puede variar de 0,1 a 5 nm a temperatura ambiente en la solución de la etapa (a) y los agregados micelares pueden tener un diámetro hidrodinámico de 10 nm a 2 μm a una temperatura que varía de 40 y 90 °C, respectivamente.

Con respecto a la obtención de un silicato o aluminosilicato cristalino microporoso mesoporoso, la solución de la etapa (a) es básica. La base usada en la etapa a) es una base fuerte y/o una base débil. Preferentemente, la base es un hidróxido alcalino, hidróxido alcalinotérreo, hidróxido de tetraalquilamonio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de amonio, citrato de sodio, citrato de potasio, citrato de amonio, NH<sub>4</sub>OH.

De acuerdo con otra realización, la base de la etapa (a) es NaOH, NH<sub>4</sub>OH o preferentemente hidróxido de tetrametilamonio.

La concentración de la base varía de 0,001 a 2 M, más preferentemente de 0,01 M a 2 M, aún más preferentemente de 0,5 a 1 M.

La relación molar de agente de moldeo de mesoporos/Si en la etapa (a) puede variar de 0,01 a 0,5, preferentemente de 0,041 a 0,3, más preferentemente de 0,08 a 0,18, en particular de 0,08 a 0,165.

En la etapa (b), la mezcla preparada en la etapa (a) puede someterse a condiciones hidrotermales suaves, es decir:

- a una temperatura de 90 a 200 °C, preferentemente de 100 a 180 °C, más preferentemente de 100 a 160 °C, y lo más preferentemente de 140 a 160 °C durante aproximadamente 5 a 30 horas, preferentemente de 10 a 25 horas, más preferentemente de 18 a 22 horas
- bajo presión autógena de 100 a 2000 kpa, preferentemente entre 100 y 1500 kpa.

Con respecto a la etapa (c), el tratamiento de la etapa (b) se detiene enfriando o apagando el sistema. Opcionalmente, también se puede realizar una neutralización poniendo en contacto el sistema como se obtiene en la etapa (b) con cualquier tipo de solución que contenga ácido. El ácido puede ser un ácido inorgánico u orgánico, por ejemplo, sulfúrico, fosfórico, cítrico, acético, maleico, pirúvico, levulínico, 2-cetogulónico, ceto-glucónico, tioglicólico, 4-acetilbutírico, 1,3-acetonodicarboxílico, 3- oxo propanoico, 4 oxo butanoico, 2,3 diformil succínico, 5 oxo pentanoico, 4 oxo pentanoico, glicólico, oxámico, ácido glioxílico, EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), ácido nitrilotriacético, ácido N-metilaminodiacético, ácido iminodiacético, ácido diglicólico, ácido málico, ácido glucónico, acetilacetona, ácido tartárico, ácido aconítico, ácido subérico, ácido tricarbálico, ácido malónico, ácido succínico y ácido glicólico, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido láctico o una mezcla de ellos, en particular, en condiciones industriales, en una gran cantidad de material. La etapa de neutralización también se puede realizar en presencia de agua. Esta neutralización se lleva a cabo ventajosamente a temperatura ambiente bajo agitación mecánica o magnética.

La solución que contiene ácido comprende al menos un ácido, por ejemplo, a una concentración que varía de 0,005

y 2 M.

La finalidad de la neutralización es detener el procedimiento y evitar la destrucción no deseada del material que puede ocasionar una gran pérdida de estructura cristalina de la zeolita, pérdida de microporosidad e inducir una disminución de la actividad intrínseca del material.

- 5 En la etapa (d), el material cristalino microporoso mesoporoso puede recuperarse por filtración opcionalmente seguido de un tratamiento de lavado.

10 En la etapa (d), el material cristalino microporoso mesoporoso se recupera preferentemente de acuerdo con el siguiente procedimiento: (d1) filtración, (d2) lavado opcional, en modo secuencial o continuo, del material cristalino microporoso mesoporoso para extraer el agente de moldeo de mesoporos al menos en parte, con una solución de lavado, (d3) secado y (d4) calcinación opcional.

La etapa de lavado se puede realizar con agua o una solución que contenga ácido nítrico, amoníaco o nitrato de amonio, o metanol puro o en mezcla con otro disolvente, una etapa de filtración que permita extraer una parte del (de los) agente(s) de moldeo del mesoporo y una etapa de lavado que permita extraer otra parte del (de los) agente(s) de moldeo del mesoporo.

- 15 La solución de lavado es preferentemente (i) agua desmineralizada o (ii) una solución acuosa que contiene ácido nítrico, amoníaco o nitrato de amonio, o (iii) metanol puro

La etapa de filtración se realiza preferentemente a una temperatura inferior a la LCST, lo que permite liberar al menos el 20 % de la mesoporosidad del material final, y preferentemente al menos el 25 % del material final.

- 20 La etapa de lavado adicional se realiza preferentemente con agua a una temperatura inferior a la LCST, en la que se libera más del 70 % de la mesoporosidad del material, preferentemente al menos el 75 %.

Más preferentemente, la etapa de lavado se realiza usando una solución acuosa que contiene un ácido, preferentemente ácido nítrico, que permite liberar hasta el 90 % de la mesoporosidad del material. La concentración del ácido varía de 0,001 a 0,2 M, preferentemente de 0,01 a 0,15 M, más preferentemente de 0,05 a 0,012M.

- 25 En la etapa (d), el material cristalino microporoso mesoporoso se puede recuperar por filtración y el filtrado se puede recuperar y reciclar como una solución acuosa básica en la etapa (a) en un procedimiento de mesoporización adicional después de ajustarse a un pH básico requerido para la síntesis, y opcionalmente, una vez que la concentración del agente de moldeo del mesoporo se ajusta al nivel requerido, repitiéndose dicho procesamiento de mesoporización al menos una vez más.

- 30 El procedimiento de acuerdo con la presente invención, cuando se aplica a silicatos o aluminosilicatos cristalinos microporosos, puede conducir a la síntesis de material cristalino microporoso mesoporoso que tiene las siguientes características:

- presencia de una fase mesoporosa vermicular homogénea en el material sólido;
- mesoporos que tienen una distribución de tamaño estrecha centrada preferentemente entre 3 y 50 nm, lo más preferentemente entre 20 y 50 nm, microporosidad y mesoporosidad íntimamente conectadas.

- 35 En otra realización específica, el material jerárquico micro y mesoporoso cristalino de la presente invención puede formularse en un catalizador por combinación con otros materiales que proporcionan una dureza adicional o actividad catalítica al producto catalítico acabado. Los materiales que pueden mezclarse con el material jerárquico pueden ser diversos materiales inertes o catalíticamente activos o diversos materiales aglutinantes. Estos materiales incluyen composiciones tales como caolín y/u otras arcillas, diversas formas de metales de tierras raras, fosfatos, 40 alúmina o sol de alúmina, titanía, zirconia, cuarzo, sílice o sol de sílice y mezclas de los mismos. El catalizador puede formularse en microgránulos, esferas, extruirse en otras formas pr conformadas en partículas secadas por pulverización. La cantidad de material jerárquico que está contenido en el producto catalítico final varía del 10 al 90 por ciento en peso del catalizador total, preferentemente del 20 al 80 por ciento en peso del catalizador total.

- 45 El catalizador contendrá una cantidad efectiva de una fase activa que comprende al menos un componente de hidrogenación/deshidrogenación seleccionado de entre el grupo de elementos VIB y los elementos no preciosos del grupo VIII de la tabla periódica, usados solos o en una mezcla, siendo dicho catalizador un catalizador en fase sulfuro.

- 50 Preferentemente, los elementos del grupo VIB de la tabla periódica se seleccionan de entre el grupo formado por tungsteno y molibdeno, usados solos o en una mezcla. De acuerdo con una realización preferente, el elemento de hidrogenación/deshidrogenación seleccionado de entre el grupo formado por los elementos del grupo VIB de la tabla periódica es molibdeno. De acuerdo con otra realización preferente, el elemento de hidrogenación/deshidrogenación seleccionado de entre el grupo formado por los elementos del grupo VIB de la tabla periódica es tungsteno.

Preferentemente, los elementos no preciosos del grupo VIII de la tabla periódica se seleccionan de entre el grupo formado por cobalto y níquel, usados solos o en una mezcla. De acuerdo con una realización preferente, el elemento

de hidrogenación/deshidrogenación seleccionado de entre el grupo formado por elementos no preciosos del grupo VIII es el cobalto. De acuerdo con otra realización preferente, el elemento de hidrogenación/deshidrogenación seleccionado del grupo formado por elementos no preciosos del grupo VIII es el níquel.

5 Preferentemente, dicho catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no precioso del grupo VIII, seleccionándose los elementos del grupo VIII no preciosos de entre el grupo formado por cobalto y níquel, usados solo o en una mezcla, y seleccionándose los elementos del grupo VIB de entre el grupo formado por tungsteno y molibdeno, usados solos o en una mezcla.

10 Ventajosamente, se usan las siguientes combinaciones de metales: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, níquel-tungsteno, cobalto-tungsteno, siendo las combinaciones preferentes: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, cobalto-tungsteno, níquel-tungsteno e incluso más ventajosamente níquel-molibdeno y níquel-tungsteno.

15 En el caso de que el catalizador comprenda al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no precioso del grupo VIII, el contenido de metal del grupo VIB, en equivalente de óxido, está ventajosamente entre 5 y 40 % en peso en relación con el peso total de dicho catalizador, preferentemente entre 10 y 35 % en peso y muy preferentemente entre 15 y 30 % en peso, y el contenido de metales no preciosos del grupo VIII, en equivalente de óxido, está ventajosamente entre 0,5 y 10 % en peso en relación con el peso total de dicho catalizador, preferentemente entre 1 y 8 % en peso y muy preferentemente entre 1,5 y 6 % en peso.

20 En otra realización, el catalizador contendrá una cantidad efectiva de al menos un metal del grupo VIII. Los metales del grupo VIII incluyen platino, paladio, rodio, osmio, iridio, rutenio, cobalto, níquel y hierro. Se prefieren los metales nobles (platino, paladio, rodio, osmio, iridio y rutenio). Lo más preferentemente, el metal del grupo VIII es platino o paladio.

La cantidad de metal del grupo VIII presente en el catalizador será generalmente una cantidad de al menos aproximadamente el 0,01 por ciento en peso a aproximadamente el 3,0 por ciento en peso (basado en el peso del tamiz molecular).

25 La fase de hidrogenación/deshidrogenación puede incorporarse en el catalizador por procedimientos conocidos en la técnica, tales como por intercambio iónico, impregnación o mediante una mezcla física e íntima con el tamiz molecular.

30 La estructura particular de los catalizadores producidos de acuerdo con la invención será útil para una diversidad de campos, y debe abordar determinadas limitaciones asociadas con las zeolitas convencionales. Puede beneficiar a todas las aplicaciones catalíticas que encuentren limitaciones difusionales, especialmente en aplicaciones que usan moléculas voluminosas. Entre otros, craqueo catalítico, craqueo catalítico fluidizado, hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrocraqueo, hidroisomerización, oligomerización, procedimientos de alquilación.

Leyenda de las figuras:

Figura 1: Imágenes MEB de la zeolita HY15 parental (izquierda) y de la zeolita recristalizada en presencia de CTAB HY15-TMAOH-20 (sólido A) (derecha)

35 Figura 2: Imágenes MET de la zeolita parental HY15

Figura 3: Imágenes MET de la zeolita recristalizada en presencia de CTAB HY15-TMAOH-20 (sólido A)

Figura 4: Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de la zeolita HY15 parental y de la zeolita HY15-TMAOH-20 recristalizada (sólido A)

40 Figura 5: Distribución del tamaño de poros (tomado de la ramificación de adsorción) de la zeolita HY15 parental y de la zeolita HY15-TMAOH-20 recristalizada (sólido A)

Figura 6: Isotermas de adsorción-desorción de Ar a -196 ° C de la zeolita HY15 parental y de la zeolita HY15-TMAOH-20 recristalizada (sólido A)

Figura 7: Difractogramas de rayos X de ángulo grande de la zeolita HY15 parental y de la zeolita HY15-TMAOH-20 recristalizada (sólido A)

45 Figura 8: Difractograma de rayos X de ángulo pequeño de la zeolita HY15 parental y de la zeolita HY15-TMAOH-20 recristalizada (sólido A)

Figura 9: Distribución del diámetro hidrodinámico (Dh) en función de la temperatura determinada por DDL para una solución de Jeff M600-Cl cuaternizado (1% en peso) a un pH de 12,3

50 Figura 10: Imágenes MET de la zeolita recristalizada en presencia de Jeffamine® Jeff M600-Cl cuaternizado (sólido B)



- Figura 11: Imágenes MEB de la zeolita recristalizada en presencia de Jeffamine® Jeff M600-CI cuaternizado (sólido B)
- Figura 12: Difractogramas de rayos X de zeolitas recristalizadas en presencia de Jeff M600-CI a 100 °C (sólido D), 120 °C (sólido C) y 150 °C (sólido B)
- 5 Figura 13: Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de zeolitas recristalizadas en presencia de Jeff M600-CI a 100 °C (sólido D), 120 °C (sólido C) y 150 °C (sólido B) (izquierda) y su correspondiente distribución de tamaño de poros (derecha)
- Figura 14: Difractogramas de rayos X de zeolitas recristalizadas en presencia de Jeff M600-CI cuaternizado a 120 °C con una relación molar de Jeffamine®/Si de 0,082 (sólido C) y 0,164 (sólido E)
- 10 Figura 15: Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de zeolitas recristalizadas en presencia de Jeff M600-CI cuaternizado a 120 °C con una relación molar de Jeffamine®/Si de 0,082 (sólido C) y 0,164 (sólido E) (izquierda) y su correspondiente distribución de tamaño de poros (derecha)
- Figura 16: Imágenes MET de la zeolita recristalizada usando una relación de Jeffamine®/Si de 0,164 (sólido E)
- 15 Figura 17: Difractogramas de rayos X de zeolitas recristalizadas en presencia de los diferentes Jeffamines® cuaternizados M600-CI (sólido B), M1000-CI (sólido F), M2005-CI (sólido G)
- Figura 18: Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de zeolitas recristalizadas en presencia de diferentes Jeffamines® cuaternizados M600-CI (sólido B), M1000-CI (sólido F), M2005-CI (sólido G) y su correspondiente distribución de tamaño de poros (derecha)
- 20 Figura 19: Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de zeolitas recristalizadas obtenidas mediante el reciclaje de Jeffamine® M600 cuaternizado (izquierda), y su correspondiente distribución de tamaño de poros (derecha)
- Fig.20: Difractogramas de rayos X de la zeolita HY15 parental, de la Y recristalizada usando M600 Jeffamine® (sólido I) y de la Y recristalizada usando M600 Jeffamine® cuaternizado (sólido B)
- 25 Fig.21: Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> de la zeolita HY15 parental, de la Y recristalizada usando M600 Jeffamine® (sólido I) y de la Y recristalizada usando M600 CI Jeffamine® cuaternizado (sólido B)
- Fig.22: Arriba: imágenes MET de la Y recristalizada usando M600 Jeffamine® (sólido I)  
Abajo: imágenes MET de la Y recristalizada usando M600 Jeffamine® cuaternizado (sólido B)
- Fig.23: Isotermas de fisiorción de N<sub>2</sub> de la zeolita Y recristalizada con CTAB antes (sólido J) y después (sólido A) de las calcinaciones
- 30 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin limitar su ámbito.

En estos ejemplos, se usan las siguientes abreviaturas:

CTAB	: bromuro de hexadeciltrimetilamonio
TAMOH	: hidróxido de tetrametilamonio
POE	: poli(óxido de etileno)
POP	: poli(óxido de propileno)
OE	: óxido de etileno
OP	: óxido de propileno
DDL	: dispersión dinámica de la luz
LCST	: temperatura de solución crítica inferior (°C)
MEB	: microscopía electrónica de barrido
MET	: microscopía electrónica de transmisión
S <sub>BET</sub>	: Área de superficie aparente (área de superficie específica)
V <sub>micro</sub>	: volumen de microporos (ml/g)
V <sub>meso</sub>	: volumen de mesoporos (ml/g)
S <sub>mic</sub>	: Área de superficie de microporos (m <sup>2</sup> /g)
S <sub>mes</sub>	: Área de superficie de mesoporos (m <sup>2</sup> /g)
V <sub>tot</sub>	: volumen total de poros(ml/g)
V <sub>meso grandes</sub>	: volumen de los mesoporos grandes (superior a 10 nm)
PPI	: pérdida por ignición (% en peso)

Zeolitas:

(a) Zeolita parental

HY15: una zeolita Y comercial en forma protonada que tiene la estructura de FAU y una relación Si/Al de 15 (CBV720 tratado posteriormente por desaluminación, Zeolyst)

5 Las principales características de la zeolita parental HY15 se recogen en la siguiente tabla

Sólidos	PPI <sup>a</sup> (% en peso)	Si/Al <sup>b</sup>	Adsorción de nitrógeno					
			V <sub>micro</sub> (ml/g)	V <sub>meso</sub> (ml/g)	V <sub>meso grandes</sub> (ml/g)	V <sub>tot</sub> (ml/g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>poros</sub> <sup>c</sup> (nm)
HY15	3	16,1	0,218	0,164	0,086	0,468	814	25

A destacar, la presencia de mesoporos desordenados ya presentes en los cristales de zeolita.

(b) Zeolita recristalizada

Sólido A: el sólido obtenido por la recristalización de HY15 usando CTAB como molde orgánico

10 Sólidos B a H: los sólidos obtenidos por la recristalización de HY15 usando un agente de moldeo de mesoporos de acuerdo con la presente invención.

Un grupo de polímeros, llamado Jeffamine®, son copolímeros estadísticos de POE y POP. Se proponen diferentes tipos de funcionalización (aminas mono, di, tri- primarias). Todos estos polímeros son polímeros baratos disponibles en el mercado.

15 El tamaño de la cadena de POE y POP puede variar, así como la proporción relativa de la relación POE/POP, lo que lleva a una gran diversidad de Jeffamines® disponibles en el mercado, variando su tamaño molecular de 140 a 5000 g/mol. La proporción relativa de unidades OE y OP en la cadena del polímero es de importancia clave, ya que determina el equilibrio hidrofílico/hidrofóbico, así como la LCST. Jeffamines® son copolímeros termosensibles.

Tabla 1: Características del Jeffamine® usado

	Referencia	Peso molecular aproximado (g/mol)	Relación molar OE/OP	Equilibrio hidrofílico(hidrofóbico)
	<b>Jeffamine® M600</b>	600	1/9	2
	<b>Jeffamine® M1000</b>	1000	19/3	17
	<b>Jeffamine® M2005</b>	2000	6/29	2,8

**Técnicas de caracterización:**

20 Los patrones de difracción de rayos X en polvo se midieron en un difractómetro Bruker D8 Advance (radiación CuK $\alpha$  media ponderada a  $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$ ) con una geometría Bragg-Brentano y equipados con un detector Bruker Lynx Eye. Los datos se registraron en el intervalo de 0,5-6° y 5-35° 2 $\theta$  con un tamaño de paso angular de 0,0197° y un tiempo de conteo de 0,1 s por paso.

25 Las observaciones MEB se realizaron usando un microscopio Hitachi S4800 con una resolución de 1 nm. Las muestras se cubrieron primero con platino.

Los experimentos de MET se realizaron usando un microscopio electrónico JEOL 1200 EX II operado a 100 kV con

una resolución de 0,5 nm. Las muestras se prepararon por dispersión en etanol y se depositaron en una rejilla de cobre recubierta de carbono. Las observaciones de cortes finos de 70 nm de espesor también se obtuvieron mediante ultramicrotomía de la muestra incrustada en una resina polimérica (LR White) y luego se depositaron en una rejilla de cobre.

- 5 Las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y Ar se midieron a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  en un instrumento Micromeritics TriStar 3000 y un instrumento ASAP 2020. Antes de cada medición, las muestras se desgasificaron al vacío a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  durante al menos 6 horas (para  $N_2$ ) y al menos 12 horas (para Ar).

- 10 Las áreas de superficie aparentes ( $S_{\text{BET}}$ ) se determinaron de acuerdo con el modelo BET de las ramificaciones de adsorción. Los volúmenes de micro y mesoporos ( $V_{\text{mic}}$ ,  $V_{\text{mes}}$ ) junto con las áreas de superficie de micro y mesoporos ( $S_{\text{mic}}$ ,  $S_{\text{mes}}$ ) para nitrógeno y argón se calcularon usando el procedimiento de  $\alpha_s$ -plot, con el sílice no poroso Aerosil 200 como adsorbente de referencia. Los volúmenes de poros totales ( $V_{\text{tot}}$ ) se evaluaron a partir de la cantidad adsorbida a una presión relativa de aproximadamente 0,99 usando la densidad de nitrógeno líquido (o argón) a 77 K.

- 15 Las mediciones de dispersión dinámica de luz (DDL) se realizaron con un aparato Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments equipado con un láser de helio-neón de 4 mW a 632,8 nm y un detector de retrodispersión ubicado a  $173^\circ$  del haz incidente. La temperatura se puede ajustar de 5 a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  con precisión ( $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ ) usando celdas termoeléctricas Peltier. Las muestras se filtraron a través de un filtro de jeringa de nailon de  $0,2\text{ }\mu\text{m}$ , directamente en la celda de medición de cuarzo (1 cm) previamente secada. La celda se cierra con un tapón de teflón y se estabiliza a la temperatura deseada durante 2 minutos. El dispositivo optimiza automáticamente los parámetros tales como el número de acumulaciones o la medición de profundidad en el vaso. Esta técnica permite determinar el tamaño de los objetos en solución en función de su movimiento browniano mediante el estudio de la distribución de un haz incidente monocromático coherente (láser). Estos objetos pueden ser nanopartículas o polímeros en solución, unidos o no en forma de micelas o agregados.

### Ejemplo 1: Preparación de Jeffamine® M600 cuaternizado con cloruro

- 25 (a) Preparación de Jeffamine® cuaternizado con yoduro

La cuaternización de la amina primaria del Jeffamine® se realizó haciendo reaccionar un exceso de yodometano  $\text{CH}_3\text{I}$  de acuerdo con el protocolo de síntesis de Cope y col. [A.C.Cope, JACS, 1960, 82, 4651-4655].

- 30 En un vaso de 500 ml equipado con un refrigerador, se disuelven 41,5 g (0,07 moles) de Jeffamine® M600 en 300 ml de metanol en presencia de 34 g (0,4 moles) de bicarbonato de sodio. Se añaden 30 g (0,21 moles) de yodometano  $\text{CH}_3\text{I}$  bajo agitación antes de calentar a reflujo durante 72 horas lejos de la luz. Después de 24 horas, se añaden 30 g (0,21 mol) de yodo metano  $\text{CH}_3\text{I}$  adicional al medio de reacción. Después de completar el enfriamiento, las trazas de agua se eliminan mediante la adición de sulfato de magnesio anhidro y la solución se filtra para eliminar las sales precipitadas. El filtrado se evapora a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  al vacío para obtener un líquido amarillo ambarino viscoso, que contiene sales precipitadas. Se añade una pequeña cantidad de cloroformo para disolver el polímero y las sales insolubles se eliminan por filtración en frío. Luego se evapora el disolvente para recuperar el Jeffamine® M600 cuaternizado con yoduro.

El rendimiento de la cuaternización es del 95 % para el Jeffamine® M600 cuaternizado con yoduro.

- (b) Preparación de Jeffamine® cuaternizado con cloruro

- 40 Se disolvieron 20 g (0,026 moles) de Jeffamine® cuaternizado con yoduro de la etapa (a) en 200 ml de agua. Primero se lavaron con agua 20 ml de resina Amberlyst IRA400 (1,4 meq/ml) en forma de cloruro antes de añadir la solución de Jeffamine® cuaternizado con yoduro. El medio de reacción se calienta entonces hasta  $50\text{ }^\circ\text{C}$  bajo agitación durante 24 horas. Después de enfriar, la suspensión se filtra y el filtrado se procesa posteriormente con un caudal de 2 ml/min en una columna cargada con 20 ml de resina Amberlyst IRA400 previamente lavada. La solución recuperada se evapora a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  al vacío para eliminar el agua. El Jeffamine® cuaternizado con cloruro restante se disuelve luego en etanol absoluto para eliminar cualquier traza de agua por evaporación azeotrópica al vacío. El Jeffamine® cuaternizado con cloruro obtenido es un sólido blanco ceroso.

- (c) Comportamiento micelar de Jeffamine® cuaternizado con cloruro en medio básico

- 50 La cadena polimérica de Jeffamine® es termosensible. A baja temperatura, el Jeffamine® M600 cuaternizado es soluble en forma de unímero ( $\sim 1\text{ nm}$ ) en solución. A partir de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , la hidrofobicidad de la cadena polimérica es lo suficientemente alta como para generar un comportamiento de tensioactivo de modo que los unímeros se unan para formar pequeños objetos. Con el aumento de la temperatura, la cadena se vuelve cada vez más hidrófoba y las micelas se convierten en agregados de alrededor de 50 nm desde  $50\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $530\text{ nm}$  a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , según lo determinado por DDL. No se observa precipitación ya que las micelas se estabilizan por su corona cargada positiva. La formación de micelas es reversible ya que al disminuir la temperatura por debajo de los  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , los unímeros Jeffamine® se disocian completamente en solución.

Para el Jeffamine® M600 cuaternizado, las micelas se forman a partir de 75 °C y el tamaño de las micelas crece desde 75 °C hasta 90 °C.

**Ejemplo 2 (comparativo): Preparación del sólido A por recristalización de zeolita HY15 usando CTAB como molde orgánico**

- 5 La recristalización de la muestra parental de zeolita HY15 se realizó de acuerdo con el protocolo de síntesis descrito por Ying. y col. [J.Y.Ying, documento US2007244347]: 1,67 g de la zeolita HY15 se mezclan a temperatura ambiente con 50 ml de una solución de TMAOH 0,09M bajo agitación vigorosa en un autoclave de 120 ml. A continuación se añaden 0,83 g de CTAB a la suspensión mantenida bajo agitación durante 20 minutos. La mezcla tiene una relación molar de CTAB/Si de 0,082. El autoclave se cierra luego herméticamente y el medio de reacción se somete a condiciones hidrotermales estáticas a 150 °C bajo presión autógena durante 20 horas. Después de enfriar rápidamente el autoclave en un baño de agua, el sólido se recupera por filtración y se lava con agua desmineralizada hasta que se alcanza un pH neutro. El sólido se seca luego durante una noche en un horno a 80 °C. La porosidad sólida total se recupera por calcinación completa de las especies orgánicas contenidas (CTAB y TMAOH) en un horno tubular a 550 °C (1 °C/min) durante 8 horas bajo aire (200 ml/h).
- 10
- 15 Las características del sólido A de la zeolita parental obtenido se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Características de la zeolita parental HY15 y la zeolita recristalizada en presencia de CTAB (sólido A)

Muestras	PPI <sup>a</sup> (%)	Tamaño cristalino <sup>b</sup> (nm)	Si/Al <sup>c</sup>	Adsorción de nitrógeno				
				V <sub>micro</sub>	V <sub>meso</sub> <sup>d</sup>	V <sub>meso grandes</sub>	V <sub>tot</sub>	S <sub>BET</sub>
HY15	3	57	16,1	0,218	0,164	0,086	0,468	814
Sólido A	34	53	15,0	0,094	0,529	0,014	0,636	818

<sup>a</sup> determinada por ATG entre 150 y 900 °C;  
<sup>b</sup> determinado por DRX;  
<sup>c</sup> determinada por DEX;  
<sup>d</sup> entre 2 y 10 nm.

- La recristalización de zeolita HY15 en presencia del CTAB es eficiente para generar mesoporosidad dentro de la zeolita, al tiempo que conserva la forma inicial del cristal. Los materiales recristalizados poseen una estructura jerárquica con una cristalinidad de zeolita de largo alcance y un alto orden mesoscópico de los mesoporos ubicados en los mismos cristales (Figura 1 y Figura 3). Se obtuvo un sistema de poros interconectados bimodales con distribuciones de tamaño estrecho de microporos (0,74 nm-7,4 Å) y mesoporos (4,3 nm-43 Å) (Figuras 4 y 5).
- 20

**Ejemplo 3: Preparación del sólido B por recristalización de zeolita HY15 usando Jeffamine® M600 cuaternizado con cloruro como molde orgánico**

(a) Preparación de la mezcla de reacción

- 25 Se disuelven 0,462 g (0,682 mmol) de Jeffamine® M600 cuaternizado con cloruro con agitación a temperatura ambiente en 15 ml de solución de TMAOH 0,09 M durante 10 minutos en un autoclave de 20 ml.

Luego se añaden 0,5 g de HY15 a la solución bajo agitación durante 20 minutos. La cantidad de Jeffamine® M600 cuaternizado se ha determinado manteniendo una relación N<sup>+</sup>/Si de 0,082.

(b) Preparación del sólido B

- 30 El autoclave se cierra luego herméticamente y el medio de reacción se somete a condiciones hidrotermales estáticas a 150 °C bajo presión autógena durante 20 horas. Después de enfriar rápidamente el autoclave en un baño de agua, el sólido se recupera por filtración y se lava con agua desmineralizada hasta que se alcanza un pH neutro. El sólido se seca luego durante una noche en un horno a 80 °C. La porosidad sólida se recupera por lavado o calcinación de la materia orgánica contenida en un horno tubular a 550 °C (1 °C/min) durante 8 horas bajo aire (200 ml/h).

35 (c) Caracterización del sólido B

Las características del sólido B se presentan en la Tabla 3.

- En la Figura 12, DRX de ángulos grandes muestra claramente que la estructura zeolítica Y se conserva; usando la DRX de ángulos pequeños, la presencia de un reborde a alrededor de 1° 2θ indica que el sólido recristalizado está mesoestructurado. Dicha mesoestructura se confirma en las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> (Figura 13) que muestran una fuerte adsorción a una presión relativa comprendida entre 0,5 y 0,7. Los mesoporos correspondientes tienen una distribución estrecha centrada alrededor de 5,9 nm, que representa un volumen de 0,274 ml/g, correspondiente a un aumento del 67 % del volumen del mesoporo en comparación con la zeolita HY15 parental. Estos resultados se confirman mediante imágenes MET que muestran la formación de una fase mesoporosa vermicular homogénea en el sólido (Figura 10). La microporosidad y la mesoporosidad están íntimamente conectadas, lo que sugiere una
- 40

excelente interconectividad entre los dos sistemas de poros y aporta la prueba de la verdadera porosidad jerárquica de los cristales de zeolita recristalizados. Las imágenes MEB (Figura 11) muestran que la forma y el tamaño cristalinos típicos de la zeolita Y precursora se mantienen después del tratamiento de recristalización, confirmando así también el carácter pseudomórfico de la recristalización.

5

**Ejemplo 4: Preparación del sólido C por recristalización de zeolita Y usando Jeffamine® M600 cuaternizado con cloruro como molde orgánico**

(a) Preparación de la mezcla de reacción

El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo 3 (a).

5 (b) Preparación del sólido C

El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo 3 (b), excepto que la mezcla de reacción se sometió a 120 °C en lugar de 150 °C.

(c) Caracterización del sólido C

Las características del sólido C se presentan en la Tabla 3.

10 En cuanto al sólido B, se pueden sacar las mismas conclusiones: la conservación de la estructura de la zeolita Y parental; la formación de una fase mesoporosa vermicular homogénea en el sólido; los mesoporos tienen una distribución estrecha centrada alrededor de 5,5 nm; la microporosidad y la mesoporosidad están íntimamente conectadas, lo que sugiere una excelente interconectividad entre los dos sistemas de poros y aporta la prueba de la verdadera porosidad jerárquica de los cristales de zeolita recristalizados.

15 **Ejemplo 5: Preparación del sólido D por recristalización de zeolita HY15 usando Jeffamine® M600 cuaternizado con cloruro como molde orgánico**

(a) Preparación de la mezcla de reacción

El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo 3 (a).

(b) Preparación del sólido D

20 El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo 3 (b), excepto que la mezcla de reacción se sometió a 100 °C en lugar de 150 °C.

(c) Caracterización del sólido D

Las características del sólido D se presentan en la Tabla 3.

25 En cuanto al sólido B y C, se pueden sacar las mismas conclusiones: la conservación de la estructura de la zeolita Y parental; la formación de una fase mesoporosa vermicular homogénea en el sólido; los mesoporos tienen una distribución estrecha centrada alrededor de 5,5 nm; la microporosidad y la mesoporosidad están íntimamente conectadas, lo que sugiere una excelente interconectividad entre los dos sistemas de poros y aporta la prueba de la verdadera porosidad jerárquica de los cristales de zeolita recristalizados.

30 **Ejemplo 6: Preparación del sólido E por recristalización de zeolita Y usando Jeffamine® M600 cuaternizado con cloruro como molde orgánico**

(a) Preparación de la mezcla de reacción

35 Se disuelven 0,924 g (1,36 mmol) de Jeffamine® M600 cuaternizado con cloruro con agitación a temperatura ambiente en 15 ml de solución de TMAOH 0,09 M durante 10 minutos en un autoclave de 20 ml. Luego se añaden 0,5 g de HY15 a la solución bajo agitación durante 20 minutos. La cantidad de Jeffamine® M600 cuaternizado se ha determinado manteniendo una relación N<sup>+</sup>/Si de 0,164.

(b) Preparación del sólido E

El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo 4 (b).

(c) Caracterización del sólido E

Las características del sólido E se presentan en la Tabla 3.

40 En cuanto al sólido B, C y D, se pueden sacar las mismas conclusiones: la conservación de la estructura de la zeolita Y parental; la formación de una fase mesoporosa vermicular homogénea en el sólido; la conservación de la estructura zeolítica Y; los mesoporos tienen una distribución estrecha centrada alrededor de 5,5 nm; la microporosidad y la mesoporosidad están íntimamente conectadas, lo que sugiere una excelente interconectividad entre los dos sistemas de poros y aporta la prueba de la verdadera porosidad jerárquica de los cristales de zeolita recristalizados.

45

**Ejemplo 7: Preparación del sólido F por recristalización de zeolita HY15 usando Jeffamine® M1000 cuaternizado con cloruro como molde orgánico**(a) Preparación de la mezcla de reacción

5 Se disuelven 0,74 g (0,682 mmol) de Jeffamine® M1000 cuaternizado con cloruro con agitación a temperatura ambiente en 15 ml de solución de TMAOH 0,09 M durante 10 minutos en un autoclave de 20 ml. Luego se añaden 0,5 g de HY15 a la solución bajo agitación durante 20 minutos. La cantidad de Jeffamine® M1000 cuaternizado se ha determinado manteniendo una relación N<sup>+</sup>/Si de 0,082.

(b) Preparación del sólido F

10 El autoclave se cierra luego herméticamente y el medio de reacción se somete a condiciones hidrotermales estáticas a 150 °C bajo presión autógena durante 20 horas. Después de enfriar rápidamente el autoclave en un baño de agua, el sólido se recupera por filtración y se lava con agua desmineralizada hasta que se alcanza un pH neutro. El sólido se seca luego durante una noche en un horno a 80 °C. La porosidad sólida se recupera por lavado o calcinación de la materia orgánica contenida en un horno tubular a 550 °C (1 °C/min) durante 8 horas bajo aire (200 ml/h).

(c) Caracterización del sólido F

15 Las características del sólido F se presentan en la Tabla 3. El uso del Jeffamine® M1000 cuaternizado con cloruro no permite crear una mesoestructura en la zeolita HY15: las isotermas N2 del sólido F presentan la misma tendencia que la del HY15 parental, lo que indica una distribución de tamaño de poros similar. El Jeffamine® M1000 que tiene un alto equilibrio hidrofílico/hidrofóbico, no ajustándose su LCST correspondiente a las condiciones de recristalización usadas.

**Ejemplo 8: Preparación del sólido G por recristalización de zeolita HY15 usando Jeffamine® M2005 cuaternizado como molde orgánico**(a) Preparación de la mezcla de reacción

25 Se disuelven 1,42 g (0,682 mmol) de Jeffamine® M2005 cuaternizado con cloruro con agitación a temperatura ambiente en 15 ml de solución de TMAOH 0,09 M durante 10 minutos en un autoclave de 20 ml. Luego se añaden 0,5 g de HY15 a la solución bajo agitación durante 20 minutos. La cantidad de Jeffamine® M2005 cuaternizado se ha determinado manteniendo una relación N<sup>+</sup>/Si de 0,082.

(b) Preparación del sólido G

El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo 5 (b).

(c) Caracterización del sólido G

30 Las características del sólido G se presentan en la Tabla 3.

35 En este caso nuevamente, se confirma la formación de una verdadera porosidad jerárquica de los cristales de zeolita recristalizados que tienen las siguientes características: la conservación de la estructura de la zeolita Y parental; la formación de una fase mesoporosa vermicular homogénea en el sólido; la distribución de los mesoporos es esta vez mayor que para el sólido B con dos contribuciones principales centradas, respectivamente, alrededor de 8 y 15 nm; la microporosidad y la mesoporosidad están íntimamente conectadas. También es la prueba de que, incluso usando agentes estructurantes reciclables, es posible ajustar el tamaño de los mesoporos de la mesoestructura mediante una elección precisa del agente estructurante.

**Ejemplo 9: Preparación de los sólidos H a Hviii por recristalización de zeolita HY15 usando Jeffamine® M600 cuaternizado con cloruro y diferentes condiciones de extracción**(a) Preparación de la mezcla de reacción

40 Se disuelven 0,924 g (1,36 mmol) de Jeffamine® M600 cuaternizado con cloruro con agitación a temperatura ambiente en 15 ml de solución de TMAOH 0,09 M durante 10 minutos en un autoclave de 20 ml. Luego se añaden 0,5 g de HY15 a la solución bajo agitación durante 20 minutos. La cantidad de Jeffamine® M600 cuaternizado con cloruro se ha determinado manteniendo una relación N<sup>+</sup>/Si de 0,164.

(b) Preparación de los sólidos H a Hviii

45 El autoclave se cierra luego herméticamente y el medio de reacción se somete a condiciones hidrotermales estáticas a 120 °C bajo presión autógena durante 20 horas. Después de enfriar rápidamente el autoclave en un baño de agua, se han investigado diferentes vías:

50 **Sólido H:** el sólido se recupera por filtración y se lava con agua desmineralizada hasta que se alcanza un pH neutro. El sólido se seca luego durante una noche en un horno a 80 °C. La porosidad sólida

se recupera por calcinación de la materia orgánica contenida en un horno tubular a 550 °C (1 °C/min) durante 8 horas bajo aire (200 ml/h).

- Sólido Hi:** el sólido se recupera por filtración a 25 °C sin lavado. El sólido se seca luego durante una noche en un horno a 80 °C y sus características se presentan en la Tabla 4.
- 5 **Sólido Hii a Hiv:** los sólidos se recuperan por filtración a 25 °C seguido de una etapa de lavado realizada respectivamente a 0 °C, 27 °C y 40 °C. La etapa de lavado se realiza introduciendo 100 mg de sólido en 15 ml de agua desmineralizada en un lote con agitación durante 24 horas, respectivamente, a 0 °C, 27 °C y 40 °C. Los sólidos recuperados se secan luego durante una noche en un horno a 80 °C y sus características se presentan en la Tabla 4.
- 10 **Sólido Hv a Hvii:** los sólidos se recuperan por filtración a 25 °C seguido de una etapa de lavado realizada a 27 °C. La etapa de lavado se realiza introduciendo en un lote con agitación durante 24 horas 100 mg de sólido en 15 ml de soluciones que contienen respectivamente 0,1 M de HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico), NH<sub>4</sub>OH (hidróxido de amonio), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (nitrato de amonio). Los sólidos recuperados se secan luego durante una noche en un horno a 80 °C y sus características se presentan en la Tabla 4.
- 15 **Sólido Hviii:** los sólidos se recuperan por filtración a 25 °C seguido de una etapa de lavado realizada a 27 °C. La etapa de lavado se realiza introduciendo en un lote con agitación durante 24 horas 100 mg de sólido en 15 ml de metanol puro. Los sólidos recuperados se secan luego durante una noche en un horno a 80 °C y sus características se presentan en la Tabla 4.

20 Tabla 3: Características de la zeolita parental HY15 y la Y recristalizada usando Jeffamines® cuaternizados con cloruro en diferentes condiciones de síntesis

Sólidos	PPI <sup>a</sup> (% en peso)	Si/Al <sup>b</sup>	Adsorción de nitrógeno					
			V <sub>micro</sub> (ml/g)	V <sub>meso</sub> (ml/g)	V <sub>meso grandes</sub> (ml/g)	V <sub>tot</sub> (ml/g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>poros</sub> <sup>c</sup> (nm)
HY15	3	16,1	0,218	0,164	0,086	0,468	814	25
B	16	16,1	0,114	0,274	0,084	0,472	486	5,9
C	18	16,2	0,159	0,285	0,076	0,52	645	5,5
D	19	21,2	0,191	0,252	0,079	0,522	723	5,3
E	19	16,7	0,163	0,301	0,038	0,502	656	5,3
F	15		0,098	0,058	0,104	0,260	303	10
G	34		0,094	0,146	0,222	0,462	378	8-15

<sup>a</sup>: determinada por ATG entre 150 y 900 °C  
<sup>b</sup>: determinada por DEX  
<sup>c</sup>: diámetro de los poros principales



Tabla 4: Características de zeolita recristalizada en presencia de Jeffamine® M600 cuaternizado tratado con diferentes soluciones para eliminar el agente estructurante orgánico

Sólidos	Tratamiento		PP1 <sup>b</sup> (%)	Proporción en peso <sup>c</sup> (%)		Adsorción de nitrógeno					
	Condiciones	T (°C)		Carbono	Nitrógeno	V <sub>micro</sub> (ml/g)	V <sub>meso<sup>e</sup></sub> (ml/g)	V <sub>meso grandes</sub> (ml/g)	V <sub>total</sub> (ml/g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>poros</sub> (nm)
H	Calcinación	550	4	0	0	0,163	0,301	0,038	0,502	656	5,3
Hi	Filtración <sup>a</sup>	25	29	16,1	1,6	0	0,056	0,018	0,074	44	4,5
Hii	Agua	0	21	11	1,2	0	0,173	0,031	0,204	122	4,9
Hiii	Agua	27	20	10,7	1,2	0	0,183	0,034	0,217	128	5,2
Hiv	Agua	40	21	11,4	1,1	0	0,179	0,036	0,215	125	5,2
Hv	HNO <sub>3</sub> 0,1 M	27	17	9,2	0,8	0,021	0,233	0,031	0,285	225	5,3
Hvi	NH <sub>4</sub> OH 0,1 M	27	19	10,3	1,1	0	0,186	0,050	0,237	134	5,4
Hvii	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,1 M	27	19	9,8	1,2	0	0,189	0,036	0,225	138	5,3
Hviii	CH <sub>3</sub> OH	27	22	13,3	1,1	0,009	0,202	0,027	0,228	148	5,3

<sup>a</sup> filtración sin lavado; <sup>b</sup> determinada por ATG entre 150 and 900 °C; <sup>c</sup> determinada por análisis elemental; <sup>d</sup> determinada por DEX; <sup>e</sup> mesoporos < 10 nm;

Después de la recristalización de la zeolita, durante el enfriamiento de la solución, las micelas de Jeffamine® M600 cuaternizado con cloruro se desmontan dentro de los mesoporos del material.

Una sola filtración a temperatura ambiente sin lavado (sólido Hi) permite extraer el 30 % del agente estructurante presente en la zeolita recristalizada.

5 Un lavado con agua a temperatura ambiente permite extraer un 30 % más de agente estructurante (sólido Hii), lo que lleva al 60 % de la cantidad total de M600 Jeffamine® cuaternizado extraído del material. El 73 % del volumen de mesoporos se recupera luego en condiciones suaves sin calcinar el material. La temperatura del agua usada durante el lavado no parece tener un fuerte impacto en la cantidad de material orgánico extraído (Tabla 5).

10 El uso de una solución ácida (sólido Hv) mejora además la extracción al intercambiar los cationes TMA<sup>+</sup> con H<sup>+</sup>: en un 90 % del volumen de mesoporos en un 15 % del volumen de microporos se vuelve accesible.

Los resultados obtenidos con metanol como disolvente de lavado (sólido Hviii) son mejores que los obtenidos con la solución que contiene NH<sub>4</sub>OH (sólido Hvi) o NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (sólido Hvii), pero no son tan buenos como con la solución de HNO<sub>3</sub> (sólido Hv).

15 Los resultados obtenidos en este caso muestran claramente la viabilidad de la extracción de los agentes estructurantes de la porosidad de las zeolitas mesoporizadas.

Tabla 5: Volúmenes accesibles (recalculados por gramo de aluminosilicato) de los diferentes sólidos expresados en % frente al material de referencia (sólido H)

Sólidos	Volumen accesible (%)			
	V <sub>micro</sub>	V <sub>meso</sub>	V <sub>meso grandes</sub>	V <sub>tot</sub>
H: calcinado	100	100	100	100
Hi: filtrado a 25 °C	0	25	64	20
Hii: agua 0 °C	0	70	99	49
Hiii: agua 27 °C	0	73	107	52
Hiv: agua 40 °C	0	72	115	52
Hv: HNO <sub>3</sub> 0,1 M	15	90	94	66
Hvi: NH <sub>4</sub> OH 0,1 M	0	73	156	56
Hvii: NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,1 M	0	74	112	53
Hviii: CH <sub>3</sub> OH	7	83	87	56

**Ejemplo 10: Reciclaje de Jeffamine® cuaternizado en otras síntesis de la recristalización de acuerdo con la invención - (recrist. 1 /recrist. 2/recrist. 3/recrist. 4)**

20 Se usó el mismo protocolo de recristalización que para el sólido H (Ejemplo 9).

Después de enfriar en un baño de hielo, la suspensión se filtra a temperatura ambiente y el sólido se enjuaga con 3 ml de agua desmineralizada. El sólido se seca a 80 °C (recrist.1).

25 El filtrado se recupera y, antes de reutilizarse en otras experiencias de recristalización, el pH del filtrado se ajusta a 13, lo que corresponde al pH de la solución de recristalización inicial antes del tratamiento hidrotermal añadiendo gotas de TMAOH (solución al 25 %). Luego se añade la zeolita HY15 parental y se agita el sistema durante 20 minutos, seguido por un tratamiento hidrotermal a 120 °C. Después de enfriar y filtrar a temperatura ambiente, se recupera el segundo sólido (recrist.2). El protocolo de reciclaje/recristalización se repite dos veces más con la misma solución de Jeffamine® M600 cuaternizado. Se obtienen dos muestras adicionales de zeolita recristalizada (recrist.3/recrist.4).

30 Los rendimientos de recristalización son altos, comprendidos entre 92 y 94 %.

Las características de las zeolitas recristalizadas se recogen en la Tabla 6 y la Figura 19. Estos resultados muestran claramente que el reciclaje de la solución que contiene el Jeffamine-Cl cuaternizado es posible sin ninguna purificación intermedia. De acuerdo con la presente invención, se demuestra que el uso de agentes estructurantes recuperables y reciclados en condiciones suaves conduce a la síntesis de materiales de zeolita jerárquicos que tienen las siguientes características:

- la conservación de la estructura de la zeolita Y parental;
- la formación de una fase mesoporosa vermicular homogénea en el sólido;
- los mesoporos tienen una distribución estrecha centrada alrededor de 5,5 nm;
- la microporosidad y la mesoporosidad están íntimamente conectadas.

Tabla 6: Características de la zeolita recristalizada obtenida mediante el reciclaje de la solución de Jeffamine® M600 cuaternizado

Sólido	PPI <sup>a</sup> (%)	Proporción en peso <sup>b</sup> (%)		Si/Al <sup>c</sup>	Adsorción de nitrógeno					
		Jeff M600-Cl	TMAOH		V <sub>micro</sub>	V <sub>meso<sup>d</sup></sub>	V <sub>meso grandes</sub>	V <sub>tot</sub>	S <sub>BET</sub>	D <sub>poros</sub>
<b>HY15</b>	3	0	0	16,1	0,218	0,164	0,086	0,468	814	25
<b>Recrist. 1</b>	25	18,4	5,6	16,2	0,171	0,259	0,056	0,486	658	5,3
<b>Recrist. 2</b>	20	10,5	7,2	18,4	0,147	0,261	0,051	0,459	590	5,4
<b>Recrist. 3</b>	19	7,4	8,6	17,0	0,120	0,245	0,056	0,421	504	5,7
<b>Recrist. 4</b>	19	6,4	9,1	17,4	0,107	0,229	0,051	0,387	455	5,8

<sup>a</sup> determinada por ATG entre 150 y 900 °C;  
<sup>b</sup> determinada por análisis elemental;  
<sup>c</sup> determinada por DEX;  
<sup>d</sup> mesoporos < 10 nm

**Ejemplo 11: Preparación del sólido I por recristalización de zeolita HY15 usando Jeffamine M600 no cuaternizado como molde orgánico- comparativo**

5 (a) Preparación de la mezcla de reacción

Se disuelven 0,421 g (0,682 mmol) de Jeffamine M600 con agitación a temperatura ambiente en 15 ml de solución de TMAOH 0,09 M durante 10 minutos en un autoclave de 20 ml.

Luego se añaden 0,5 g de HY15 a la solución bajo agitación durante 20 minutos. La cantidad de Jeffamine M600 se ha determinado manteniendo una relación NH<sub>2</sub>/Si de 0,082.

10 (c) Preparación del sólido I

El autoclave se cierra luego herméticamente y el medio de reacción se somete a condiciones hidrotermales estáticas a 150 °C bajo presión autógena durante 20 horas. Después de enfriar rápidamente el autoclave en un baño de agua, el sólido se recupera por filtración y se lava con agua desmineralizada hasta que se alcanza un pH neutro. El sólido se seca luego durante una noche en un horno a 80 °C. La porosidad sólida se recupera por lavado o calcinación de la materia orgánica contenida en un horno tubular a 550 °C (1 °C/min) durante 8 horas bajo aire (200 ml/h).

15 (d) Caracterización del sólido I

Las características del sólido I se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7: Características de la zeolita HY15 parental, la Y recristalizada usando M600 Jeffamine (sólido I) y la Y recristalizada usando M600 Jeffamine cuaternizado (sólido B)

Muestra	PPI (%)	Si/Al <sup>b</sup>	Adsorción de N <sub>2</sub>						
			V <sub>micro</sub>	V <sub>meso</sub>	V <sub>meso grandes</sub>	V <sub>tot</sub>	S <sub>BET</sub>	D <sub>poros</sub> <sup>c</sup>	
HY15 (parental)	3	16,1	0,218	0,164	0,086	0,468	814	25	
HY15-JeffM600 (sólido I)	13	16,1	0,084	0,114	0,118	0,316	331	7,4	
HY15-JeffM600-Cl (ej 3 - sólido B)	16	16,1	0,114	0,274	0,084	0,472	486	5,9	

<sup>a</sup>: determinada por ATG entre 150 y 900 °C

<sup>b</sup>: determinada por DEX

<sup>c</sup>: diámetro de los poros principales

20 En el sólido I, la DRX de ángulos grandes muestra claramente una fuerte disminución de la cristalinidad en comparación con la zeolita HY15 parental y en comparación con el sólido B, mientras que está presente un gran pico entre 15 a 30° 2θ asignado a una fase aluminosilica amorfa (Figura 20- izquierda).

25 Usando DRX de ángulos pequeños (Figura 20- derecha) el espectro DRX del sólido I es similar al de la zeolita HY15 parental, lo que indica que no se ha formado una mesoestructura organizada, lo que también se confirma en las imágenes MET (Figura 22). Esos resultados son consecuentes con las propiedades texturales del sólido I medido por las isotermas de la adsorción y desorción de N<sub>2</sub> (Figura 21 y tabla 7): más de la mitad del volumen de microporos se ha perdido (-62 %) con la presencia de grandes mesoporos (> 10nm); La distribución del tamaño de los poros en el sólido I es grande de 3 a 40 nm y se centra en alrededor de 7,4 nm.

30 Todos estos resultados indican que no es posible una mesoporización controlada con Jeffamine M600 no cuaternizado en las condiciones de síntesis consideradas (medio alcalino alto). Una gran parte de la estructura de zeolita se destruye, junto con la formación de grandes mesoporos y macroporos en el material.

**Ejemplo 12: Preparación del sólido J por recristalización de zeolita HY15 en presencia de CTAB recuperado después de la filtración y no calcinado - comparativo.**

1,67 g de la zeolita HY15 se mezclan a temperatura ambiente con 50 ml de una solución de TMAOH 0,09M bajo agitación vigorosa en un autoclave de 120 ml.

- 5 A continuación se añaden 0,83 g de CTAB a la suspensión mantenida bajo agitación durante 20 minutos. La mezcla tiene una relación molar de CTAB/Si de 0,082.

10 El autoclave se cierra luego herméticamente y el medio de reacción se somete a condiciones hidrotermales estáticas a 150 °C bajo presión autógena durante 20 horas. Después de enfriar rápidamente el autoclave en un baño de agua, el sólido se recupera por filtración a 25 °C y se lava con agua desmineralizada hasta que se alcanza un pH neutro. El sólido se seca luego durante una noche en un horno a 80 °C (sólido J).

Calcinando el sólido J en un horno tubular a 550 °C (1 °C/min) durante 8 horas bajo aire (200 ml/h), el sólido A se recupera.

15 CTAB es un tensioactivo que conserva sus propiedades anfífilas, independientemente de las condiciones de temperatura o pH. Las mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub> (Figura 23) muestran claramente que el CTAB permanece atrapado en los mesoporos y no puede eliminarse mediante una disminución de la temperatura seguida de filtración. Es necesario una etapa de calcinación para recuperar la porosidad total del material (sólido A).

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de material cristalino microporoso mesoporoso que implica al menos un agente de moldeo de mesoporos de acuerdo con las reivindicaciones 14 o 15, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
- 5 (a) preparar una solución acuosa básica que contenga un material parenteral, siendo preferentemente un aluminosilicato cristalino microporoso, elegido de entre (i) un material cristalino microporoso y/o semillas del mismo, (ii) precursores de materiales de (i), o (iii) una combinación de materiales de (i) y (ii); y dicho al menos un agente de moldeo de mesoporos, siendo dicho agente de moldeo de mesoporos soluble en forma de unímeros en dicha solución, capaz de generar una micelización con aumento de temperatura, de modo que los unímeros se unen para formar agregados micelares, siendo la micelización reversible cuando disminuye la temperatura;
- 10 (b) someter el medio de síntesis de la etapa (a) a condiciones hidrotermales suaves, produciéndose la micelización de dicho(s) agente(s) de moldeo en solución a una temperatura más baja que la temperatura del tratamiento hidrotermal;
- 15 (c) detener el tratamiento de la etapa (b) enfriando el sistema tal como se obtiene en (b) para disociar los agregados micelares de dicho(s) agente(s) de moldeo de mesoporos y opcionalmente neutralizar el sistema con una solución que contenga ácido;
- (d) recuperar el material cristalino microporoso mesoporoso de la etapa (c) y recuperar dicho(s) agente(s) de moldeo de mesoporos al menos en parte;
- 20 (e) opcionalmente, colocar el material cristalino microporoso mesoporoso de la etapa (d) en contacto, con una solución de intercambio iónico, preferentemente bajo agitación.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material parenteral es
- (i) un aluminosilicato seleccionado de entre zeolita Y, que está preferentemente en forma protonada y que tiene la estructura de FAU y una relación global de Si/Al superior o igual a 12, y que se puede obtener, por ejemplo, aplicando a una zeolita Y parental al menos un tratamiento de desaluminación, o ZAM-5, mordenita, ferrierita y zeolita Beta, o
- 25 (ii) los precursores de materiales de (i) que comprenden una fuente inorgánica de silicio seleccionada entre sílice precipitada, sílice pirogénica (sílice pirógena) y una suspensión acuosa coloidal de sílice; o una fuente orgánica de silicio, preferentemente un ortosilicato de tetraalquilo; y que comprende una fuente de metal seleccionada de entre óxido de metal, sal metálica y alcóxido metálico, en la que el metal se selecciona de entre aluminio, boro, hierro, galio y titanio.
- 30 3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que dicho agente de moldeo de mesoporos contiene una cadena oligomérica o polimérica que tiene al menos una función iónica y se vuelve anfifílica por el efecto de la variación de un parámetro físico-químico, preferentemente elegido de entre pH, temperatura y fuerza iónica.
- 35 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho agente de moldeo de mesoporos:
- tiene una LCST por encima de 15 °C, más preferentemente por encima de 20 °C, lo más preferentemente por encima de 30 °C y por debajo de 200 °C, más preferentemente por debajo de 120 °C, más preferentemente por debajo de 100 °C o;
- 40 - es un copolímero estadístico de etileno y propileno funcionalizado por una sal de amonio cuaternario, tal como Jeffamines, variando su tamaño molecular de 140 a 5000 g/mol y variando su relación molar de óxido de etileno/óxido de propileno de 0,01 a 5, más preferentemente de entre 0,1 a 1, lo más preferentemente de 0,1 a 0,5, estando dichos Jeffamines cuaternizados en su amina primaria, en el que el grupo amino del agente de moldeo de mesoporos está preferentemente cuaternizado, lo más preferentemente con cloruro o bromuro o hidróxido; o
- 45 - es preferentemente un Jeffamine seleccionado de entre Jeffamine M600 y Jeffamine M2005 en el que al grupo amino del agente de moldeo de mesoporos está preferentemente cuaternizado, lo más preferentemente con cloruro o bromuro o hidróxido.
- 50 5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los unímeros tienen un diámetro hidrodinámico de 0,1 a 5 nm a temperatura ambiente y los agregados micelares tienen un diámetro hidrodinámico de 10 nm a 2 µm a una temperatura que varía de 40 a 90 °C, respectivamente.
- 55 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la base usada en la etapa (a) para la preparación de la solución acuosa básica es una base fuerte y/o una base débil, siendo la base preferentemente un hidróxido alcalino, hidróxido alcalinotérreo, hidróxido de tetraalquilamonio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de amonio, citrato de sodio, citrato de potasio, citrato de amonio, NH<sub>4</sub>OH y sus combinaciones.

7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la base usada en la etapa (a) es una solución de hidróxido de tetrametilamonio.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la relación de agente de moldeo de mesoporos/Si en la etapa (a) varía de 0,01 a 0,5, preferentemente de 0,041 a 0,3, más preferentemente de 0,08 a 0,165.
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la etapa (b), la solución acuosa básica preparada en la etapa (a) se somete a condiciones hidrotermales suaves, es decir:
- a una temperatura de 90 a 200 °C, preferentemente de 100 a 180 °C, más preferentemente de 100 a 160 °C, y lo más preferentemente de 140 a 160 °C durante aproximadamente 5 a 30 horas, preferentemente de 10 a 25 horas, más preferentemente de 18 a 22 horas
  - bajo presión autógena de 100 a 2000 kPa, preferentemente entre 100 y 1500 kPa.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la etapa (d), el material cristalino microporoso mesoporoso se recupera preferentemente de acuerdo con el siguiente procedimiento: (d1) filtración, (d2) lavado opcional, en modo secuencial o continuo, del material cristalino microporoso mesoporoso para extraer el agente de moldeo de mesoporos al menos en parte, con una solución de lavado, (d3) secado y (d4) calcinación opcional.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la solución de lavado es (i) agua desmineralizada o (ii) una solución acuosa que contiene ácido nítrico, amoníaco o nitrato de amonio, o (iii) metanol puro.
12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que en la etapa (d) el material cristalino microporoso mesoporoso se recupera por filtración y el filtrado se recupera y se recicla como una solución acuosa básica en la etapa (a) en un procesamiento de mesoporización adicional, ajustándose después a un pH básico, repitiéndose dicho procesamiento de mesoporización al menos una vez más.
13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que conduce a silicatos o aluminosilicatos cristalinos microporosos mesoporosos que tienen las siguientes características:
- presencia de una fase mesoporosa vermicular homogénea en el silicato cristalino sólido o aluminosilicato;
  - mesoporos que tienen una distribución de tamaño estrecha centrada entre 3 y 50 nm;
  - microporosidad y mesoporosidad íntimamente conectadas.
14. Un agente de moldeo de mesoporos que comprende un producto catiónico orgánico que tiene (i) un peso molecular comprendido entre 250 y 3000 g/mol, (ii) una cadena de hidrocarburo opcionalmente ramificada que contiene de 12 a 150 átomos de carbono y de 5 a 45 átomos de oxígeno que se insertan dentro de la cadena de hidrocarburo y en la que cada oxígeno se une con dos átomos de carbono distintos para obtener enlaces éter, (iii) un resto terminal de amonio cuaternario  $\text{-}\{[\text{N}(\text{R}_4)(\text{R}_5)](\text{R}_6)_n\text{-H}\}^+$ , en el que R4 y R5 se seleccionan cada uno de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, R6 es  $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-}$  con m = 1 a 10 y n es 1, 2 o 3, preferentemente 1.
15. Un agente de moldeo de mesoporos de acuerdo con la reivindicación 14, que tiene la estructura general  $[\text{R}_1\text{-O-(R}_2\text{-O-)}_a\text{-(R}_3\text{)}_b\text{-N(R}_4)(\text{R}_5)(\text{R}_6)]^+$ , X<sup>-</sup>; en la que:
- (a) y (b) están cada uno independientemente comprendidos entre 0 y 75 y la suma de (a) y (b) no es superior a 75; y
  - R1, R2, R3, R4, R5, R6 se eligen cada uno independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, en la que R1 es metilo, R2, R3, son cada uno etilo, propilo o isopropilo, R4, R5, R6 se eligen cada uno independientemente de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, preferentemente alquilo C1 y
  - X<sup>-</sup> es un anión, preferentemente elegido de entre Cl, Br y OH.

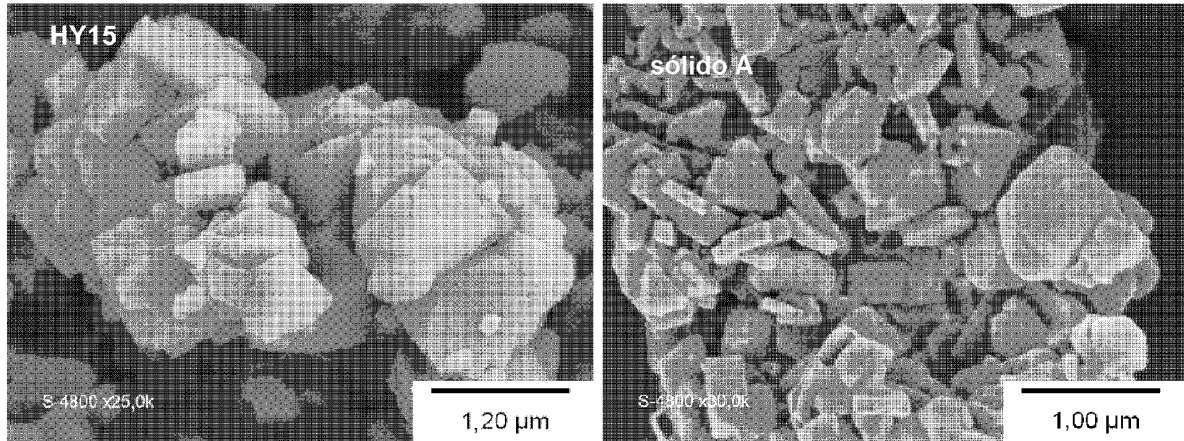
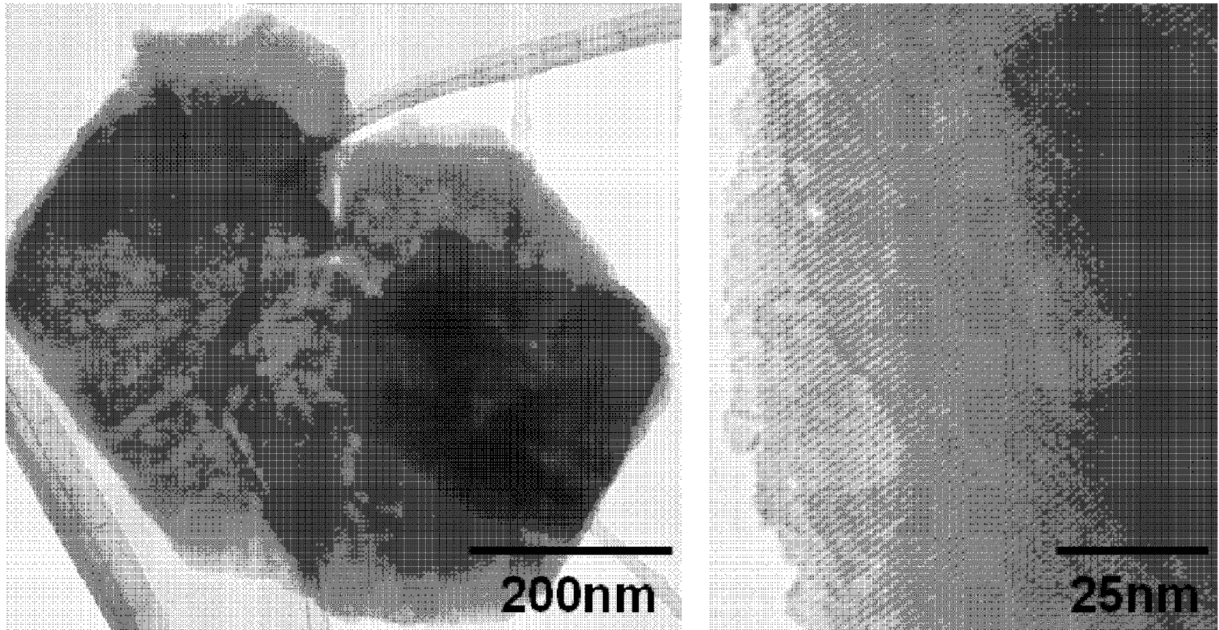


Figura 1: Imágenes MEB de la zeolita HY15 parental (izquierda) y de la zeolita recristalizada en presencia de CTAB HY15-TMAOH-20 (sólido A) (derecha)



*Figura 2: Imágenes MET de la zeolita parental HY15.*



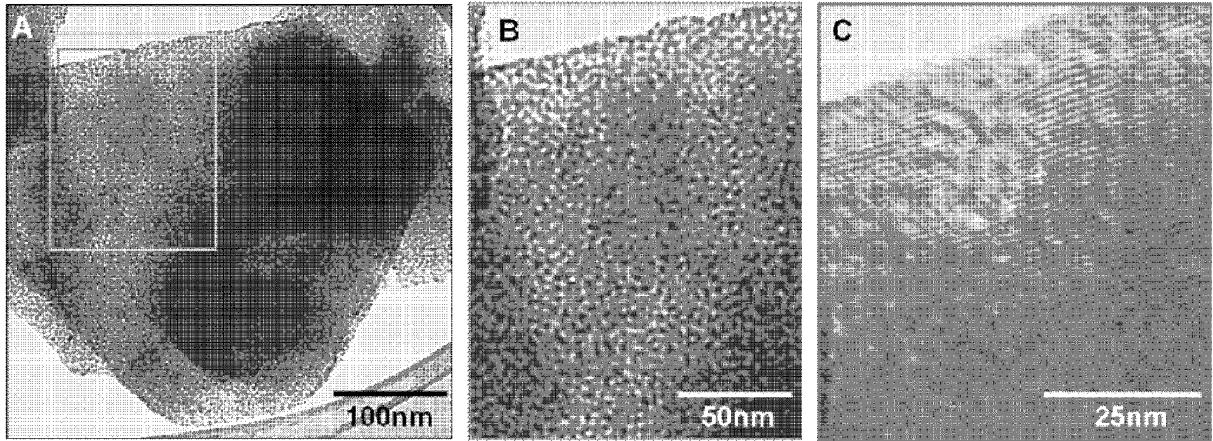


Figura 3: Imágenes MET de la zeolita recristalizada en presencia de CTAB HY15-TMAOH-20 (sólido A)

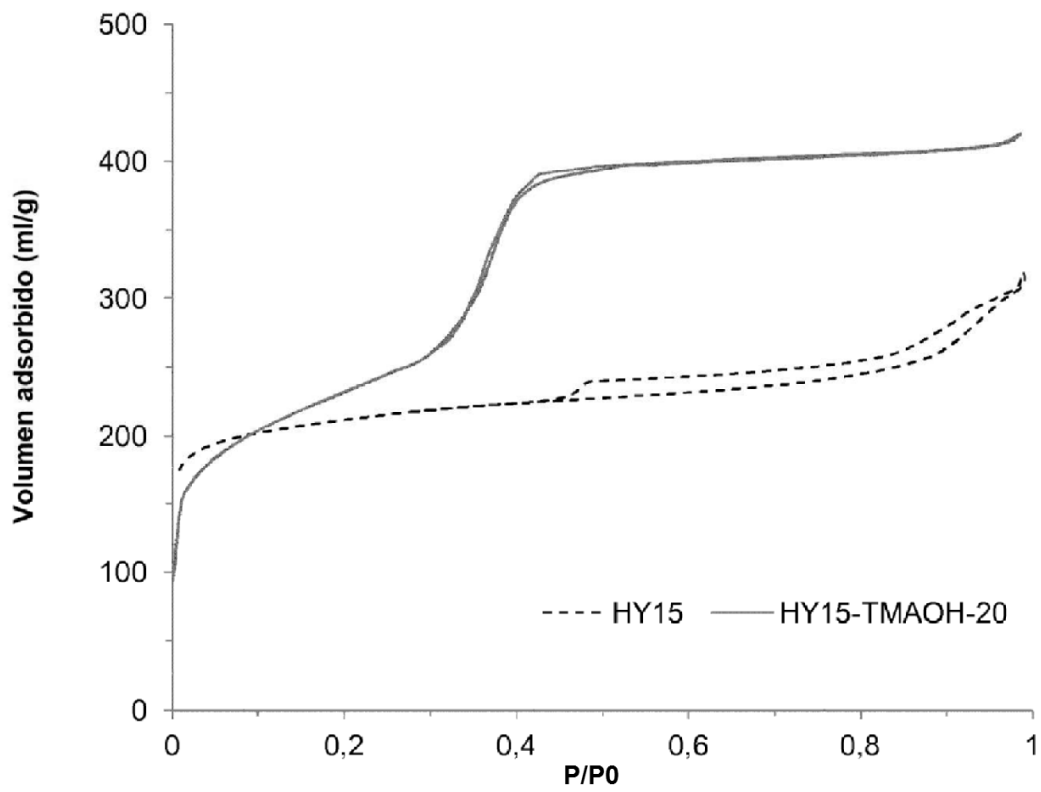


Figura 4: Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de la zeolita HY15 parental y de la zeolita HY15-TMAOH-20 recristalizada (sólido A)

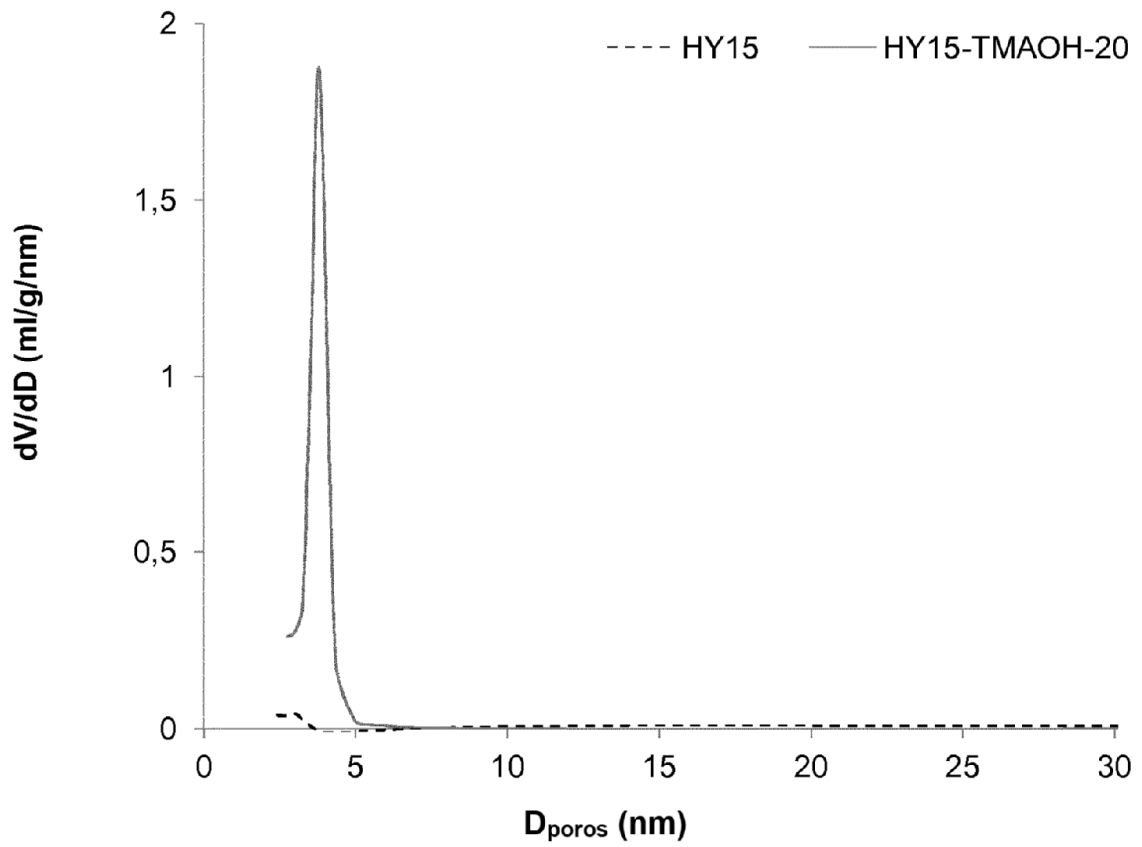


Figura 5: Distribución del tamaño de poros (tomado de la ramificación de adsorción) de la zeolita HY15 parental y de la zeolita HY15-TMAOH-20 recristalizada (sólido A)

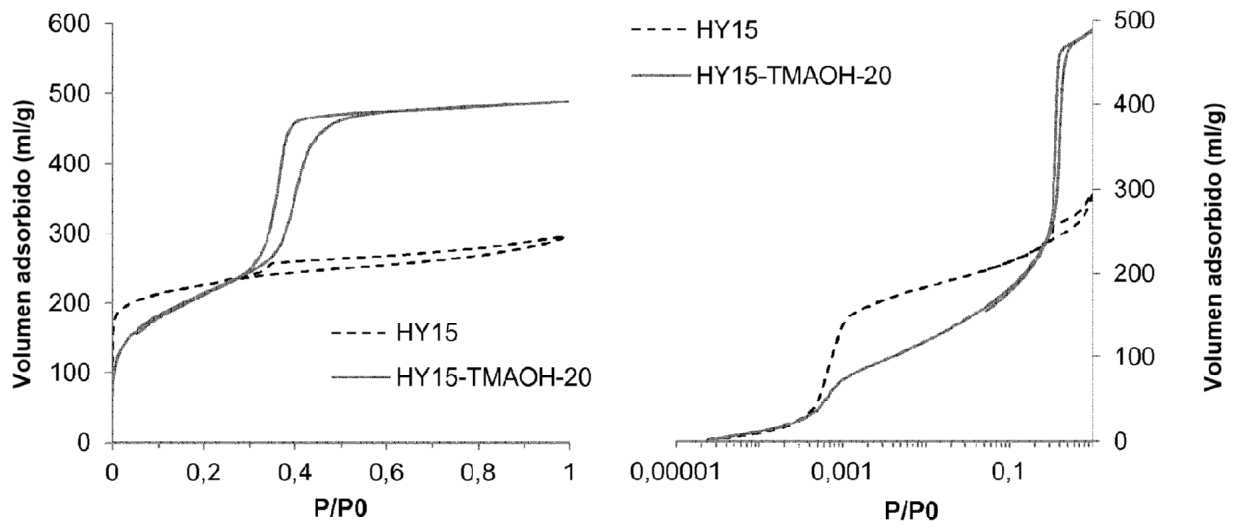


Figura 6: Isothermas de adsorción-desorción de Ar a -196 °C de la zeolita HY15 parental y de la zeolita HY15-TMAOH-20 recristalizada (sólido A)

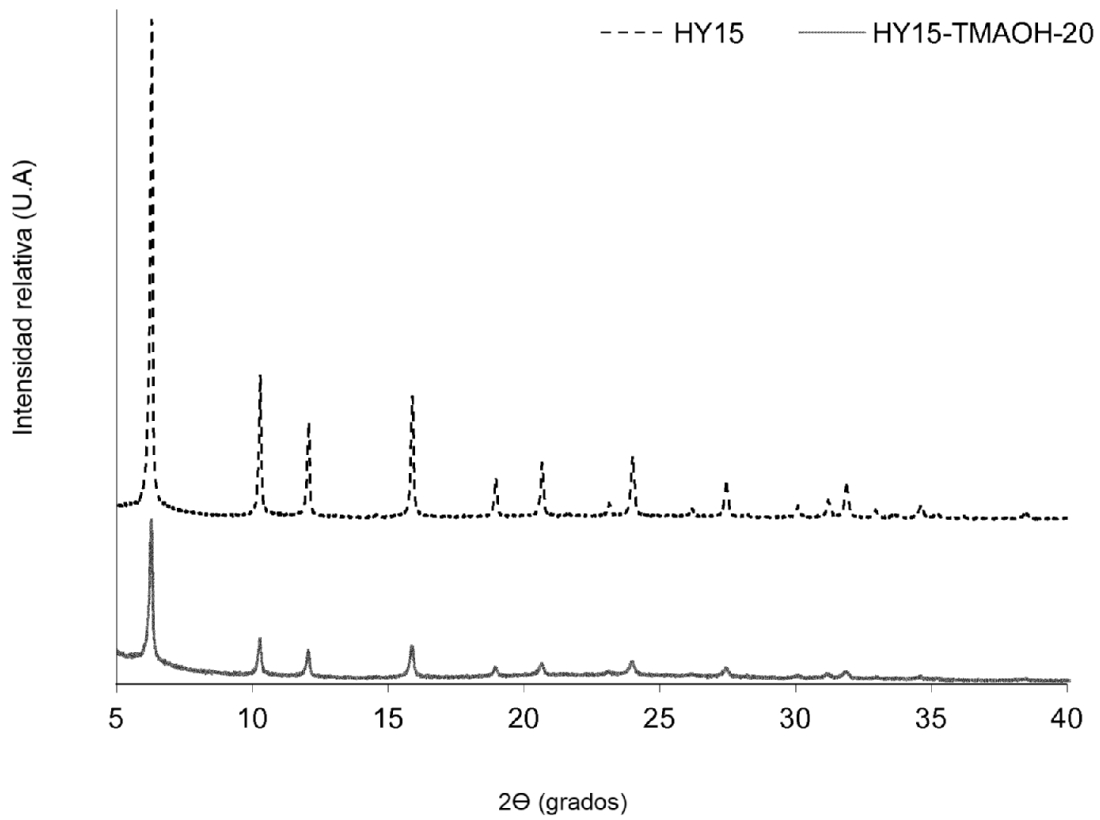


Figura 7: Difractogramas de rayos X de ángulo grande de la zeolita HY15 parental y de la zeolita HY15-TMAOH-20 recristalizada (sólido A)

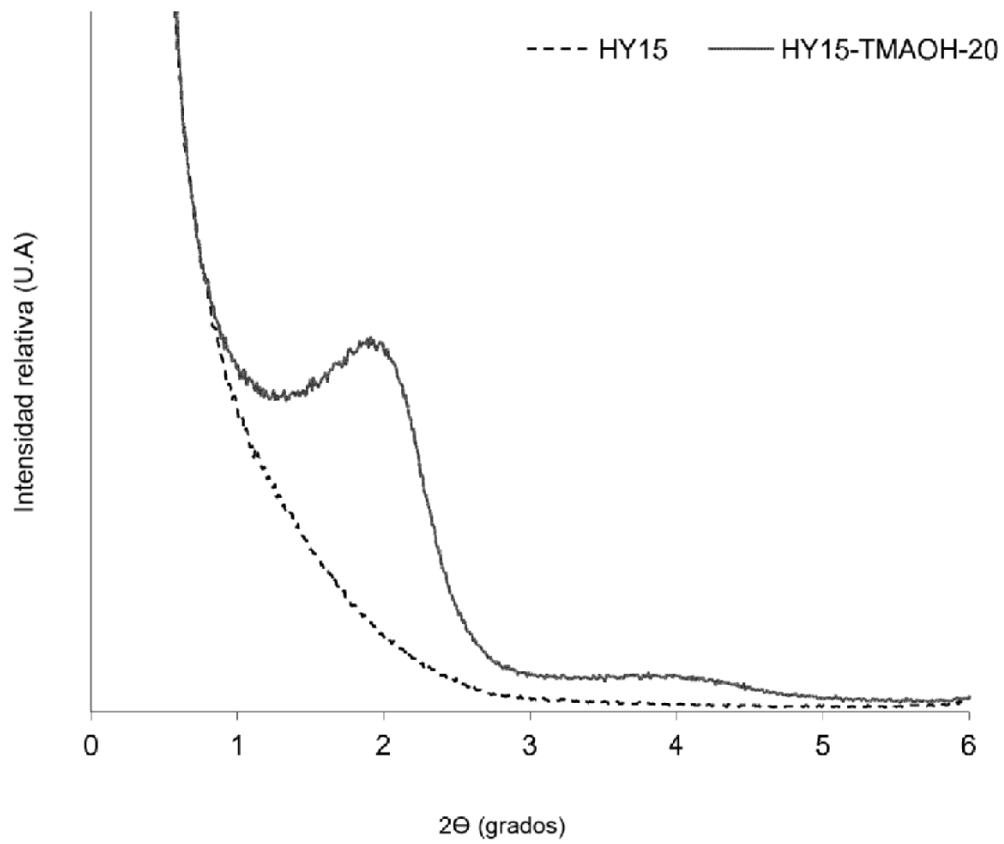


Figura 8: Difractograma de rayos X de ángulo pequeño de la zeolita HY15 parental y de la zeolita HY15-TMAOH recristalizada (sólido A)

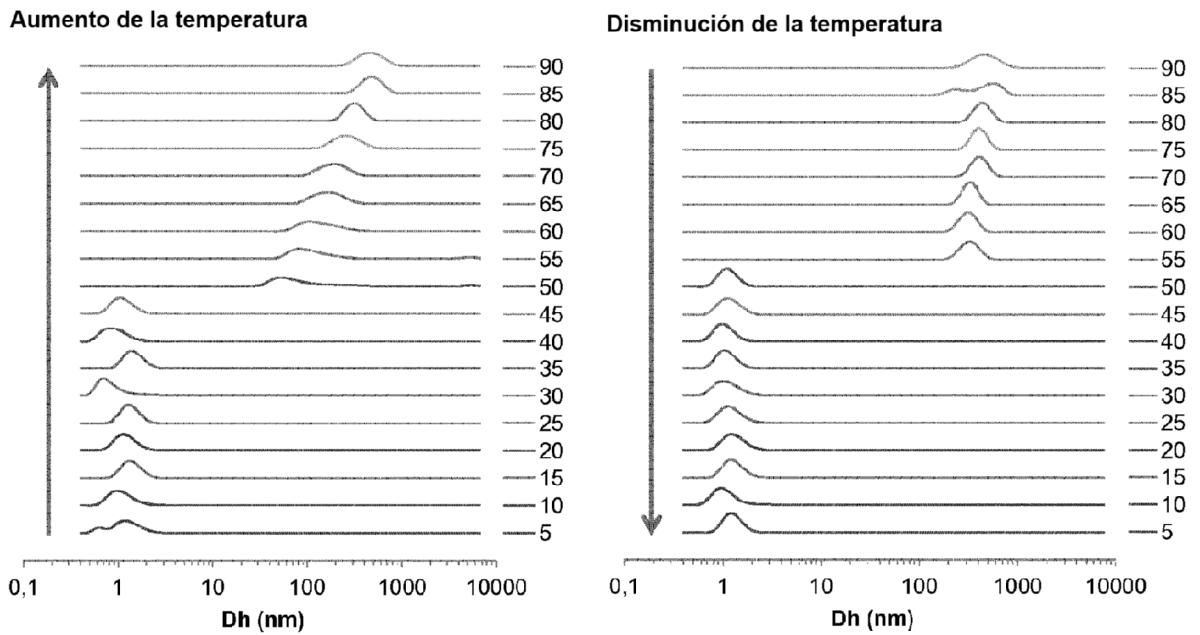
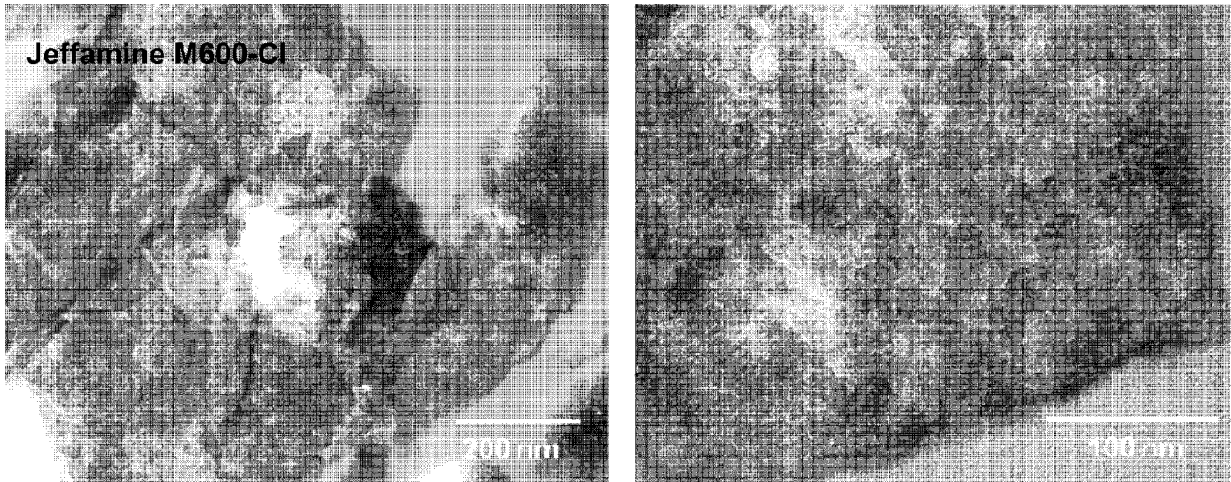
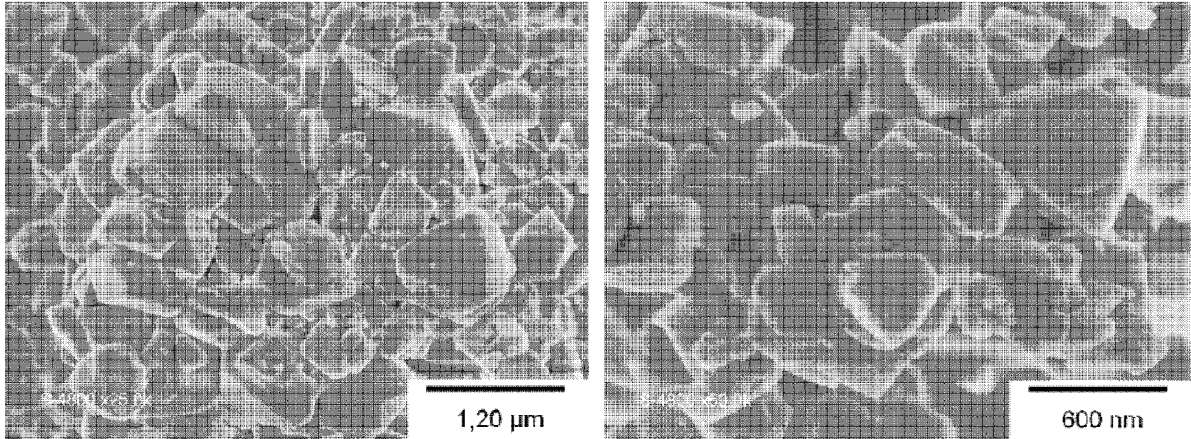


Figura 9: Distribución del diámetro hidrodinámico (Dh) en función de la temperatura determinada por DDL para una solución de Jeff M600-Cl cuaternizado (1 % en peso) a un pH de 12,3.



*Figura 10: Imágenes MET de la zeolita recristalizada en presencia de Jeffamine® Jeff M600-Cl cuaternizado (sólido B)*





*Figura 11: Imágenes MEB de la zeolita recristalizada en presencia de Jeffamine® Jeff M600-Cl cuaternizado (sólido B)*

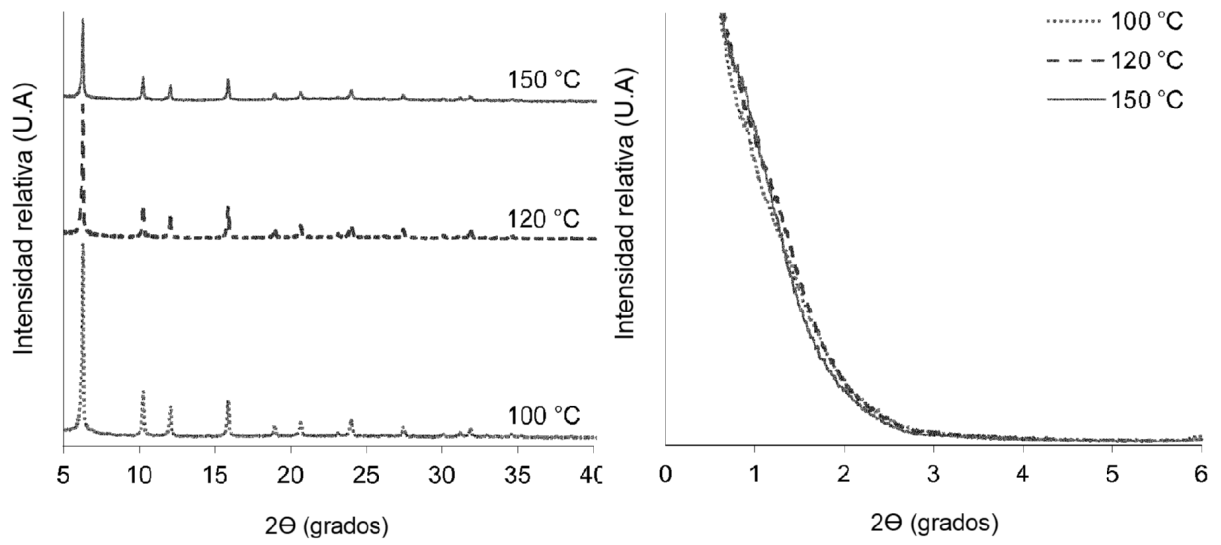


Figura 12: Difractogramas de rayos X de zeolitas recristalizadas en presencia de Jeff M600-Cl a 100 °C (sólido D), 120 °C (sólido C) y 150 °C (sólido B)

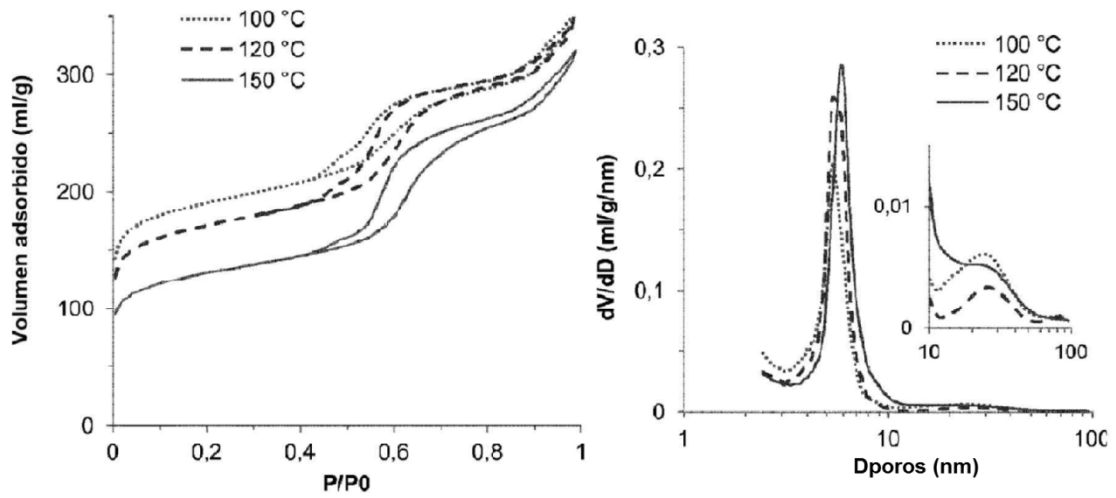


Figura 13: Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de zeolitas recristalizadas en presencia de Jeff M600-Cl a 100 °C (sólido D), 120 °C (sólido C) y 150 °C (sólido B) (izquierda) y su correspondiente distribución de tamaño de poros (derecha)

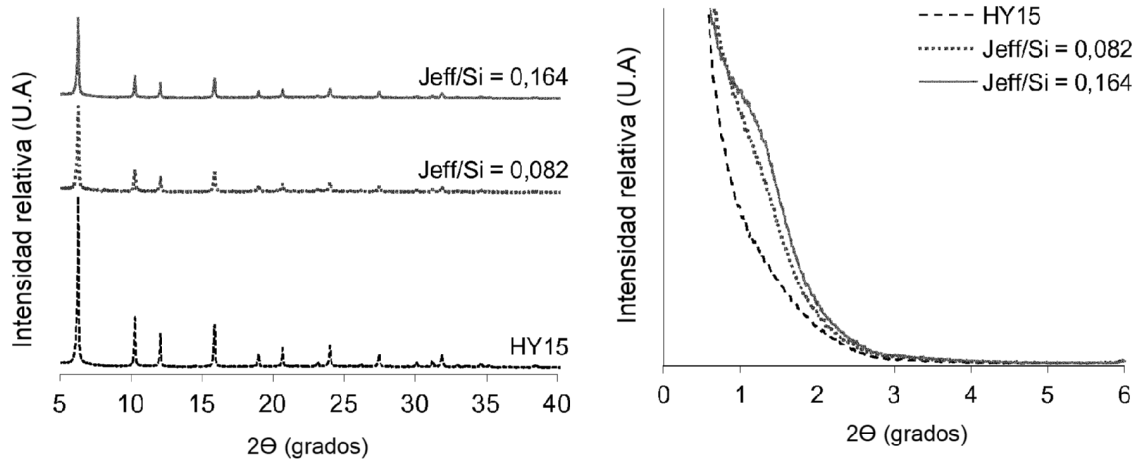


Figura 14: Difractogramas de rayos X de zeolitas recristalizadas en presencia de Jeff M600-Cl cuaternizado a 120 °C con una relación molar de Jeffamine®/Si de 0,082 (sólido C) y 0,164 (sólido E)

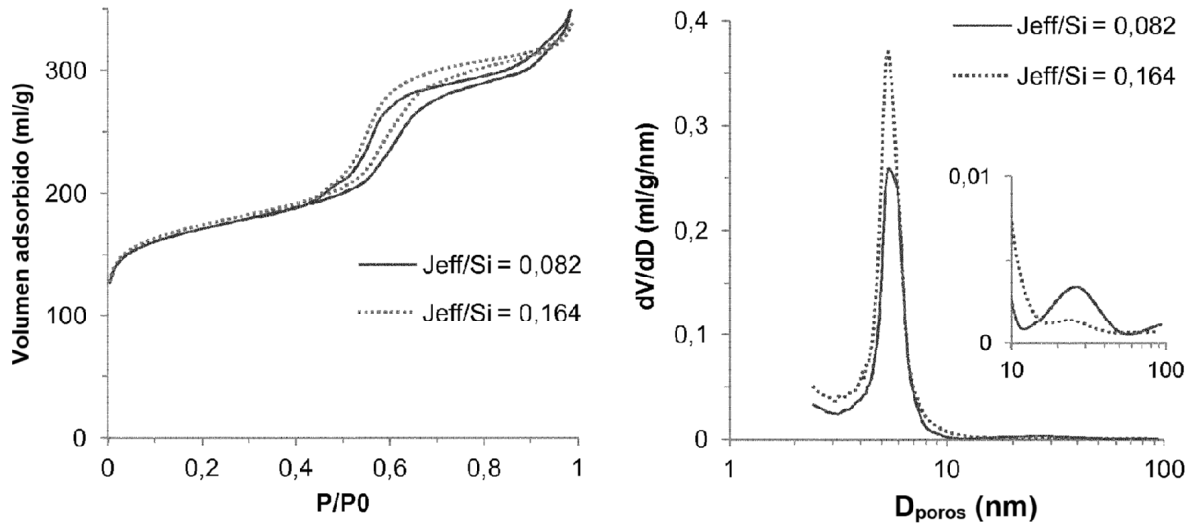
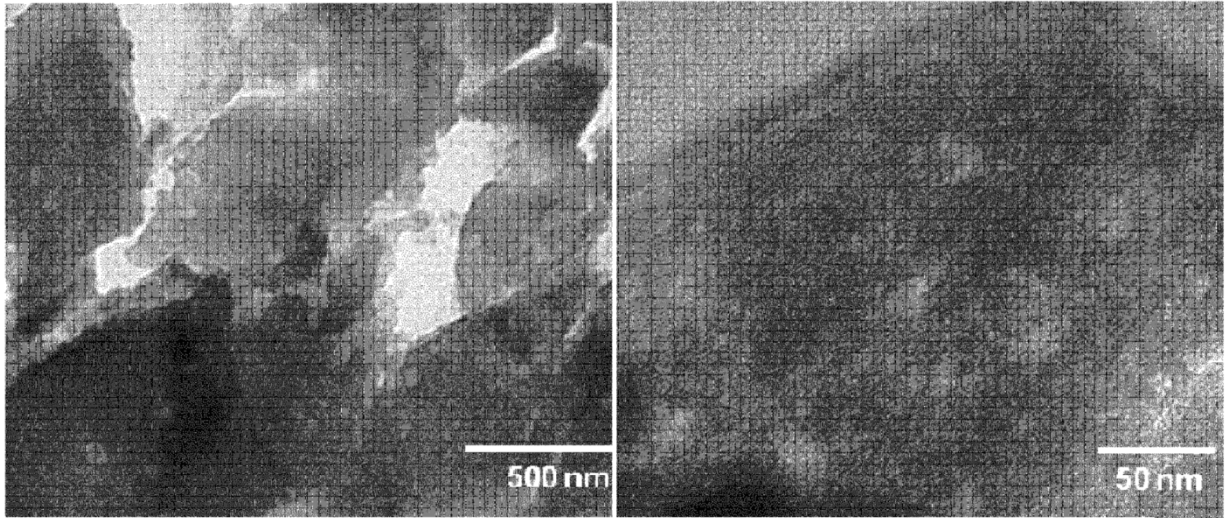


Figura 15: Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de zeolitas recristalizadas en presencia de Jeff M600-Cl cuaternizado a 120 °C con una relación molar de Jeffamine®/Si de 0,082 (sólido C) y 0,164 (sólido E) (izquierda) y su correspondiente distribución de tamaño de poros (derecha)



*Figura 16: Imágenes MET de zeolita recristalizada usando una relación de Jeffamine®/Si de 0,164 (sólido E)*

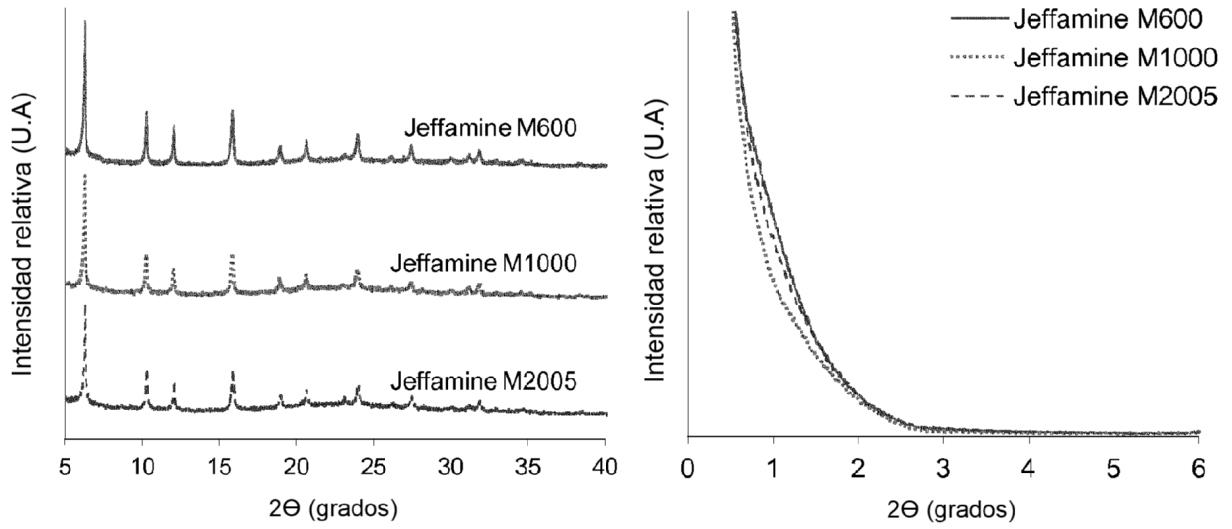


Figura 17: Difractogramas de rayos X de zeolitas recristalizadas en presencia de los diferentes Jeffamines® cuaternizados M600-Cl (sólido B), M1000-Cl (sólido F), M2005-Cl (sólido G)

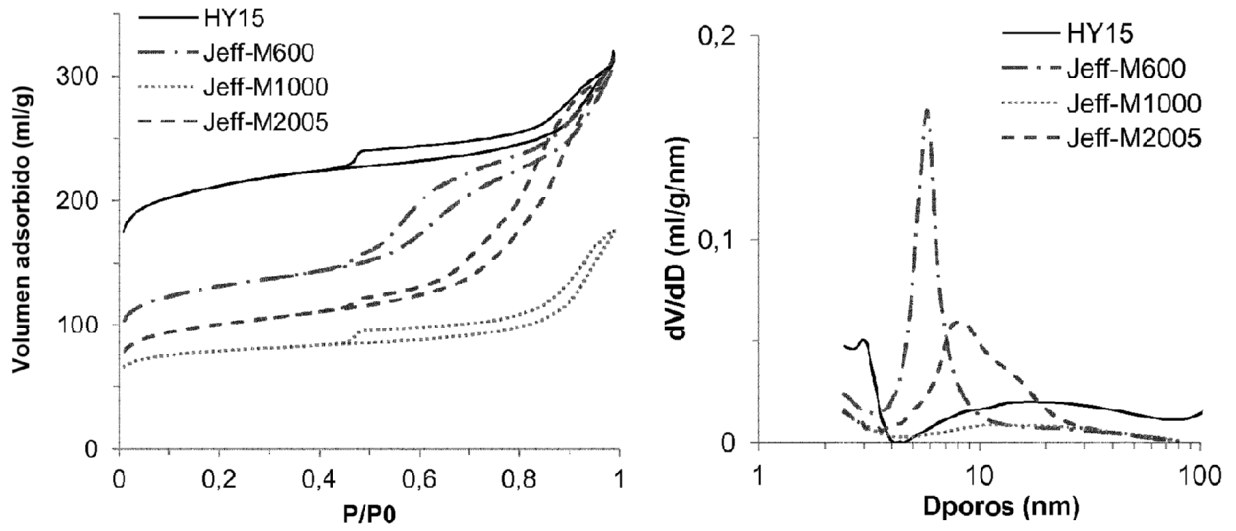


Figura 18: Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de zeolitas recristalizadas en presencia de diferentes Jeffamines® cuaternizados M600-Cl (sólido B), M1000-Cl (sólido F), M2005-Cl (sólido G) (izquierda) y su correspondiente distribución de tamaño de poros (derecha).



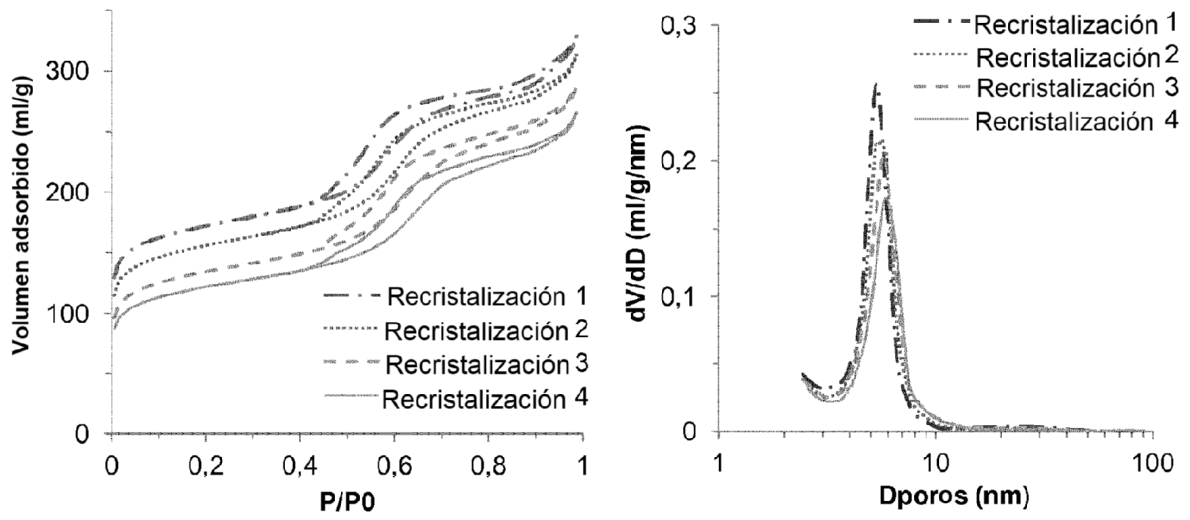


Figura 19: Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de zeolitas recristalizadas obtenidas mediante el reciclaje de Jeffamine® M600 cuaternizado (izquierda) y su correspondiente distribución de tamaño de poros (derecha)

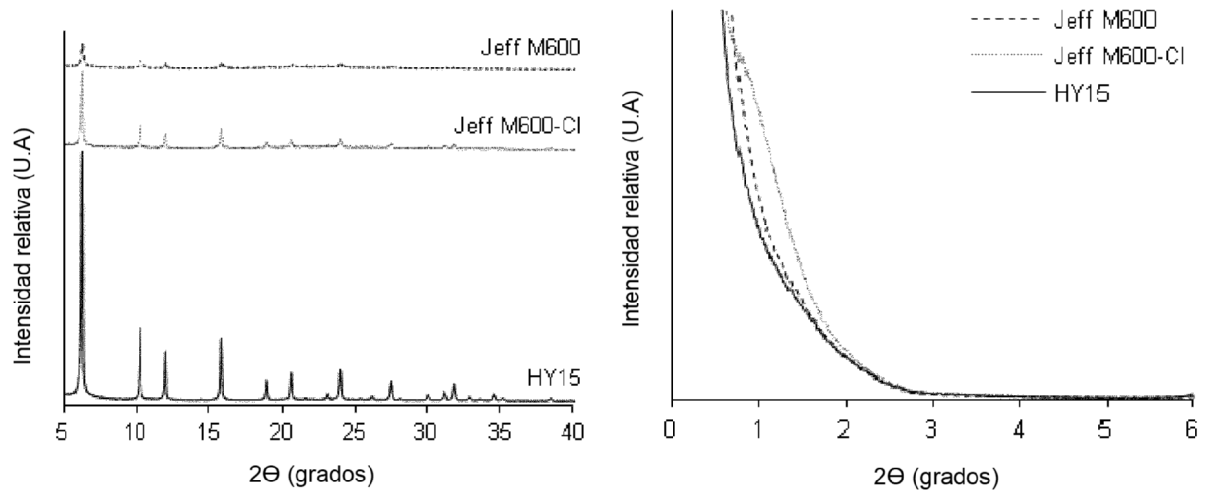


Figura 20: Difractogramas de rayos X de la zeolita HY15 parental, de la Y recristalizada usando M600 Jeffamine® (sólido I) y de la Y recristalizada usando M600 Jeffamine® cuaternizado (sólido B)

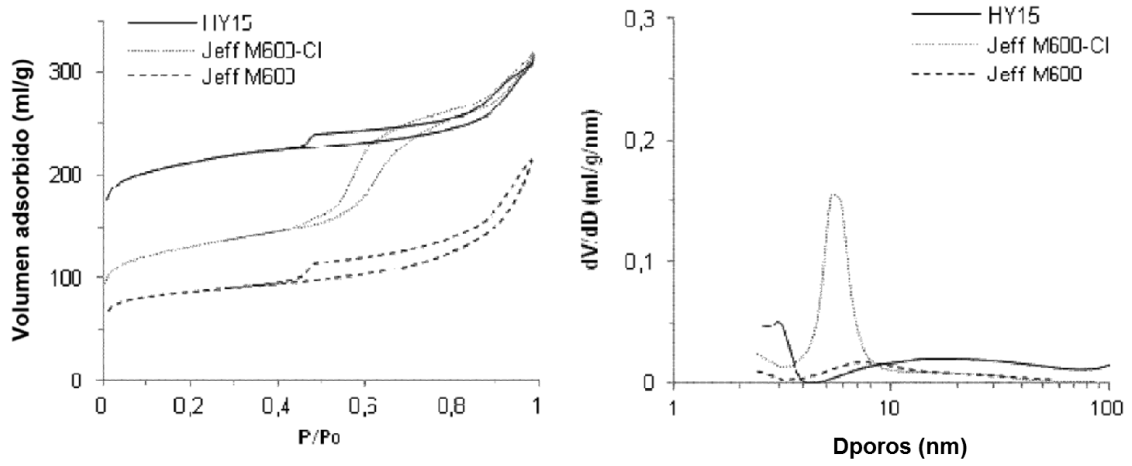
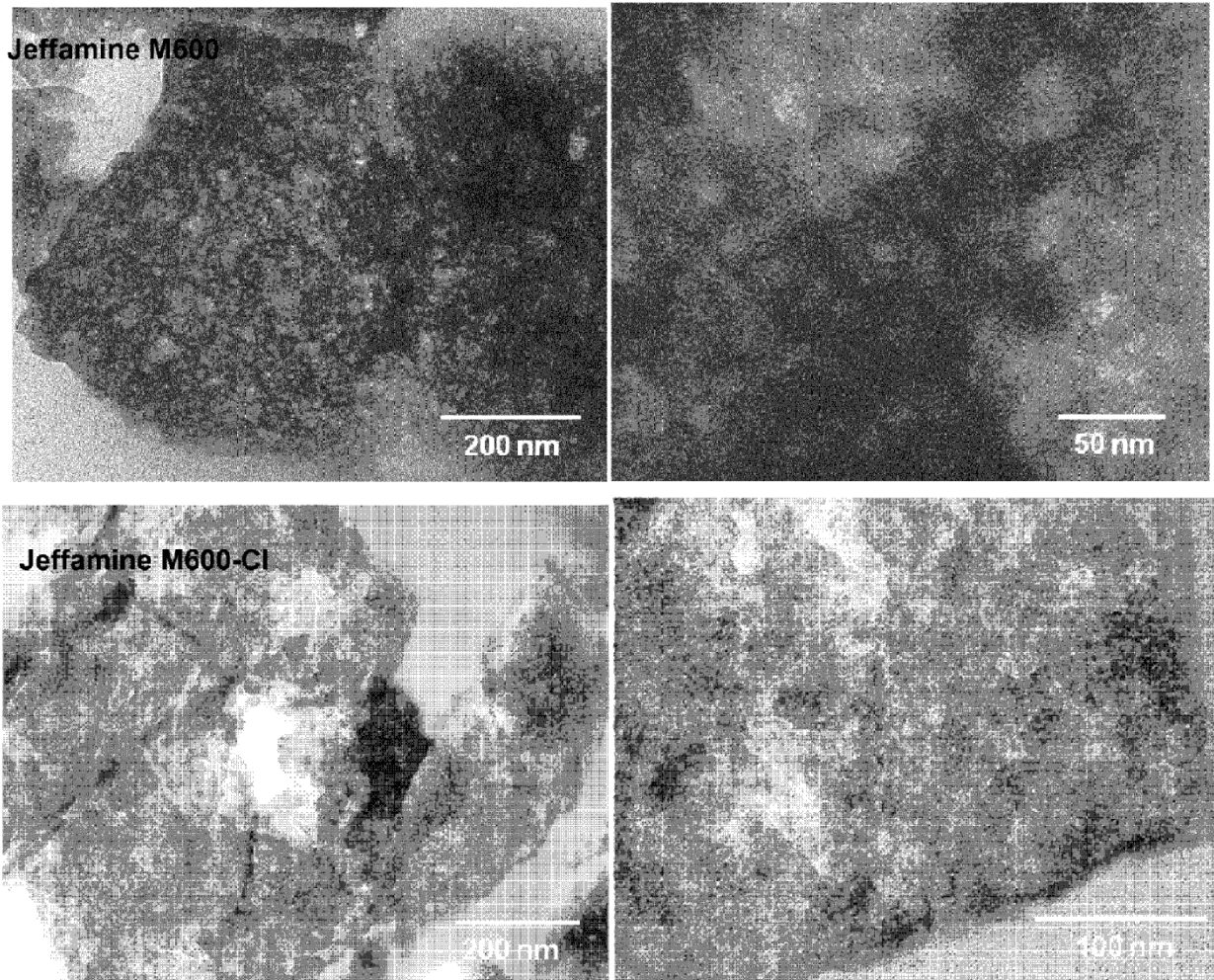


Figura 21: Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  de la zeolita HY15 parental, de la Y recristalizada usando M600 Jeffamine® (sólido I) y de la Y recristalizada usando M600-CI Jeffamine® cuaternizada (sólido B)



*Figura 22: Arriba: imágenes MET de la Y recristalizada usando M600 Jeffamine® (sólido I)  
Abajo: imágenes MET de la Y recristalizada usando M600 Jeffamine® cuaternizado (sólido B)*

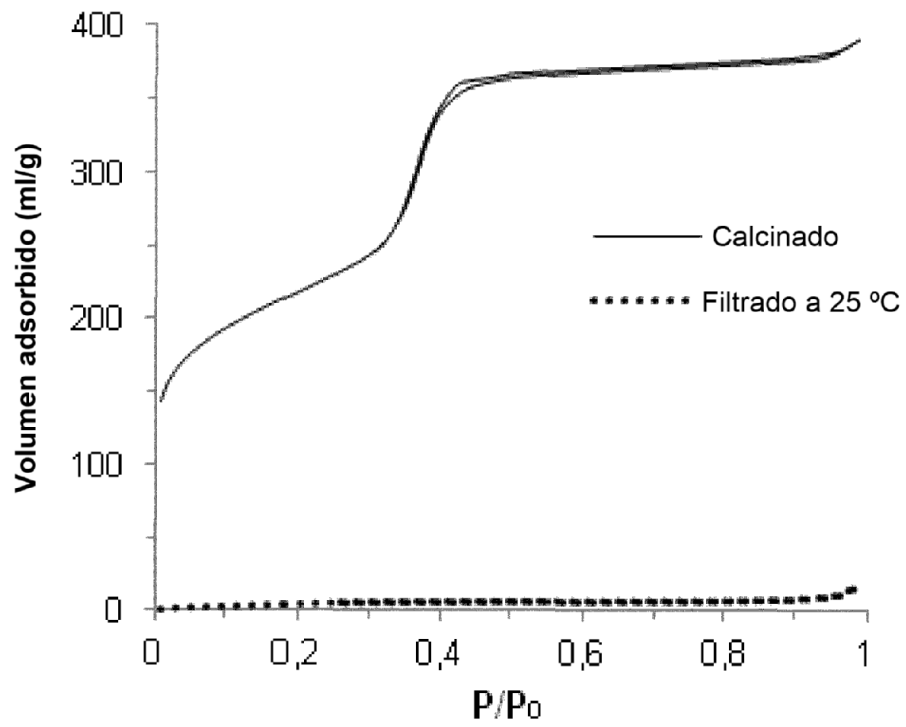


Figura 23: Isothermas de fisorción de N<sub>2</sub> de la zeolita Y recristalizada con CTAB antes (solido J) y después (sólido A) de las calcinaciones.