

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 008**

21 Número de solicitud: 201731377

51 Int. Cl.:

**C01B 39/04** (2006.01)

**B01J 29/65** (2006.01)

**B01J 35/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**30.11.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**31.05.2019**

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

**CORMA CANOS, Avelino;  
DÍAZ REY, María Del Rocío;  
MARGARIT BENAVENT, Vicente Juan;  
MARTÍNEZ SANCHEZ, María Cristina y  
NAVARRO VILLALBA, María Teresa**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Material zeolítico con estructura Ferrierita en su forma nanocristalina, procedimiento para su síntesis y uso de dicho material**

57 Resumen:

Material zeolítico con estructura ferrierita en su forma nanocristalina, procedimiento para su síntesis y uso de dicho material.

Material zeolítico con la estructura ferrierita en su forma nanocristalina y su procedimiento de síntesis que comprende al menos: i) preparación de una mezcla que comprenda: agua, una fuente de un elemento tetravalente Y, una fuente de un elemento trivalente X, una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), y dos compuestos orgánicos (ADEO1 y ADEO2), donde ADEO1 está seleccionado entre una sal de amonio cuaternario monocíclica donde al menos uno de los sustituyentes unidos al nitrógeno es una cadena alquílica lineal formada por entre 6 - 22 átomos de carbono, y ADEO2 está seleccionado entre una amina, una sal de amonio amonio o combinaciones de los mismos, ii) síntesis de la zeolita partiendo de la mezcla obtenida en i) y iii) recuperación del material cristalino (zeolita ferrierita) obtenido en ii).

ES 2 715 008 A1

**DESCRIPCIÓN****Material zeolítico con estructura Ferrierita en su forma nanocrystalina,  
procedimiento para su síntesis y uso de dicho material**

5

La presente invención se refiere a una nueva zeolita con estructura cristalina Ferrierita en su forma nanocrystalina, a su procedimiento de síntesis, así como al uso de dicha zeolita como catalizador.

**10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Las zeolitas, naturales o sintéticas, son aluminosilicatos con estructuras cristalinas formadas por un sistema tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (principalmente  $T = Si$  o  $Al$ ) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes, que se disponen formando  
15 poros y cavidades de dimensiones moleculares (3-15 Å) uniformes en tamaño y forma. La estructura de una zeolita que contiene únicamente tetraedros  $SiO_4$ , es electrónicamente neutra. La sustitución isomórfica de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  crea un defecto de carga formal que se compensa mediante la presencia de determinados cationes, que no forman parte de la red y que se encuentran alojados en el interior de los poros de la  
20 zeolita. La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) ha aceptado más de 230 zeolitas (<http://www.iza-online.org>) con distinta topología, zeolitas que se pueden clasificar en función del tamaño de sus poros, cuyas aperturas o ventanas están delimitadas por un número  $T$  de átomos en coordinación tetraédrica. Así pues, las zeolitas de poro  
25 pequeño presentan ventanas delimitadas por 8 átomos  $T$ , las zeolitas de poro medio presentan ventanas delimitadas por 10 átomos  $T$ , las zeolitas de poro medio presentan ventanas delimitadas por 12 átomos  $T$ , y las zeolitas de poro extragrande presentan ventanas delimitadas por más de 12 átomos  $T$ .

Gracias a esta gran variedad de estructuras y a la posibilidad de modificar la composición química de la mayoría de las zeolitas, estos materiales tienen numerosas  
30 aplicaciones en procesos de adsorción, intercambio iónico y como catalizadores heterogéneos en los campos de refinación, petroquímica y medioambiente (Davis, *Nature* 2002, 417, 813; Martínez et al., *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 1558).

En su aplicación como catalizadores heterogéneos, la presencia de poros y cavidades de dimensiones moleculares confiere a las zeolitas la denominada selectividad de

forma, ejercida por su estructura a los reactantes, estados de transición o productos involucrados en la reacción. Sin embargo, las dimensiones reducidas de estos sistemas de canales también pueden ocasionar problemas de difusión a moléculas más voluminosas, que tendrán consecuencias directas en la actividad, selectividad y velocidad de desactivación del material zeolítico y supondrán una infrutilización del mismo. Por estos motivos puede ser conveniente disminuir la longitud de los poros de la zeolita y, por tanto, la longitud de los caminos difusionales. Existen distintas propuestas para reducir la longitud de los canales, como la generación de mesoporosidad intra-cristalina por síntesis directa en presencia de materiales rígidos utilizados como plantilla (métodos de "hard templating") o mediante tratamientos de desmetalización post-síntesis (Perez-Ramirez et al. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 2530; Janssen et al., *Microporous and Mesoporous Mater.* 2003, 65, 59). Otra alternativa para disminuir la longitud de los poros es reduciendo el tamaño de cristal de las zeolitas de dimensiones microscópicas a dimensiones nanoscópicas (Mintova et al., *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 7207-7233.).

La zeolita ferrierita [FER] es una zeolita con estructura microporosa bidireccional formada por poros de tamaño medio (10 átomos T, 4,2 x 5,4 Å) y poros de tamaño pequeño (8 átomos T, 3,5 x 4,8 Å) interconectados. A lo largo de los canales de tamaño pequeño se forma una cavidad, accesible sólo a través de las ventanas de 8 átomos T, conocida como la caja FER (Baerlocher et al., *Atlas of Zeolite Framework Types* (6ª Ed.), Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2007, pp. 142). Debido al reducido tamaño de sus canales delimitados por 8 átomos T, la zeolita ferrierita se considera una zeolita monodireccional de poro medio en cuanto a su aplicación como catalizador heterogéneo.

La zeolita ferrierita se puede preparar utilizando diferentes procedimientos de síntesis y distintos agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs), y con distinta composición química, definida por su relación Si/Al (Moliner et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 3560). Presenta una elevada estabilidad térmica, hidrotérmica y química, y se emplea como catalizador en distintos procesos, como la isomerización de n-butenos (Vermeiren et al., *Top. Catal.* 2009, 52, 31) o de ácido oleico (Ngo, et al., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2007, 109, 214). Como catalizador es muy selectivo, pero la naturaleza monodireccional de su estructura limita la reacción a los centros activos más próximos a la superficie del cristal y contribuye a una rápida desactivación debido al bloqueo de sus poros por moléculas voluminosas precursoras de la formación de

coque. Por tanto, la disminución de la longitud de poro en la zeolita ferrierita sería altamente recomendable.

En los últimos años, diferentes grupos de investigación han descrito la síntesis de zeolita ferrierita nanocrystalina. Utilizando pirrolidina como agente director de estructura (ADE) ha sido posible sintetizar ferrierita con tamaños promedio comprendidos en el rango de 40-60 nm (Chu et al., *Microporous and Mesoporous Materials* 2017, 240, 189), y por tanto nanocrystalina. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que reducir el tamaño de cristal de 40 nm a valores inferiores a 15 nm supone un importante beneficio desde el punto de vista de vida de catalizador cuando se emplean nanozeolitas como catalizadores en procesos industrialmente relevantes como la oligomerización de olefinas y la alquilación de benceno con propileno (Gallego et al., *Chem. Sci.* 2017, 8(12), 8138). Empleado colina como ADEO se obtuvieron nanoagujas de ferrierita, con tamaños de 10 x 100 nm (Lee et al., *ACS Catalysis* 2013, 3, 617). En este caso, las agujas crecen en la dirección cristalográfica [001], a lo largo de la cual discurren los canales de tamaño medio (10 átomos T). Por tanto, la longitud de estos poros, de 100 nm, no es la que se ha reducido en mayor medida. La combinación de piperidina y TMAOH resulta en la síntesis de agregados de nanocrystalales de ferrierita (Xue et al., *RSC Advances* 2015, 5, 12131), y la utilización conjunta de pirrolidina y un organosilano dirigió la síntesis a la cristalización de conjuntos de nanoláminas con estructura ferrierita (Wuamprakhon et al., *Microporous and Mesoporous Materials* 2016, 219, 1). En ninguno de estos casos la superficie externa supera los 200 m<sup>2</sup>/g, y los materiales con mayor superficie externa son poco cristalinos como lo demuestra su bajo volumen de microporo, inferior a 0,05 cm<sup>3</sup>/g.

Como demuestran los antecedentes encontrados en la bibliografía y descritos en los párrafos anteriores, existe una clara necesidad por parte de la industria química de mejorar la síntesis de zeolita ferrierita en su forma nanocrystalina, y en particular de sintetizar nanoferrieritas con morfologías en las que se reduzca el tamaño de cristal en la dirección cristalográfica [001], paralela a los canales de 10 átomos T, para su posterior aplicación como catalizador en diversos procesos catalíticos, y de manera más particular para su uso en procesos de oligomerización de olefinas ligeras para la producción de combustibles líquidos sintéticos.

Esta invención propone, por tanto, un nuevo material de zeolita con estructura cristalina Ferrierita en su forma nanocrystalina, así como su procedimiento de síntesis que permite la obtención del mismo.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un material cristalino zeolítico con estructura Ferrierita, también denominado zeolita Ferrierita, en su forma nanocristalina. La  
5 dimensión de los cristales de dicho material zeolítico a lo largo de la dirección  
cristalográfica [001] está comprendida en el intervalo de 5 a 15 nm. La dirección  
cristalográfica [001] es la dirección a lo largo de la cual discurren los poros de tamaño  
medio (10 átomos T) a través de los cuales difunden las moléculas cuando la zeolita  
ferrierita se emplea como catalizador heterogéneo.

10

La presente invención también se refiere al procedimiento de síntesis de dicho  
material.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material zeolítico con  
15 estructura ferrierita. La dimensión de los cristales de dicho material zeolítico a lo largo  
de la dirección cristalográfica [001] está comprendida en el intervalo de 5 a 100 nm,  
preferiblemente entre 5 y 15 nm.

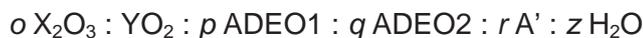
La dirección cristalográfica [001] es la dirección a lo largo de la cual discurren los  
20 poros de tamaño medio (10 átomos T) a través de los cuales difunden las moléculas  
cuando la zeolita ferrierita se emplea como catalizador heterogéneo.

En una realización preferida del material de la presente invención, la dimensión de los  
cristales de dicho material zeolítico a lo largo de la dirección cristalográfica [010] está  
25 comprendida en el intervalo de 5 a 100 nm, más preferiblemente entre 5 y 15 nm.

En una realización preferida del material de la presente invención, la dimensión de los  
cristales de dicho material zeolítico a lo largo de la dirección cristalográfica [100] está  
comprendida en el intervalo de 2 a 100 nm, más preferiblemente entre 2 y 10 nm.

En una realización más preferida, la dimensión de los cristales de dicho material  
30 zeolítico a lo largo de la dirección cristalográfica [001] está comprendida en el intervalo  
de 5 a 15 nm, a lo largo de la dirección cristalográfica [010] está comprendida en el  
intervalo de 5 a 15 nm, y a lo largo de la dirección cristalográfica [100] está  
comprendida en el intervalo de 2 a 10 nm,

En una realización preferida, el material de la presente invención presenta la siguiente composición molar:



donde

- 5 X es un elemento trivalente;  
 Y es un elemento tetravalente;  
 A' es un elemento alcalino o alcalinotérreo;  
 ADEO1 es una sal de amonio cuaternario monocíclica donde al menos uno de los sustituyentes unidos al nitrógeno es una cadena alquílica lineal formada por  
 10 entre 6-22 átomos de carbono,  
 ADEO2 está seleccionado entre una amina, una sal de amonio o combinaciones de los mismos  
 o está comprendido en el intervalo de 0 a 0,5, preferentemente entre 0,003 a 0,1; y más preferentemente entre 0,01 a 0,075;  
 15 p está comprendido en el intervalo de 0,001 a 1, preferentemente entre 0,001 a 0,5; y más preferentemente entre 0,001 a 0,2;  
 q está comprendido en el intervalo de 0,01 a 2, preferentemente entre 0,05 a 1; y más preferentemente entre 0,1 a 0,6;  
 r está comprendido en el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre 0 a 1; y más  
 20 preferentemente entre 0 a 0,8;  
 z está comprendido en el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre 0 a 1; y más preferentemente entre 0 a 0,8.

En una realización preferida de la invención, el elemento tetravalente Y está  
 25 seleccionado entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos, más preferiblemente Y es silicio.

Según una realización preferente, el elemento trivalente X puede estar seleccionado entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos, preferentemente entre aluminio, boro y combinaciones de los mismos y más preferente  
 30 aluminio.

Según una realización particular de la presente invención, el compuesto orgánico ADEO1 es una sal de amonio cuaternario monocíclico que comprende la estructura  $R_1R_2\text{CicloN}^+$  (el N unido a  $R_1$ , a  $R_2$  y al ciclo), donde los grupos  $R_1$  y  $R_2$  son cadenas  
 35 alquílicas lineales comprendidas entre 1-6 y 6-22 átomos de carbono, respectivamente

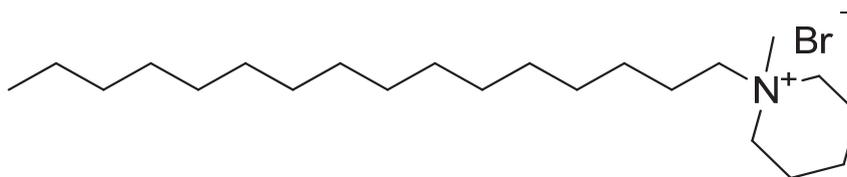
y el "Ciclo" se refiere a una cadena alquílica lineal de entre 4-7 átomos de carbono, cuyos carbonos terminales se unen al N del amonio cuaternario correspondiente, de manera que dicha cadena alquílica lineal junto al átomo de N conforman un heterociclo.

5

Preferiblemente ADEO1 son halogenuros ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) o hidróxidos ( $OH^-$ ) de amonio. El ciclo puede ser preferiblemente un pirrolidinio o piperidinio.

10 R1 es preferiblemente un metilo o un etilo y  $R_2$  es preferiblemente un hexadecilo o heptadetilo.

En una realización más preferida, ADEO1 es el compuesto de fórmula siguiente (es el hexadecilmetilpiperidinio):



15

ADEO2 puede estar seleccionada entre cualquier amina o sal de amonio que dirija la síntesis hacia la cristalización de zeolita con estructura ferrierita, y combinaciones de los mismos. La condición que debe cumplir el compuesto orgánico ADEO2 es que en su presencia se favorezca la síntesis de la zeolita ferrierita. Algunos de los compuestos orgánicos que cumplen esta condición son las aminas cíclicas como la piperidina, diaminas cíclicas como el DABCO, o no cíclicas como la etilendiamina. Otras moléculas son la sal de bencilmetilpirrolidinio, la quinuclidina, el 1-6 bis (N-metilpirrolidinio) hexano, la ciclohexilamina, la colina y el tetrametilamonio.

25 ADEO1 y ADEO2 son diferentes y la presencia de ambos es necesaria para obtener la zeolita Ferririta nanocristalina.

ADEO2 puede estar seleccionado entre mono-aminas, diaminas o poliaminas primarias, secundarias o terciarias, o sales de mono-amonio, diamonio, poliamonio cuaternarios, y combinaciones de los mismos.

30 Según una realización particular de la presente invención, ADEO2 puede estar seleccionado entre N-alkil-pirrolidinas, N-alkil-piperidinas, N-alkil-N-

hexameteniminas, N-alkil-N.heptameteniminas, N-alkil-pirrolidinios, Nalkil-piperidinios, Nalkil-N-hexametenamonios, N-alkil-Nheptametenamonios y combinaciones de los mismos, donde los grupos alkil son preferiblemente alkilos C1-C8, lineales o ramificados.

5 Preferiblemente A' es sodio o potasio.

Según una realización preferente, el material zeolítico con estructura ferrierita, tiene la siguiente composición molar:



10 donde

X es un elemento trivalente;

Y es un elemento tetravalente;

A' es un elemento alcalino o alcalinotérreo;

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

15 y más preferentemente entre 0,01 a 0,075;

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

20 En una realización preferida de la invención, el elemento tetravalente Y está seleccionado entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos, más preferiblemente Y es silicio.

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

Preferiblemente A' es sodio o potasio.

30 Un segundo aspecto de la invención, se refiere al procedimiento de síntesis de un material zeolítico con la estructura Ferrierita en su forma nanocristalina como el descrito en el primer aspecto de la invención. Dicho procedimiento comprende, al menos, los siguientes pasos:

- i) Preparación de una mezcla, también denominada gel de síntesis, que comprende al menos: agua, al menos una fuente de un elemento

5 tetraivalente Y, al menos una fuente de un elemento trivalente X, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), y al menos dos compuestos orgánicos (ADEO1 y ADEO2), donde ADEO1 es una sal de amonio cuaternario monocíclica donde al menos uno de los sustituyentes  
 5 unidos al nitrógeno es una cadena alquílica lineal formada por entre 6-22 átomos de carbono, y ADEO2 está seleccionado entre una amina, una sal de amonio o combinaciones de los mismos, donde la composición molar de la mezcla, expresada en forma de los óxidos equivalentes de los elementos presentes en la misma, es:



*l* está comprendido en el intervalo de 0 a 0,5, preferentemente entre 0,003 a 0,1; y más preferentemente entre 0,01 a 0,075;

15 *m* está comprendido en el intervalo de 0,001 a 1, preferentemente entre 0,001 a 0,5; y más preferentemente entre 0,001 a 0,2;

*n* está comprendido en el intervalo de 0,01 a 2, preferentemente entre 0,05 a 1; y más preferentemente entre 0,1 a 0,6;

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

20 *y* está comprendido en el intervalo de 2 a 200, preferentemente entre 5 a 150, y más preferentemente entre 7 a 100;

ii) síntesis de la zeolita partiendo de la mezcla obtenida en i) en un reactor a temperatura comprendida en el intervalo de 80-200°C durante un periodo de tiempo comprendido en el intervalo de 6 horas a 50 días,

25 iii) recuperación del material cristalino (zeolita) obtenido en ii).

En una realización preferida de la invención, el elemento tetraivalente Y está seleccionado entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos, más preferiblemente Y es silicio.

30 De manera preferente, la fuente del elemento Y es un óxido, un alcóxido, un halogenuro o una sal (silicato, germanato, titanato....) del elemento Y.

De manera más preferente, la fuente del elemento Y es una fuente de silicio que puede estar seleccionada entre óxido de silicio, alcóxido de silicio (por ejemplo tetraalquilortosilicato) halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice fumante, un silicato,

ácido silícico, un material previamente sintetizado cristalino tipo zeolita, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas.

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

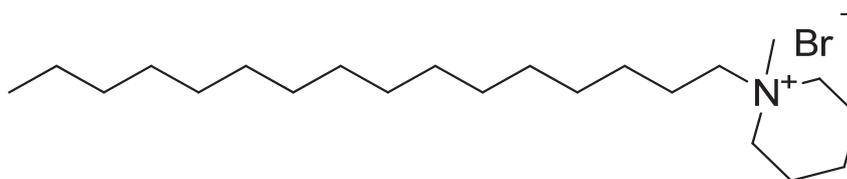
10 Según una realización preferente, el elemento trivalente X puede estar seleccionado entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos, preferentemente entre aluminio, boro y combinaciones de los mismos y más preferente aluminio.

15 De manera preferente, la fuente del elemento X es un óxido, un hidróxido, un halogenuro, un nitrato, un sulfato, un alcóxido, o una sal sódica o potásica del elemento X. En una realización más preferida, la fuente de aluminio puede estar seleccionada entre, al menos, cualquier sal de aluminio (por ejemplo nitrato de aluminio), o cualquier óxido de aluminio hidratado.

20 Según una realización particular de la presente invención, el compuesto orgánico ADEO1 es una sal de amonio cuaternario monocíclico que comprende la estructura  $R_1R_2\text{CicloN}^+$  (el N unido a  $R_1$ , a  $R_2$  y al ciclo), donde los grupos  $R_1$  y  $R_2$  son cadenas alquílicas lineales comprendidas entre 1-6 y 6-22 átomos de carbono, respectivamente y el "Ciclo" se refiere a una cadena alquílica lineal de entre 4-7 átomos de carbono, cuyos carbonos terminales se unen al N del amonio cuaternario correspondiente, de  
25 manera que dicha cadena alquílica lineal junto al átomo de N conforman un heterociclo.

Preferiblemente ADEO1 son halogenuros ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) o hidróxidos ( $OH^-$ ) de amonio.

30 Preferiblemente, ADEO1 es el compuesto de fórmula siguiente (hexadecilmetilpiperidinio).



5 Según una realización particular de la presente invención, el ADEO2 puede estar seleccionada entre cualquier amina o sal de amonio que dirija la síntesis hacia la cristalización de zeolita con estructura ferrierita, y combinaciones de los mismos. La condición que debe cumplir el compuesto orgánico ADEO2 es que en su presencia se favorezca la síntesis de la zeolita ferrierita. Algunos de los compuestos orgánicos que cumplen esta condición son las aminas cíclicas como la piperidina, diaminas cíclicas como el DABCO, o no cíclicas como la etilendiamina. Otras moléculas son la sal de

10 bencilmetilpirrolidinio, la quinuclidina el 1-6 bis (N-metilpirrolidinio) hexano, la ciclohexilamina, la colina y el tetrametilamonio.

ADEO1 y ADEO2 son diferentes y la presencia de ambos es necesaria para obtener la zeolita Ferririta nanocristalina.

15 ADEO2 puede estar seleccionado entre mono-aminas, diaminas o poliaminas primarias, secundarias o terciarias, o sales de mono-amonio, diamonio, poliamonio cuaternarios, y combinaciones de los mismos.

Según una realización particular de la presente invención, ADEO2 puede estar seleccionado entre N-alkil-pirrolidinas, N-alkil-piperidinas, N-alkil-N-hexametileniminas, N-alkil-N.heptameteniminas, N-alkil-pirrolidinos, N-alkil-piperidinos, N-alkil-N-hexametilenamonios, N-alkil-Nheptametenamonios y combinaciones de los mismos, donde los grupos alkil son preferiblemente alkilos C1-C8, lineales o ramificados.

20

De manera preferente ADEO2 puede ser pirrolidina, piperidina o hexametilenimina o combinaciones de los mismos.

25

En una realización preferida de la invención, la fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A) es seleccionada de óxidos, hidróxidos y sales de dicho elemento alcalino o alcalinotérreo.

En una realización preferida de la invención, el elemento alcalino o alcalinotérreo es sodio o potasio.

30

Según la presente invención, la mezcla obtenida en la etapa i) se somete a una etapa de síntesis de la zeolita (material cristalino) en un reactor o autoclave. El paso de síntesis de la zeolita descrito en ii) se puede llevar a cabo preferentemente en autoclaves, en condiciones que pueden ser estáticas o dinámicas a una temperatura seleccionada entre 80 y 200°C, preferentemente entre 90 y 185°C y más preferentemente entre 100 y 175°C y un tiempo de cristalización que puede estar comprendido entre 6 horas y 50 días, preferentemente entre 1 y 35 días, y más preferentemente entre 2 y 25 días. Hay que tener en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de diferentes fuentes lo que puede hacer variar las condiciones de síntesis o cristalización de la zeolita descritas.

Según una realización particular del proceso de la presente invención, es posible añadir cristales de ferrierita a la mezcla de síntesis, que actúan como semillas favoreciendo la síntesis descrita, en una cantidad de hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de X e Y introducida en el medio de síntesis, expresada en forma de óxidos equivalentes a las fuentes de X e Y. Estos cristales pueden añadirse antes o durante la etapa ii).

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

El procedimiento de la presente invención puede comprender, además, la eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material mediante cualquier técnica de eliminación/extracción conocida. La eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material se llevaría a cabo después de la etapa iii) de recuperación del material.

Según una realización particular, la eliminación del compuesto orgánico recluido en el interior del material se puede llevar a cabo mediante un tratamiento térmico o calcinación a temperaturas superiores a 25°C, preferentemente entre 100 y 1000°C, más preferido entre 300 y 700°C y durante un periodo de tiempo comprendido preferentemente entre 2 minutos y 25 horas, más preferido entre 1 hora y 15 horas.

Tras la calcinación (eliminación de compuestos orgánicos), el material obtenido tendría la fórmula:  $xX_2O_3 : yYO_2 : rA'$ , que se ha descrito en el primer aspecto de la invención.

Según otra realización particular, el material zeolítico producido según la presente invención, bien sea calcinado o no, puede ser peletizado utilizando cualquier técnica conocida. Preferiblemente es peletizado a un tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm (longitud), que es la fracción de partículas recuperada entre dos tamices con  
5 mallas de 60 y 40 aperturas por pulgada lineal (MESH), respectivamente.

Según una realización preferente, cualquier catión presente en el material zeolítico producido según la presente invención puede ser intercambiado mediante intercambio iónico por otros cationes utilizando técnicas convencionales. Así pues, dependiendo de la relación molar  $X_2O_3/YO_2$  del material sintetizado, cualquier catión presente en el  
10 material puede ser intercambiado, por lo menos en parte, mediante intercambio iónico por cualquiera de los procedimientos descritos en el Estado del Arte. A modo de ejemplo, el intercambio iónico se lleva a cabo suspendiendo el material zeolítico sintetizado en una disolución acuosa que contiene los cationes a intercambiar, a una temperatura entre 20 y 100°C durante un tiempo de entre 10 minutos a 100 horas. Al  
15 finalizar el intercambio se recupera el sólido por filtración o centrifugación. Dichos cationes pueden estar seleccionados preferentemente entre metales, protones, precursores de protones y mezclas de ellos, y más preferentemente el catión de intercambio es un protón o un precursor de protón y combinaciones de los mismos.

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

Un tercer aspecto de la invención se refiere al uso de los materiales descritos  
30 anteriormente y obtenidos según el procedimiento de síntesis de la presente invención como catalizadores para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos, como por ejemplo olefinas, n-parafinas, aromáticos o alcoholes, en productos de mayor valor añadido, como combustibles líquidos (gasolina, diésel, queroseno), xilenos, y en concreto p-xileno, o alquenos de cadena corta como

propileno, o como tamiz molecular para la eliminación/separación de corrientes formadas por mezclas de hidrocarburos (por ejemplo mezclas de gases) poniendo en contacto las alimentaciones con el material obtenido.

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

10 Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención, conteniendo o no componentes hidrogenantes-deshidrogenantes, puede ser utilizado como catalizador en procesos de alquilación de aromáticos, en procesos de dealquilación de alquil aromáticos, transalquilación de alquilarómicos, isomerización de alquil aromáticos, o en procesos combinados de dealquilación y transalquilación de alquilarómicos, para la producción de aromáticos de mayor valor añadido como, por  
15 ejemplo, el benceno, el *p*-xileno o el isopropilbenceno,.

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado como catalizador en procesos de isomerización y/o hidroisomerización de parafinas lineales, como por ejemplo en procesos de isomerización de buteno a isobuteno, en procesos de isomerización de n-parafinas  
20 pertenecientes a la fracción de nafta a las correspondientes isoparafinas, o en procesos de isomerización de n-parafinas de cadena larga (procesos de desparafinado o isodewaxing).

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado como catalizador en procesos de craqueo de hidrocarburos, para la  
25 producción de olefinas ligeras o en procesos de conversión de metanol a hidrocarburos, como por ejemplo propileno, a olefinas ligeras o hidrocarburos pertenecientes a la fracción de gasolina.

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

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

**FIG. 1:** Patrones de difracción de rayos X de los materiales obtenidos en los Ejemplos 2-5 de la presente invención.

5

**FIG. 2:** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, del inglés *Field emission scanning electron microscopy*) (izquierda) y de microscopía electrónica de transmisión (TEM, del inglés *Transmission electron microscopy*) (derecha) de los materiales obtenidos según los Ejemplos 2 (fig. 2A), 4 (fig. 2B) y 5 (fig. 2C) de la presente invención.

10

**EJEMPLOS**

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

**Ejemplo 1: Síntesis del ADEO hexadecilmetilpiperidinio (C<sub>16</sub>MPip) como ADEO1**

Para la síntesis del bromuro de hexadecilmetilpiperidinio (C<sub>16</sub>MPip, Mw = 404,51 g/mol) se añade 0,1 mol de 1-bromohexadecano (Acros Organics, 97%, Mw = 305,34 g/mol) y 0,12 mol de N-metilpiperidina (Sigma-Aldrich, 99%, Mw = 99,18 g/mol) a 400 mL de acetonitrilo. La solución se calienta a 80°C y se mantiene a esta temperatura durante 24 h. Tras la reacción la solución se concentra en rotavapor y el producto se precipita con dietiléter, se filtra y se lava con más dietiléter. Se obtiene un sólido blanco que se seca a vacío y a 50°C durante 5 horas para eliminar totalmente los disolventes. El rendimiento es del 92%.

25

**Ejemplo 2: Síntesis de ferrierita nanocrystalina de relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30 en el gel a una temperatura de 150°C.**

En un primer paso se añaden 9,429 g de agua destilada a 3,2 g de una disolución de NaOH (fuente del elemento A) al 10% ( $8 \cdot 10^{-3}$  mol) preparada previamente. A continuación, y bajo agitación vigorosa, se añade 3,005 g de sílice coloidal (Ludox AS-40, 0,02 mol) como fuente del elemento Y, seguido de 0,405 g del ADEO1 C<sub>16</sub>MPip ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol). Una vez disuelto el ADEO1 se añaden 0,444 g de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O (Panreac,  $6,67 \cdot 10^{-4}$  mol) como fuente del elemento X, y se mantiene la agitación hasta

30

su total disolución. En ese momento se añaden 0,341 g de piperidina como ADEO2 (Sigma-Aldrich,  $4 \cdot 10^{-3}$  mol) gota a gota, y el gel resultante se agita de forma vigorosa durante 4 horas a temperatura ambiente. El gel, de composición final  $0,2 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ SiO}_2 : 0,033 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,2 \text{ Piperidina} : 0,05 \text{ C}_{16}\text{MPip} : 40 \text{ H}_2\text{O}$ , se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se mantiene a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  durante 7 días, en condiciones de agitación. Transcurrido ese tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua hasta reducir el pH por debajo de 9 y se seca a  $100^\circ\text{C}$ . El sólido obtenido se calcina en aire a  $550^\circ\text{C}$  durante 10 h. El sólido calcinado se intercambia con una solución 2,5 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durante 2 h a  $80^\circ\text{C}$ , utilizando una relación líquido-sólido de 10:1. Tras lavar con agua destilada hasta ausencia de cloruros el sólido se seca a  $100^\circ\text{C}$  y se calcina a  $550^\circ\text{C}$  durante 4 horas para obtener la zeolita en su forma ácida.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la zeolita ferrierita (ver Ejemplo 2 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 11,9. Las propiedades texturales del material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 2 de la presente invención se han calculado por adsorción/desorción de  $\text{N}_2$ , obteniéndose  $398 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $241 \text{ m}^2/\text{g}$ , y  $157 \text{ m}^2/\text{g}$ , para el área total BET, área de microporo y área externa, respectivamente. El material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 2 presenta nanocristales con dos morfologías diferentes, nanocristales de morfología isotrópica y tamaños de 5-15 nm, y nanocristales de morfología laminar (ver imagen de TEM en la Figura 2). En los cristales de morfología isotrópica y dimensiones de 5-15 nm, la longitud de los canales de 10 átomos T, paralelos a la dirección [001], es de unos 5-15 nm. Los altos valores de área BET y área externa son debidos al tamaño pequeño de los nanocristales de ferrierita obtenidos según el presente ejemplo.

### **Ejemplo 3: Síntesis de ferrierita nanocristalina de relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$ en el gel a una temperatura de $150^\circ\text{C}$ .**

En un primer paso se añaden 9,537 g de agua destilada ultrapura a 3,2 g de una disolución de NaOH (fuente del elemento A) al 10% ( $8 \cdot 10^{-3}$  mol) preparada previamente. A continuación, y bajo agitación vigorosa, se añaden 3,005 g de sílice coloidal (Ludox AS-40, 0,02 mol) como fuente del elemento Y, seguido de 0,405 g del ADEO1  $\text{C}_{16}\text{MPip}$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol). Una vez disuelto el ADEO1 se añaden 0,222 g de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (Panreac,  $3,33 \cdot 10^{-4}$  mol) como fuente del elemento X, y se mantiene la agitación hasta su total disolución. En ese momento se añaden 0,341 g de

piperidina como ADEO2 (Sigma-Aldrich,  $4 \cdot 10^{-3}$  mol) gota a gota, y el gel resultante se agita de forma vigorosa durante 4 horas a temperatura ambiente. El gel, de composición final 0,2 Na<sub>2</sub>O : 1 SiO<sub>2</sub> : 0,017 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,2 Piperidina : 0,05 C<sub>16</sub>MPip : 40 H<sub>2</sub>O, se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se mantiene a una temperatura de 150°C durante 7 días, en condiciones de agitación. Transcurrido ese tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua hasta reducir el pH por debajo de 9 y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 10 h. El sólido calcinado se intercambia con una solución 2,5 M de NH<sub>4</sub>Cl durante 2 h a 80°C, utilizando una relación líquido-sólido de 10:1. Tras lavar con agua destilada hasta ausencia de cloruros el sólido se seca a 100°C y se calcina a 550°C durante 4 horas para obtener la zeolita en su forma ácida.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la zeolita ferrierita (ver Ejemplo 3 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 18,2. Las propiedades texturales del material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 3 de la presente invención se han calculado por adsorción/desorción de N<sub>2</sub>, obteniéndose 366 m<sup>2</sup>/g, 231 m<sup>2</sup>/g, y 135 m<sup>2</sup>/g, para el área total BET, área de microporo y área externa, respectivamente.

**Ejemplo 4: Síntesis de ferrierita nanocristalina de relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30 en el gel a una temperatura de 120°C.**

En un primer paso se añaden 9,429 g de agua destilada ultrapura a 3,2 g de una disolución de NaOH (fuente del elemento A) al 10% ( $8 \cdot 10^{-3}$  mol) preparada previamente. A continuación, y bajo agitación vigorosa, se añade 3,005 g de sílice coloidal (Ludox AS-40, 0,02 mol) como fuente del elemento Y, seguido de 0,405 g del ADEO1 C<sub>16</sub>MPip ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol). Una vez disuelto el ADEO1 se añade 0,444 g de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O (Panreac,  $6,67 \cdot 10^{-4}$  mol) como fuente del elemento X y se mantiene la agitación hasta su total disolución. En ese momento se añade 0,341 g de piperidina como ADEO2 (Sigma-Aldrich,  $4 \cdot 10^{-3}$  mol) gota a gota, y el gel resultante se agita de forma vigorosa durante 4 horas a temperatura ambiente. El gel, de composición final 0,2 Na<sub>2</sub>O : 1 SiO<sub>2</sub> : 0,033 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,2 Piperidina : 0,05 C<sub>16</sub>MPip : 40 H<sub>2</sub>O, se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se mantiene a una temperatura de 120°C durante 17 días, en condiciones de agitación. Transcurrido ese tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua hasta reducir el pH por debajo de 9 y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 10 h. El sólido calcinado se intercambia con una solución 2,5 M de

NH<sub>4</sub>Cl durante 2 h a 80°C, utilizando una relación líquido-sólido de 10:1. Tras lavar con agua destilada hasta ausencia de cloruros el sólido se seca a 100°C y se calcina a 550°C durante 4 horas para obtener la zeolita en su forma ácida.

5 Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la zeolita ferrierita (ver Ejemplo 4 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 10,5. Las propiedades texturales del material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 4 de la presente invención se han calculado por adsorción/desorción de N<sub>2</sub>, obteniéndose 447 m<sup>2</sup>/g, 187 m<sup>2</sup>/g, y 262 m<sup>2</sup>/g, para el área total BET, área de microporo y área externa, respectivamente. El  
10 material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 4 presenta nanocristales con dos morfologías diferentes, nanocristales de morfología isotrópica y tamaños de 5-15 nm, y nanocristales de morfología laminar (ver imagen de TEM en la Figura 2). En la Figura 2 se aprecia claramente que la proporción de nanocristales laminares en la muestra obtenida de acuerdo al Ejemplo 4 es mucho menor que en la muestra obtenida de  
15 acuerdo al Ejemplo 2. Los mayores valores de área BET y área externa son debidos a la mayor proporción de nanocristales con morfología isotrópica y tamaños de 5-15 nm presentes en la ferrierita obtenida según el presente ejemplo, cristales en los que la longitud de los canales de 10 átomos T, paralelos a la dirección [001], será de 5-15 nm.

20 **Ejemplo 5: Síntesis de ferrierita microcristalina de relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30 en el gel a una temperatura de 150°C. (comparativo)**

Para sintetizar ferrierita microcristalina se añaden 8,795 g de agua destilada ultrapura a 3,888 g de una disolución de NaOH (fuente del elemento A) al 10% (0,0972 mol) preparada previamente. A continuación, y bajo agitación vigorosa, se añade 3,005 g  
25 de sílice coloidal (Ludox AS-40, 0,02 mol) como fuente del elemento Y, seguido de 0,444 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O (Panreac, 6,67·10<sup>-4</sup> mol) como fuente del elemento X. Tras añadir 0,760 g de piperidina como ADEO2 (Sigma-Aldrich, 0,0089 mol), el gel resultante se agita de forma vigorosa durante 4 horas a temperatura ambiente. El gel, de composición final 0,243 Na<sub>2</sub>O : 1 SiO<sub>2</sub> : 0,033 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,446 Piperidina : 40 H<sub>2</sub>O, se  
30 transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se mantiene a una temperatura de 150°C durante 5 días, en condiciones de agitación. Transcurrido ese tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua hasta reducir el pH por debajo de 9 y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 10 h. El sólido calcinado se intercambia con una

solución 2,5 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durante 2 h a  $80^\circ\text{C}$ , utilizando una relación líquido-sólido de 10:1. Tras lavar con agua destilada hasta ausencia de cloruros el sólido se seca a  $100^\circ\text{C}$  y se calcina a  $550^\circ\text{C}$  durante 4 horas para obtener la zeolita en su forma ácida.

5 Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la zeolita ferrierita (ver Ejemplo 5 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 8,9. Las propiedades texturales del material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 5 de la presente invención se han calculado por adsorción/desorción de  $\text{N}_2$ , obteniéndose  $319 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $302 \text{ m}^2/\text{g}$ , y  $17 \text{ m}^2/\text{g}$ , para el área total BET, área de microporo y área externa, respectivamente. El  
10 material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 5 presenta cristales en forma de láminas, con dimensiones de  $0,6 \times 1,0 \mu\text{m}$  en el plano *bc* y espesor de lámina de 40-100 nm. (ver imagen de TEM en la Figura 2). La longitud de los canales de 10 átomos T, paralelos a la dirección [001] será, por tanto, de unos 1000 nm. En la Figura 2 se aprecia claramente el mayor tamaño de cristal de la muestra obtenida de acuerdo al  
15 Ejemplo 5 en comparación a los tamaños de cristal de las muestras obtenidas de acuerdo a los Ejemplos 2, 3 y 4. Como consecuencia de este mayor tamaño de cristal, la muestra obtenida de acuerdo al Ejemplo 5 presenta valores más bajos de área total BET y de área externa que las muestras obtenidas de acuerdo a los Ejemplos 2, 3 y 4.

**Ejemplo 6: Ensayo catalítico para la reacción de oligomerización de 1-penteno empleando el material sintetizado según el Ejemplo 2.**  
20

El material sintetizado según el Ejemplo 2 se ha peletizado seleccionando el tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm, para llevar a cabo la reacción de oligomerización de 1-penteno. La zeolita ferrierita (0,260 g) se diluye con carburo de silicio (0,59-0,84 mm) hasta un volumen de lecho catalítico total de 4,0 ml. El catalizador diluido se introduce  
25 en un reactor tubular de acero de 1 cm de diámetro interno, y se activa subiendo a una temperatura de  $520^\circ\text{C}$  en flujo de nitrógeno (200 ml/min), y manteniendo a esta temperatura en flujo de aire (200 ml/min) durante 5 horas. A continuación, se baja la temperatura hasta la temperatura de reacción,  $200^\circ\text{C}$ , y se presuriza el sistema con  $\text{N}_2$  hasta la presión de trabajo de 40 bar. En ese momento se aísla el reactor y se  
30 alimenta la mezcla reactante (1-penteno:*n*-heptano, en una relación molar 60:40) por una conducción paralela hasta conseguir un caudal y una composición constante, momento en que la alimentación se pasa de nuevo a través del reactor, y que se considera el inicio de la reacción. La velocidad espacial empleada, WHSV (Weight

Hour Space Velocity) referida al 1-penteno, ha sido de  $7,7 \text{ h}^{-1}$ . En estas condiciones experimentales la mezcla se encuentra en fase líquida.

5 A la salida del reactor la corriente de productos se despresuriza y se vaporiza para ser analizada en línea en un cromatógrafo de gases Varian 3800, equipado con una columna CP-Sil 5CB de 25 m, un detector de ionización de llama (FID), y utilizando el n-heptano, inerte en nuestras condiciones experimentales, como patrón interno.

10 Además, la mezcla de productos  $C_{5+}$  se condensa y se analiza por destilación simulada (excluyendo el n-heptano de la fracción de nafta), para la determinación de la selectividad en los productos líquidos. Los puntos de corte para las fracciones consideradas son los siguientes:

- Nafta:  $C_5 - 173,9 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Diésel:  $173,9 - 391,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Fracción pesada:  $391,1 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

15 Los resultados catalíticos del material sintetizado según el Ejemplo 2 de la presente invención se resumen en la Tabla 1 (véase la tabla al final de los ejemplos).

**Ejemplo 7: Ensayo catalítico para la reacción de oligomerización de 1-penteno empleando el material sintetizado según el Ejemplo 4.**

20 El material sintetizado según el Ejemplo 4 se ha peletizado seleccionando el tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm, para llevar a cabo la reacción de oligomerización de 1-penteno, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 6.

Los resultados catalíticos obtenidos con el material sintetizado según el Ejemplo 4, de la presente invención se muestran en la Tabla 1.

**Ejemplo 8: Ensayo catalítico para la reacción de oligomerización de 1-penteno empleando el material sintetizado según el Ejemplo 5.**

25 La zeolita ferrierita microcristalina, sintetizada según el Ejemplo 5, se ha peletizado seleccionando el tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm, para llevar a cabo la reacción de oligomerización de 1-penteno, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 6.

Los resultados catalíticos obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Comparando los resultados de los tres materiales presentados en la Tabla 1 se concluye que los catalizadores basados en la zeolita ferrierita nanocrystalina obtenida según los Ejemplos 2 y 4, son mucho más activos que el catalizador basado en zeolita ferrierita microcrystalina obtenida según el Ejemplo 5 para la reacción de oligomerización de 1-penteno. Así, la conversión media de olefina a una velocidad espacial, WHSV, de  $7,7 \text{ h}^{-1}$ , en el intervalo de tiempo de reacción (TOS) de 0-3 horas, es de 99, 97 y 81%, respectivamente. Las ventajas derivadas del menor tamaño de cristal en las ferrieritas nanocrystalinas sintetizadas según los Ejemplos 2 y 4 se hacen más evidentes a tiempos de reacción (TOS) mayores. De hecho, la conversión media de olefina en el intervalo de TOS de 3-6 h se mantiene en valores próximos a 91% en el caso del Ejemplo 2, en valores de 97% en el caso del Ejemplo 4, y disminuye a valores del 29% en el caso de la ferrierita microcrystalina, sintetizada según el Ejemplo 5. Además de la mayor actividad y la mayor estabilidad frente a la desactivación con el tiempo de reacción, las ferrieritas nanocrystalinas sintetizadas de acuerdo a los ejemplos 2 y 4 de la presente invención son mucho más selectivas a la fracción diésel (50 y 48,6% peso), el combustible con mayor demanda en Europa, que la ferrierita microcrystalina sintetizada según el Ejemplo comparativo 5 (18,9% peso).

Comparando los resultados obtenidos con las ferrieritas nanocrystalinas sintetizadas de acuerdo a los Ejemplos 2 y 4, se concluye que los dos catalizadores presentan una conversión comparable a tiempos cortos de reacción (conversiones de 98 y 97%, respectivamente, a TOS=0-3 h), pero el catalizador correspondiente al Ejemplo 4, que presenta una mayor proporción de nanocrystalos de morfología isotrópica con tamaños comprendidos en el intervalo de 5-15 nm, presenta mayor estabilidad frente a la desactivación que el catalizador correspondiente al Ejemplo 2, que presenta mayor proporción de crystalos con morfología laminar (conversiones de 97 y 91%, respectivamente, en el intervalo de TOS=3-6 h).

Se demuestra así la mejora obtenida al utilizar como catalizador para la oligomerización de olefinas ligeras una zeolita ferrierita en su forma nanocrystalina, caracterizada porque la dimensión de sus crystalos a lo largo de la dirección cristalográfica [001] está comprendida en el intervalo de 5 a 15 nm, sintetizada según la presente invención. Además de la mayor actividad y la mayor estabilidad frente a la desactivación con el tiempo de reacción, las ferrieritas nanocrystalinas sintetizadas de acuerdo a los Ejemplos 2 y 4 de la presente invención son más selectivas a la fracción

diésel, el combustible con mayor demanda en Europa, que la ferrierita microcristalina sintetizada según el Ejemplo 5.

Tabla 1: Conversión de 1-penteno (X, %) y selectividad a las distintas fracciones de productos en C<sub>5+</sub> (nafta, S<sub>NAFTA</sub>, diesel, S<sub>DIESEL</sub> y pesados, S<sub>PESADOS</sub>, % peso) obtenidos en la reacción de oligomerización de 1-penteno, utilizando como catalizadores los materiales preparados según los s Ejemplos 2, 3 y 5 de la presente invención. Valores correspondientes a los productos líquidos recogidos a valores de TOS de 0-3 h y de 3-6 horas.

		WHSV=7.7 h <sup>-1</sup>											
Catalizador		Ejemplo 2				Ejemplo 4				Ejemplo 5			
TOS (h)	X	S <sub>NAFTA</sub>	S <sub>DIESEL</sub>	S <sub>PESADOS</sub>	X	S <sub>NAFTA</sub>	S <sub>DIESEL</sub>	S <sub>PESADOS</sub>	X	S <sub>NAFTA</sub>	S <sub>DIESEL</sub>	S <sub>PESADOS</sub>	
0-3	98	47,7	50,0	0,3	97	51,2	48,6	0,2	81	80,6	18,9	0,5	
3-6	91	51,1	48,5	0,4	97	47,1	52,7	0,2	29	87,5	12,5	0,0	

**REIVINDICACIONES**

1. Material zeolítico con estructura Ferrierita, caracterizado porque la dimensión de los cristales de dicho material zeolítico a lo largo de la dirección cristalográfica [001] está  
5 comprendida en el intervalo de 5 a 100 nm.

2. Material, según reivindicación 1 donde la dimensión de los cristales de dicho material zeolítico a lo largo de la dirección cristalográfica [001] está comprendida en el intervalo de 5 a 15 nm.

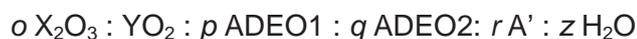
3. Material, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-2, donde la  
10 dimensión de los cristales de dicho material zeolítico a lo largo de la dirección cristalográfica [010] está comprendida en el intervalo de 5 a 100 nm,

4. Material, según reivindicación 3, donde la dimensión de los cristales de dicho material zeolítico a lo largo de la dirección cristalográfica [010] está comprendida en el intervalo de 5 a 15 nm.

5. Material, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-4, donde la  
15 dimensión de los cristales de dicho material zeolítico a lo largo de la dirección cristalográfica [100] está comprendida en el intervalo de 2 a 100 nm,

6. Material, según reivindicación 5, donde la dimensión de los cristales de dicho material zeolítico a lo largo de la dirección cristalográfica [100] está comprendida en el  
20 intervalo 2 a 10 nm.

7. Material, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-6, caracterizado porque tiene la siguiente composición molar



25 donde

X es un elemento trivalente;

Y es un elemento tetravalente;

A' es un elemento alcalino o alcalinotérreo;

30 ADEO1 es una sal de amonio cuaternario monocíclica donde al menos uno de los sustituyentes unidos al nitrógeno es una cadena alquílica lineal formada por entre 6-22 átomos de carbono,

ADEO2 está seleccionado entre una amina, una sal de amonio o

combinaciones de los mismos

o está comprendido en el intervalo de 0 a 0,5, preferentemente entre 0,003 a 0,1; y más preferentemente entre 0,01 a 0,075;

5  $p$  está comprendido en el intervalo de 0,001 a 1, preferentemente entre 0,001 a 0,5; y más preferentemente entre 0,001 a 0,2;

$q$  está comprendido en el intervalo de 0,01 a 2, preferentemente entre 0,05 a 1; y más preferentemente entre 0,1 a 0,6;

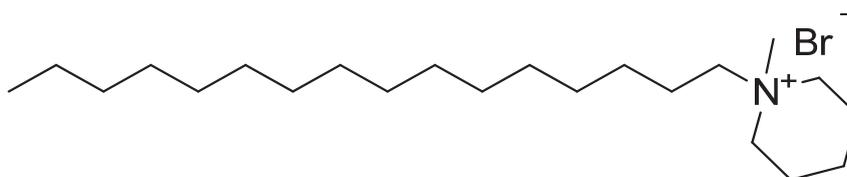
$r$  está comprendido en el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre 0 a 1; y más preferentemente entre 0 a 0,8;

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

8. Material según reivindicación 7, donde ADEO1 es una sal de amonio cuaternario monocíclico que comprende la estructura  $R_1R_2\text{CicloN}^+$  donde el "Ciclo" se refiere a una cadena alquílica lineal de entre 4-7 átomos de carbono, cuyos carbonos terminales se unen al N del amonio cuaternario correspondiente, de manera que dicha cadena alquílica lineal junto al átomo de N conforman un heterociclo y los grupos  $R_1$  y  $R_2$  son cadenas alquílicas lineales comprendidas entre 1-6 y 6-22 átomos de carbono, respectivamente.

20

9. Material según cualquiera de las reivindicaciones 7-8 donde ADEO1 es el compuesto de fórmula siguiente:



25

10. Material según cualquiera de las reivindicaciones 7-9 donde ADEO2 está seleccionado de entre mono-aminas, diaminas o poliaminas primarias, secundarias o terciarias, sales de mono-amonio, diamonio, poliamonio cuaternarios, o combinaciones de los mismos.

30

11. Material según cualquiera de las reivindicaciones 7-10 donde ADEO2 está seleccionado de N-alkil-pirrolidinas, N-alkil-piperidinas, N-alkil-N-

hexameteniminas, N-alquil-N.heptameteniminas, N-alquil-pirrolidinos, N-alquil-piperidinos, Nalquil-N-hexametenamonios, N-alquil-N-heptametenamonios o combinaciones de los mismos.

- 5 12. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-6, caracterizado porque tiene la siguiente composición molar:



donde

- X es un elemento trivalente;  
 10 Y es un elemento tetravalente; y  
 A' es un elemento alcalino o alcalinotérreo;  
 o está comprendido en el intervalo 0 y 0,5;  
 r está comprendido en el intervalo de 0 a 2.

- 15 13. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 7-12, donde el elemento tetravalente Y está seleccionado entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio y combinaciones de los mismos.

- 20 14. Material según cualquiera de las reivindicaciones 7-13, donde el elemento trivalente X está seleccionado entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos.

15. Material según cualquiera de las reivindicaciones 7-14, caracterizado porque A' es sodio o potasio.

25

16. Procedimiento de síntesis de un material zeolítico con estructura Ferrierita en su forma nanocrystalina como descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado dicho procedimiento porque comprende, al menos, los siguientes pasos:

- 30 i) Preparación de una mezcla, también denominada gel de síntesis, que comprende al menos: agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y, al menos una fuente de un elemento trivalente X, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), y al menos dos compuestos orgánicos ADEO1 y ADEO2, donde ADEO1 es una sal de amonio cuaternario monocíclica donde al menos uno de los sustituyentes  
 35 unidos al nitrógeno es una cadena alquílica lineal formada por entre 6-22

átomos de carbono, y ADEO2 está seleccionado entre una amina, una sal de amonio o combinaciones de los mismos, donde la composición molar de la mezcla, expresada en forma de los óxidos equivalentes de los elementos presentes en la misma, es:



*l* está comprendido en el intervalo de 0 a 0,5, preferentemente entre 0,003 a 0,1; y más preferentemente entre 0,01 a 0,075;

10 *m* está comprendido en el intervalo de 0,001 a 1, preferentemente entre 0,001 a 0,5; y más preferentemente entre 0,001 a 0,2;

*n* está comprendido en el intervalo de 0,01 a 2, preferentemente entre 0,05 a 1; y más preferentemente entre 0,1 a 0,6;

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

15 *y* está comprendido en el intervalo de 2 a 200, preferentemente entre 5 a 150, y más preferentemente entre 7 a 100;

ii) síntesis de la zeolita partiendo de la mezcla obtenida en i) en un reactor a temperatura comprendida en el intervalo de 80-200°C durante un periodo de tiempo comprendido en el intervalo de 6 horas a 50 días;

20 iii) recuperación del material cristalino zeolítico con estructura Ferrierita obtenido en ii).

17. Procedimiento según reivindicación 16 donde el elemento tetravalente Y está seleccionado entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los  
25 mismos.

18. Procedimiento según reivindicación 17 donde el elemento tetravalente Y es silicio.

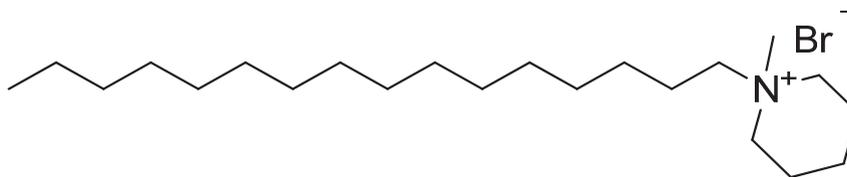
19. Procedimiento según reivindicación 18 donde la fuente de silicio es seleccionada  
30 entre óxido de silicio, alcóxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice fumante, un silicato, ácido silícico, un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16-19, donde el  
35 elemento trivalente X está seleccionado entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16-20, donde el compuesto orgánico ADEO1 es una sal de amonio cuaternario monocíclico que comprende la estructura  $R_1R_2\text{CicloN}^+$  donde el "Ciclo" se refiere a una cadena alquílica lineal de entre 4-7 átomos de carbono, cuyos carbonos terminales se unen al N del amonio cuaternario correspondiente, de manera que dicha cadena alquílica lineal junto al átomo de N conforman un heterociclo y los grupos  $R_1$  y  $R_2$  son cadenas alquílicas lineales comprendidas entre 1-6 y 6-22 átomos de carbono, respectivamente.

10

22. Procedimiento según reivindicación 21 donde ADEO1 es el compuesto de fórmula siguiente:



15

23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16-22, donde el compuesto orgánico ADEO2 está seleccionada entre mono-aminas, diaminas, poliaminas primarias, secundarias o terciarias, o sales de mono-amonio, diamonio o poliamonio cuaternarios y combinaciones de los mismos.

20

24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16-23, donde ADEO2 está seleccionado entre N-alquil-pirrolidinas, N-alquil-piperidinas, N-alquil-N-hexametileniminas, Nalquil-N.heptameteniminas, N-alquil-pirrolidinios, N-alquil-piperidinios, N-alquil-N-hexametilenamonios, N-alquil-N-heptametenamonios o combinaciones de los mismos.

25

25. Procedimiento según según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16-23, donde ADEO2 es seleccionada de pirrolidina, piperidina, hexametilenimina o combinaciones de los mismos.

30

26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16-25, donde la etapa ii) se lleva a cabo en un autoclave.

27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16-26, donde la etapa ii) se lleva a cabo entre 100 y 175°C.
- 5 28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16-27, que comprende la adición de cristales de zeolita ferrierita como semillas a la mezcla de síntesis en una cantidad hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de óxidos antes o durante el la etapa ii).
- 10 29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16-28 donde la etapa de recuperación iii) se lleva a cabo con una técnica de separación seleccionada entre decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación y combinaciones de las mismas.
- 15 30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16-29 que comprende, además, una etapa de eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material obtenido en la etapa iii).
- 20 31. Procedimiento según reivindicación 30 donde el proceso de eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material se realiza mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre 100 y 1000°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.
- 25 32. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16-31 donde el material zeolítico con estructura Ferrierita es peletizado.
33. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16-32 caracterizado porque cualquier catión presente en el material zeolítico con estructura Ferrierita es intercambiado mediante intercambio iónico por H<sup>+</sup> o un precursor de H<sup>+</sup>.
- 30 34. Uso de un material zeolítico con estructura Ferrierita descrito en las reivindicaciones 1 a 15 como catalizador en procesos para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o como tamiz molecular para su eliminación/separación de la corriente reactiva .

35. Uso según la reivindicación 34, para la producción de combustibles líquidos sintéticos seleccionados de gasolina o diésel a partir de olefinas ligeras.

5 36. Uso según la reivindicación 34, para la de alquilación, dealquilación, transalquilación, isomerización o combinaciones de los mismos de compuestos aromáticos

10 37. Uso según la reivindicación 34, para procesos de isomerización, hidroisomerización o combinaciones de los mismos de parafinas lineales.

38. Uso según la reivindicación 34, para la producción de olefinas ligeras mediante procesos de craqueo catalítico.

15 39. Uso según la reivindicación 34, para la conversión de metanol a hidrocarburos.

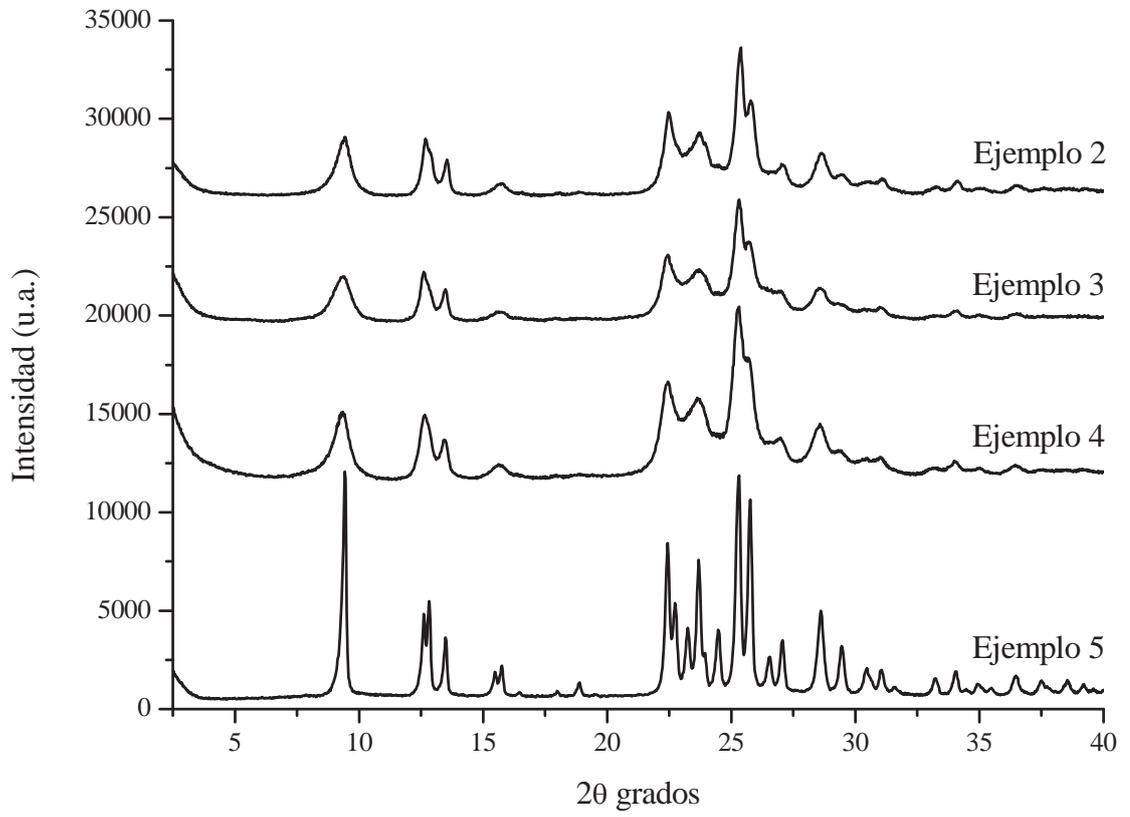
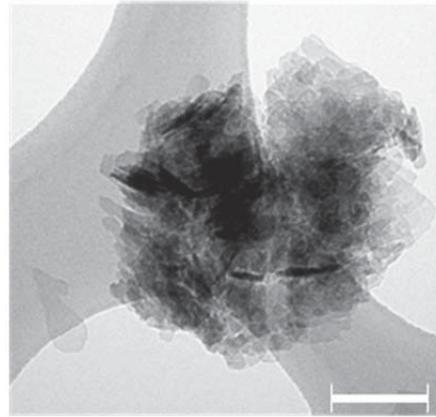
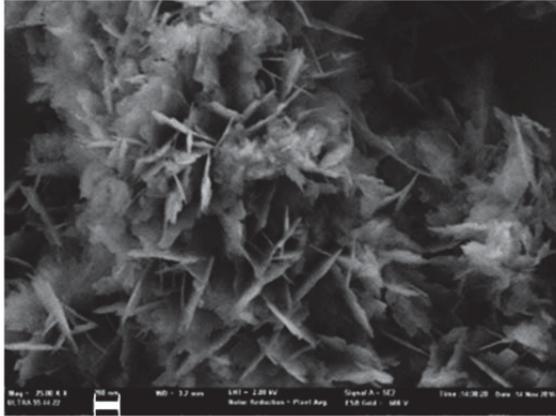
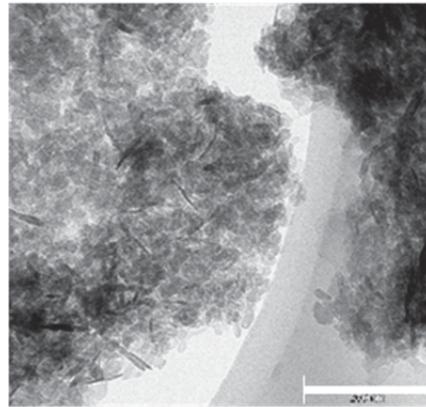
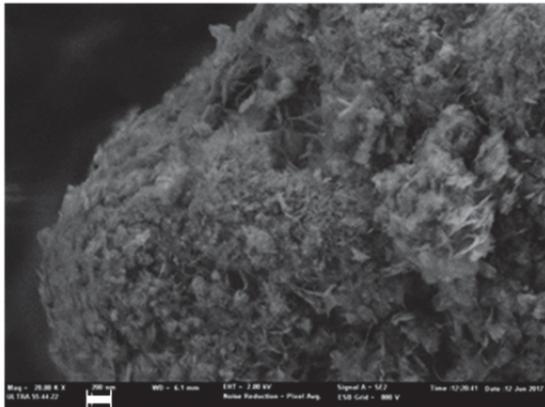


FIG. 1

2A)



2B)



2C)

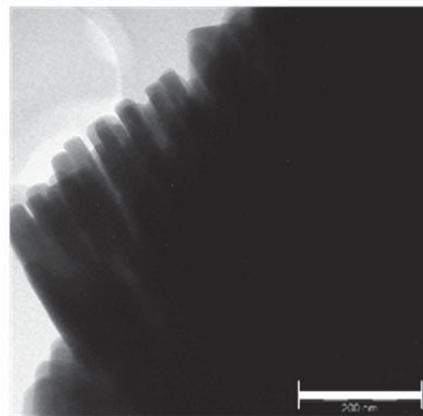


FIG. 2



- ②① N.º solicitud: 201731377  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.11.2017  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	HU, HAIQIANG, et al. Designing ferrierite-based catalysts with improved properties for skeletal isomerization of n-butene to isobutene. . RSC Advances, 20/06/2017, Vol. 5, N° 50, páginas 31535-31543, <DOI: 10.1039/C7RA04777K > apartado 2-3, Tabla 1.	1-39
A	SCHMIDT, JOEL E., et al.Diagnosing the Internal Architecture of Zeolite Ferrierite. ChemPhysChem, 15/08/2017, Vol. 18, Páginas 1-7 [en línea][recuperado el 12/01/2017]. , <DOI: 10.1002/cphc.201700583 >.páginas 4 - 5; Supporting Information.	1-39
A	CHU, WEIFENG, et al. Synthesis of FER zeolite with piperidine as structure-directing agent and its catalytic application. Chinese Journal of Catalysis, 05/11/2017, Vol. 38, páginas 1880-1887. apartados 2-3.	1-39
A	ZHU, XIAOCHUN, et al. Synthesis of hierarchical zeolites using an inexpensive mono-quaternary ammonium surfactant as mesopore. Chemical Communications, 01/01/2014, Vol. 50, Páginas 14658-14661, <DOI: 10.1039/c4cc06267a> página 14659.	1-39

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
14.02.2018

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C01B39/04** (2006.01)

**B01J29/65** (2006.01)

**B01J35/00** (2006.01)

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

C01B, B01J

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

INVENES, EPODOC