

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 629**

51 Int. Cl.:

**B01J 29/70** (2006.01)

**C01B 39/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2007 PCT/US2007/016004**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2008 WO08016477**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2007 E 07810449 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 2056964**

54 Título: **Una composición de tamiz molecular novedosa, un método de elaboración y un proceso de uso de la misma**

30 Prioridad:

**28.07.2006 US 834032 P**

**28.07.2006 US 834001 P**

**28.07.2006 US 834030 P**

**28.07.2006 US 834031 P**

**25.04.2007 US 926204 P**

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

**14.08.2019**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.**

**(100.0%)**

**5200 Bayway Drive**

**Baytown, TX 77520, US**

72 Inventor/es:

**ROTH, WIESLAW, J.;**

**MERTENS, MACHTELD, M.;**

**DE CLERCK, ELS, C. y**

**JOHNSON, IVY, D.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 722 629 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

Una composición de tamiz molecular novedosa, un método de elaboración y un proceso de uso de la misma

**Campo de la invención**

5 La presente divulgación se refiere a una composición de tamiz molecular novedosa, a métodos de elaboración y a un proceso de uso de la misma. En particular, esta divulgación se refiere a una composición de tamiz molecular novedosa que es un material de tipo EMM-10 o MCM-22 que tiene los rasgos de ángulo bajo de MCM-22-P y MCM-56.

**Antecedentes de esta divulgación**

10 Los materiales de tamiz molecular, tanto naturales como sintéticos, han demostrado en el pasado tener propiedades catalíticas para diversos tipos de conversión de hidrocarburos. Los tamices moleculares que encuentran aplicación en la catálisis incluyen cualquiera de los tamices moleculares cristalinos de origen natural o sintéticos. Los ejemplos de estas zeolitas incluyen zeolitas de poro grande, zeolitas de tamaño de poro intermedio y zeolitas de poro pequeño. Estas zeolitas y sus isotipos se describen en "Atlas of Zeolite Framework Types", eds. W. H. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, Elsevier, 5ª edición, 2001. Una zeolita de poro grande tiene generalmente un tamaño de poro de al menos aproximadamente 7 Å e incluye las zeolitas de tipo estructural LTL, VFI, MAZ, FAU, OFF, \*BEA y MOR (IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature). Los ejemplos de zeolitas de poro grande incluyen mazita, ofretita, zeolita L, VPI-5, zeolita Y, zeolita X, omega y Beta. Una zeolita de tamaño de poro intermedio tiene generalmente un tamaño de poro de aproximadamente 5 Å a menos de aproximadamente 7 Å e incluye, por ejemplo, zeolitas de tipo estructural MFI, MEL, EUO, MTT, MFS, AEL, AFO, HEU, FER, MWW y TON (IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature). Los ejemplos de zeolitas de tamaño de poro intermedio incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, MCM-22, silicalita 1 y silicalita 2. Una zeolita de tamaño de poro pequeño tiene un tamaño de poro de aproximadamente 3 Å a menos de aproximadamente 5,0 Å e incluye, por ejemplo, zeolitas de tipo estructural CHA, ERI, KFI, LEV, SOD y LTA (IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature). Los ejemplos de zeolitas de poro pequeño incluyen ZK-4, ZSM-2, SAPO-34, SAPO-35, ZK-14, SAPO-42, ZK-21, ZK-22, ZK-5, ZK-20, zeolita A, chabazita, zeolita T, gmelinita, ALPO-17 y clinoptilolita.

25 La patente de EE. UU. N° 4.439.409 hace referencia a una composición de tamiz molecular cristalino del material denominado PSH-3 y a su síntesis a partir de una mezcla de reacción para reacción hidrotérmica que contiene hexametilénimina, un compuesto orgánico que actúa como agente director para la síntesis de MCM-56 (patente de EE. UU. N° 5.362.697). La hexametilénimina se enseña también para uso en la síntesis de los tamices moleculares cristalinos MCM-22 (patente de EE. UU. n° 4.954.325) y MCM-49 (patente de EE. UU. n° 5.236.575). Se sintetiza una composición de tamiz molecular del material al que se hace referencia como zeolita SSZ-25 (patente de EE. UU. n° 4.826.667) a partir de una mezcla de reacción para reacción hidrotérmica que contiene un ión de amonio cuaternario de adamantano. La patente de EE. UU. n° 6.077.498 hace referencia a una composición de tamiz molecular cristalino del material denominado ITQ-1 y a su síntesis a partir de una mezcla de reacción para reacción hidrotérmica que contiene uno o una pluralidad de aditivos orgánicos.

35 Chem. Lett. Vol. 32, n° 6, páginas 542-543 (2003) de S. H. Lee, C. H. Shin y S. B Hong and Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 68, página 97-104 (2004) de S. H. Lee, C. H. Shin, D. K. Yang, S. D. Ahn, I. S. Nam y S. B Hong reseñaron un tamiz molecular MCM-22 sintetizado por cristalización de la mezcla de reacción para reacciones hidrotérmicas preparada a partir de agua, dibromuro de Me<sub>6</sub>-diquat-5, Ludox HS-40, nitrato de aluminio no hidratado y solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso. Las mezclas tenían una composición molar como se muestra en la Tabla I. Se cristalizaron las mezclas en condiciones de cristalización (como se muestran en la Tabla I) y se caracterizan como MCM-22 en fase pura con un tamaño de cristal de aproximadamente 0,5 x 0,05 µm (morfología de microplacas).

Tabla I

|  | Chem. Lett. Vol. 32, n° 6, páginas 542-543 (2003) | Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 68, páginas 97-104 (2004) |     |
|--|---|--|-----|
| <u>Composición molar de la mezcla</u>            |   |  |     |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60  | 30   | 60  |
| H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>                | 40  | 40   | 40  |
| OH/SiO <sub>2</sub> *                            | 0,63  | 0,4  | 0,5 |
| OH/SiO <sub>2</sub> **                           | 0,73  | 0,6  | 0,6 |
| Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>                | 0,73  | 0,6  | 0,6 |

|  |   |  |          |
|--|---|--|----------|
|  | Chem. Lett. Vol. 32, nº 6, páginas 542-543 (2003) | Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 68, páginas 97-104 (2004) |          |
| <u>Composición molar de la mezcla</u>  |   |  |          |
| R/SiO <sub>2</sub>   | 0,15  | 0,1  | 0,1      |
| <u>Condiciones de cristalización</u>   |   |  |          |
| Temperatura (°C)   | 160   |  |          |
| Velocidad de agitación (RPM)   | 100   |  |          |
| Tiempo (h)   | 168   |  |          |
| <u>Caracterización del producto</u>  |   |  |          |
| Resultado de XRD   | MCM-22 en fase pura                               |  |          |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (relación molar)  | 38  |  |          |
| Área de BET (m <sup>2</sup> /g)  | 438   |  |          |
| Tamaño de cristal  | 0,5 x 0,05 µm                                     |  |          |
| Morfología   | Plaqueta  |  | Plaqueta |
| * Se calcula la OH/SiO <sub>2</sub> de esta fila con corrección de la fuente de aluminio, en la que se usó Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> en ambos artículos. |   |  |          |
| ** Se calcula la OH/SiO <sub>2</sub> de esta fila sin corrección de la fuente de aluminio.   |   |  |          |

5 El documento WO2008/013639 divulga un tamiz molecular cristalino (EMM-10-P) que tiene, en su forma tal como se sintetiza, un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado a  $13,18 \pm 0,25$  y  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes, en los que la intensidad de pico del máximo de espaciado  $d$  a  $13,18 \pm 0,25$  ángstromes es al menos tan alto como el 90 % de la intensidad de pico del máximo de espaciado  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes.

La solicitud provisional de patente nº 60/834.001 divulga un método de elaboración de un tamiz molecular cristalino (EMM-10-P), comprendiendo el método las etapas de

10 (a) proporcionar una mezcla que comprende al menos una fuente de al menos un elemento tetravalente (Y), a menos una fuente de al menos un elemento metálico alcalino o alcalinotérreo, al menos un agente director (R), agua y opcionalmente al menos una fuente de al menos un elemento trivalente (X), teniendo dicha mezcla la siguiente relación molar:

$$Y:X_2 = 10 \text{ a infinito}$$

$$H_2O:Y = 1 \text{ a } 10000$$

$$OH:Y = 0,001 \text{ a } 0,59$$

$$M^+:Y = 0,001 \text{ a } 2$$

$$R:Y = 0,001 \text{ a } 2$$

15 en la que M es un metal alcalino y R es al menos una sal de N,N,N,N'-hexametil-1,5-pentanodiaminio (sal o sales de Me<sub>6</sub>-diquat-5); y

(b) someter la mezcla a condiciones de cristalización para formar un producto que comprende el tamiz molecular cristalino deseado, en el que las condiciones de cristalización comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C, y un tiempo de cristalización de 1 hora a 400 horas.

5 El documento WO2008/016456 divulga un tamiz molecular cristalino (EMM-10), en su forma intercambiada con amonio o en su forma calcinada, que comprende celdas unitarias con topología MWW, estando caracterizado dicho tamiz molecular cristalino por un alargamiento de difracción de la disposición de la celda unitaria en la dirección c. El tamiz molecular cristalino se caracteriza además por patrones de hk0 arqueados del patrón de difracción de electrones. El tamiz molecular cristalino se caracteriza además por celdas unitarias que se alargan en dirección c.

La solicitud de patente provisional nº 60/834.031 divulga un método de elaboración de un tamiz molecular cristalino (EMM-10), comprendiendo el método las etapas de:

10 (a) proporcionar una mezcla que comprende al menos una fuente de al menos un elemento tetravalente (Y), al menos una fuente de al menos un elemento trivalente (X), al menos una fuente de al menos un elemento metálico alcalino o alcalinotérreo, al menos un agente director (R) y agua, teniendo dicha mezcla la siguiente composición molar:

$$Y:X_2 = 10 \text{ a infinito}$$

$$H_2O:Y = 1 \text{ a } 10000$$

$$OH:Y = 0,001 \text{ a } 0,59$$

$$M^+:Y = 0,001 \text{ a } 2$$

$$R:Y = 0,001 \text{ a } 2$$

15 en la que M es un metal alcalino y R es al menos una sal de N,N,N,N'-hexametil-1,5-pentanodiaminio (sal o sales de Me<sub>6</sub>-diquat-5); y

(b) someter la mezcla a condiciones de cristalización para formar un producto que comprende el tamiz molecular cristalino deseado, en el que las condiciones de cristalización comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C y un tiempo de cristalización de 1 hora a 400 horas;

20 (c) recuperar el tamiz molecular cristalino; y

(d) intercambiar iónicamente el tamiz molecular cristalino con solución de nitrato de amonio.

Los documentos WO 2007/094937 y WO 2007/094938, ambos publicados el 23 de agosto de 2007, se refieren a tamices moleculares de la familia de MCM-22, y a modos de elaboración de tales tamices moleculares.

25 Es conocido que la morfología, tamaño y agregación/aglomeración cristalina, o una nueva difracción de rayos X, pueden afectar al comportamiento catalizador, especialmente respecto a la actividad y estabilidad del catalizador. Existe por lo tanto la necesidad de composiciones de tamiz molecular cristalino novedosas y de un método de elaboración de tales composiciones de tamiz molecular cristalino novedosas.

### Sumario de esta divulgación

30 En algunas realizaciones, esta divulgación se refiere a un tamiz molecular cristalino de la familia de MCM-22 que tiene, en su forma tal como se sintetiza, un patrón de difracción de rayos X que incluye un pico a un máximo de espaciado d de  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes, un pico distinguible a un máximo de espaciado d entre 12,57 y 14,17 ángstromes y un pico no discreto a un máximo de espaciado d entre 8,8 y 11 ángstromes, en el que la intensidad de pico del máximo de espaciado d entre 12,57 y 14,17 ángstromes es menor del 90 % de la intensidad de pico del máximo de espaciado d a  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes, y en el que la expresión "pico distinguible en XRD" se define como un pico de XRD con máximo de pico claramente definido, que es al menos dos veces el nivel de ruido de fondo medio.

En otras realizaciones, esta divulgación se refiere a un método de elaboración del tamiz molecular cristalino de la invención, que comprende las etapas de:

40 (a) proporcionar una mezcla que comprende al menos una fuente de al menos un elemento tetravalente (Y), al menos una fuente de al menos un elemento metálico alcalino o alcalinotérreo, al menos un agente director (R), agua y opcionalmente al menos una fuente de al menos un elemento trivalente (X), teniendo la mezcla la siguiente relación molar:

$$Y:X_2 = 10 \text{ a infinito}$$

$$H_2O:Y = 1 \text{ a } 10000$$

OH:Y sin corrección de fuente de elemento trivalente = 0,001 a 0,59 y/o

OH:Y (con corrección de fuente de elemento trivalente) = 0,001 a 0,39

M<sup>+</sup>:Y = 0,001 a 2

R:Y = 0,001 a 2

en la que M es un metal alcalino y R es al menos una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiaminio, una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,6-hexanodiaminio o cualquier combinación de las mismas, en la que se calcula dicha OH:Y; y

- 5 (b) someter la mezcla a condiciones de cristalización para formar un producto que comprende el tamiz molecular cristalino deseado, en el que las condiciones de cristalización comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 250 °C, una velocidad de agitación que oscila de al menos 150 rpm a menos de 5000 rpm y un tiempo de cristalización de 1 hora a 400 horas; y

- 10 (c) recuperar el tamiz molecular cristalino.

En todavía otras realizaciones, esta divulgación se refiere a un método de elaboración del tamiz molecular cristalino de la invención, comprendiendo el método las etapas de:

- 15 (a) proporcionar una mezcla que comprende al menos una fuente de al menos un elemento tetravalente (Y), al menos una fuente de al menos un elemento metálico alcalino o alcalinotérreo, al menos un agente director (R), agua y opcionalmente al menos una fuente de al menos un elemento trivalente (X), teniendo la mezcla la siguiente relación molar:

Y:X<sub>2</sub> = 10 a infinito

H<sub>2</sub>O:Y = 1 a 10000

OH:Y sin corrección de fuente de elemento trivalente = 0,74 a 2 y/o

OH:Y con corrección de fuente de elemento trivalente = 0,64 a 2

M<sup>+</sup>:Y = 0,001 a 2

R:Y = 0,001 a 2

en la que M es un metal alcalino y R es al menos una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiaminio, una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,6-hexanodiaminio o cualquier combinación de las mismas, en la que se calcula dicha OH:Y sin corrección de fuente de elemento trivalente; y

- 20 (b) someter la mezcla a condiciones de cristalización para formar un producto que comprende el tamiz molecular cristalino deseado, en el que las condiciones de cristalización comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 250 °C, una velocidad de agitación que oscila de al menos 150 rpm a menos de 1000 rpm y un tiempo de cristalización de 1 hora a 400 horas; y

- 25 (c) recuperar el tamiz molecular cristalino.

En todavía otras realizaciones, esta divulgación se refiere a un método de fabricación del tamiz molecular cristalino de la invención, comprendiendo el método las etapas de:

- 30 (a) proporcionar una mezcla que comprende al menos una fuente de al menos un elemento tetravalente (Y), al menos una fuente de al menos un elemento metálico alcalino o alcalinotérreo, al menos un agente director (R), agua y opcionalmente al menos una fuente de al menos un elemento trivalente (X), teniendo la mezcla la siguiente relación molar:

Y:X<sub>2</sub> = 10 a infinito

H<sub>2</sub>O:Y = 5 a 35

OH:Y = 0,001 a 2

$$M^+:Y = 0,001 \text{ a } 2$$

$$R:Y = 0,001 \text{ a } 2$$

en la que M es un metal alcalino y R es al menos una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiaminio, una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,6-hexanodiaminio o cualquier combinación de las mismas, en la que se calcula dicha OH<sup>-</sup>:Y con o sin corrección de fuente de elemento trivalente; y

- 5 (b) someter la mezcla a condiciones de cristalización para formar un producto que comprende el tamiz molecular cristalino deseado, en el que las condiciones de cristalización comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 250 °C, una velocidad de agitación que oscila de al menos 150 rpm a menos de 1000 rpm y un tiempo de cristalización de 1 hora a 400 horas; y
- 10 (c) recuperar el tamiz molecular cristalino.

En todavía otras realizaciones, esta divulgación se refiere a un método de fabricación del tamiz molecular cristalino de la invención, comprendiendo el método las etapas de:

- 15 (a) proporcionar una mezcla que comprende al menos una fuente de al menos un elemento tetravalente (Y), al menos una fuente de al menos un elemento metálico alcalino o alcalinotérreo, al menos un agente director (R), agua, al menos una semilla y opcionalmente al menos una fuente de al menos un elemento trivalente (X), teniendo la mezcla la siguiente relación molar:

$$Y:X_2 = 10 \text{ a infinito}$$

$$H_2O:Y = 1 \text{ a } 10000$$

$$OH^{:}Y = 0,001 \text{ a } 2$$

$$M^{:}Y = 0,001 \text{ a } 2$$

$$R:Y = 0,001 \text{ a } 2$$

- 20 en la que M es un metal alcalino y R es al menos una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiaminio, una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,6-hexanodiaminio o cualquier combinación de las mismas, en la que se calcula dicha OH<sup>-</sup>:Y con o sin corrección de fuente de elemento trivalente, en la que la semilla tiene una concentración en la mezcla que oscila de 1 ppmp a 25 % en peso basada en el peso del óxido de elemento tetravalente en la mezcla; y

- (b) someter la mezcla a condiciones de cristalización para formar un producto que comprende el tamiz molecular cristalino deseado, en el que las condiciones de cristalización comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 250 °C y un tiempo de cristalización de 1 hora a 400 horas bajo agitación opcional; y
- 25 (c) recuperar el tamiz molecular cristalino.

En todavía otras realizaciones, esta divulgación se refiere a un método de fabricación del tamiz molecular cristalino de la invención, comprendiendo el método las etapas de:

- 30 (a) proporcionar una mezcla que comprende al menos una fuente de al menos un elemento tetravalente no germanio (Y), al menos una fuente de germanio (Ge), al menos un agente director (R), agua y opcionalmente al menos una fuente de al menos un elemento trivalente (X) y al menos una fuente de al menos un elemento metálico alcalino o alcalinotérreo, teniendo la mezcla la siguiente relación molar:

$$(Ge+Y):X_2 = 10 \text{ a infinito}$$

$$H_2O:Y = 1 \text{ a } 10000$$

$$OH^{:}Y = 0,001 \text{ a } 2$$

$$M^{:}Y = 0 \text{ a } 2$$

$$R:Y = 0,001 \text{ a } 2$$

en la que M es un metal alcalino y R es al menos una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-

pentanodiaminio, una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,6-hexanodiaminio o cualquier combinación de las mismas, en la que se calcula dicha OH:Y con o sin corrección de fuente de elemento trivalente; y

- 5 (b) someter la mezcla a condiciones de cristalización para formar un producto que comprende el tamiz molecular cristalino deseado, en el que las condiciones de cristalización comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 250 °C y un tiempo de cristalización de 1 hora a 400 horas bajo agitación opcional; y

(c) recuperar el tamiz molecular cristalino.

10 En algunas realizaciones, esta divulgación se refiere a un tamiz molecular de la familia de MCM-22 elaborado mediante métodos de esta divulgación.

En otras realizaciones, esta divulgación se refiere a un proceso para la conversión de hidrocarburos, que comprende la etapa de poner en contacto una carga de alimentación de hidrocarburo con el tamiz molecular cristalino elaborado mediante el método de la presente invención o el tamiz molecular cristalino de la presente invención, en condiciones de conversión para formar un producto.

15 Estas y otras facetas de la presente invención resultarán evidentes a partir de las siguientes descripción detallada, figuras y reivindicaciones adjuntas.

### Breve descripción de las figuras

La Figura 1a muestra la XRD del producto tal como se sintetiza del Ejemplo 1 a las 80 horas.

La Figura 1b muestra la XRD del producto tal como se sintetiza del Ejemplo 1 a las 92 horas.

20 La Figura 2 muestra la XRD del producto tal como se sintetiza del Ejemplo 1A.

La Figura 3 muestra el SEM del Ejemplo 1A.

La Figura 4 muestra la XRD del producto tal como se sintetiza del Ejemplo 2.

La Figura 5 muestra el SEM del producto tal como se sintetiza del Ejemplo 2.

La Figura 6 muestra la XRD del producto tal como se sintetiza del Ejemplo 3.

25 La Figura 7 muestra el SEM del producto tal como se sintetiza del Ejemplo 3.

La Figura 8 muestra la XRD del producto tal como se sintetiza del Ejemplo 4.

La Figura 9 muestra el SEM del producto tal como se sintetiza del Ejemplo 4.

La Figura 10 muestra la XRD del producto tal como se sintetiza del Ejemplo 5.

La Figura 11 muestra el SEM del producto tal como se sintetiza del Ejemplo 5.

### 30 Descripción detallada

En algunas realizaciones, esta divulgación se refiere a un tamiz molecular cristalino de la familia de MCM-22 que tiene, en su forma tal como se sintetiza, un patrón de difracción de rayos X que incluye un pico al máximo de espaciado  $d$  de  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes, un pico distinguible a un máximo de espaciado  $d$  entre 12,57 y 14,17 ángstromes y un pico no discreto a un máximo de espaciado  $d$  entre 8,8 y 11 ángstromes, en el que la intensidad de pico del máximo de espaciado  $d$  entre 12,57 y 14,17 ángstromes es menor del 90 % de la intensidad de pico del máximo de espaciado  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes, y en el que la expresión "pico distinguible en XRD" se define como un pico de XRD con un máximo de pico claramente definido que es al menos dos veces el nivel de ruido de fondo medio. En otras realizaciones, esta divulgación se refiere a métodos de elaboración y a procesos de uso de los mismos.

#### Introducción

40 Cuando se enumeran en la presente memoria límites inferiores numéricos y límites superiores numéricos, están contemplados los intervalos desde cualquier límite inferior a cualquier límite superior.

Como se usa en la memoria descriptiva, la expresión "tipo estructural" se usa en el sentido descrito en el "Atlas of Zeolite Framework Types," 2001.

45 Como se usa en la presente memoria, se usa el esquema de numeración para los grupos de la tabla periódica como en Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985).

La expresión morfología de "hábito tabular" como se usa en la presente memoria significa un mineral tabular que tiene "cristales de tipo plaqueta finos apilados paralelos". La expresión morfología de "plaqueta" como se usa en la presente

memoria significa cristales de tipo plaqueta finos.

La expresión "material de la familia de MCM-22" (o "material de la familia MCM-22" o "tamiz molecular de la familia de MCM-22"), como se usa en la presente memoria, incluye:

- 5 (i) tamices moleculares elaborados a partir de un bloque de construcción cristalino de primer grado común "celda unitaria que tiene la topología estructural MWW". Una celda unitaria es una disposición espacial de átomos que está enlosada en el espacio tridimensional para describir el cristal como se describe en el "Atlas of Zeolite Framework Types", 5ª edición, 2001;
- 10 (ii) tamices moleculares elaborados a partir de un bloque de construcción de segundo grado común, un enlosado bidimensional de tales celdas unitarias de tipo estructural MWW, formando una "monocapa de grosor de una celda unitaria", preferiblemente un grosor de celda unitaria c;
- 15 (iii) tamices moleculares elaborados a partir de los bloques de construcción de segundo grado comunes "capas de grosor de una o más de una celda unitaria", en los que la capa de grosor de más de una celda unitaria se elabora apilando, empaquetando o uniendo al menos dos monocapas de una unidad de celda unitaria de grosor que tienen la topología estructural MWW. El apilamiento de tales bloques de construcción de segundo grado puede ser de forma regular, de forma irregular, de forma aleatoria o cualquier combinación de las mismas; o
- 20 (iv) tamices moleculares elaborados mediante cualquier combinación bidimensional o tridimensional regular o aleatoria de celdas unitarias que tienen la topología estructural MWW.

Los materiales de la familia de MCM-22 se caracterizan por tener un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado  $d$  a  $12,4 \pm 0,25$ ,  $3,57 \pm 0,07$  y  $3,42 \pm 0,07$  ángstromes (calcinados o tal como se sintetizan). Los materiales de la familia de MCM-22 pueden caracterizarse también por tener un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado  $d$  a  $12,4 \pm 0,25$ ,  $6,9 \pm 0,15$ ,  $3,57 \pm 0,07$  y  $3,42 \pm 0,07$  ángstromes (calcinados o tal como se sintetizan). Los datos de difracción de rayos X usados para caracterizar el tamiz molecular se obtienen mediante técnicas estándares usando el doblete K-alfa del cobre como radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y un ordenador asociado como sistema de recogida. Los materiales pertenecientes a la familia de MCM-22 incluyen MCM-22 (descrito en la patente de EE. UU. nº 4.954.325), PSH-3 (descrito en la patente de EE. UU. nº 4.439.409), SSZ-25 (descrito en la patente de EE. UU. nº 4.826.667), ERB-1 (descrito en la patente europea nº 0293032), ITQ-1 (descrito en la patente de EE. UU. nº 6.077.498), ITQ-2 (descrito en la publicación de patente internacional nº WO97/17290), ITQ-30 (descrito en la publicación de patente internacional nº WO2005118476), MCM-36 (descrito en la patente de EE. UU. nº 5.250.277), MCM-49 (descrito en la patente de EE. UU. nº 5.236.575), UZM-8 (descrito en la patente de EE. UU. nº 6.756.030) y MCM-56 (descrito en la patente de EE. UU. nº 5.362.697).

35 Ha de apreciarse que los tamices moleculares de la familia de MCM-22 descritos anteriormente se distinguen de los catalizadores de alquilación de zeolita de poro grande convencionales, tales como mordenita, en que los materiales de MCM-22 tienen bolsillos superficiales de 12 anillos que no se comunican con el sistema de poros interno de 10 anillos del tamiz molecular.

40 Los materiales zeolíticos designados por IZA-SC por ser de topología MWW son materiales multicapa que tienen dos sistemas de poro que surgen por la presencia de anillos tanto de 10 como de 12 miembros. El Atlas of Zeolite Framework Types clasifica cinco materiales de nombre diferente que tienen esta misma topología: MCM-22, ERB-1, ITQ-1, PSH-3 y SSZ-25.

45 Se ha encontrado que los tamices moleculares de la familia de MCM-22 son útiles en una variedad de procesos de conversión de hidrocarburos. Son ejemplos de tamices moleculares de la familia de MCM-22: MCM-22, MCM-49, MCM-56, ITQ-1, PSH-3, SSZ-25, UZM-8 y ERB-1. Tales tamices moleculares son útiles para la alquilación de compuestos aromáticos. Por ejemplo, la patente de EE. UU. nº 6.936.744 divulga un proceso para producir un compuesto aromático monoalquilado, particularmente cumeno, que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto aromático polialquilado con un compuesto aromático alquilable en condiciones de fase líquida al menos parcial y en presencia de un catalizador de transalquilación para producir el compuesto aromático monoalquilado, en el que el catalizador de transalquilación comprende una mezcla de al menos dos tamices moleculares cristalinos diferentes, en el que cada uno de los tamices moleculares se selecciona de zeolita beta, zeolita Y, mordenita y un material que tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado  $d$  a  $12,4 \pm 0,25$ ,  $6,9 \pm 0,15$ ,  $3,57 \pm 0,07$  y  $3,42 \pm 0,07$  Angstroms.

55 Se entenderá por un especialista en la materia que el material de la familia de MCM-22 puede contener impurezas, tales como materiales amorfos; celdas unitarias que tienen topologías estructurales no MWW (p. ej., MFI, MTW); y/u otras impurezas (p. ej., metales pesados y/o hidrocarburos orgánicos). Los ejemplos típicos de tamices moleculares no de la familia de MCM-22 coexistentes con tamices moleculares de la familia de MCM-22 de esta divulgación son keniaita, EU-1, ZSM-50, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-5, ferrierita, mordenita, sodalita y/o analcina. Otros ejemplos de tamices moleculares no de la familia de MCM-22 coexistentes con tamices moleculares de la familia de MCM-22 de esta divulgación son tamices moleculares que tienen los tipos estructurales de EUO, MTW, FER, MOR, SOD, ANA y/o

MFI. Los materiales de la familia de MCM-22 de esta divulgación están preferiblemente libres de materiales no de la familia de MCM-22. La expresión “sustancialmente libre de materiales no de la familia de MCM-22” usada en la presente memoria significa que el material de la familia de MCM-22 de esta divulgación contiene preferiblemente una proporción minoritaria (menos de un 50 % en peso), preferiblemente menos de un 20 % en peso, de materiales no de la familia de MCM-22 (“impurezas”) en los materiales de la familia de MCM-22, cuyos valores de porcentaje en peso (% en peso) están basados en el peso combinado de impurezas y materiales de la familia de MCM-22 en fase pura.

Ha de entenderse que, a lo largo de esta descripción detallada, se usaron técnicas de caracterización comunes para describir los materiales de tamiz molecular. Estas técnicas comunes se incluyen para comprobar:

- (a) la estructura y el grado de cristalinidad del material de tamiz molecular por difracción de rayos X (XRD); y/o
- (b) la morfología y tamaño de cristal del material de tamiz molecular medidos por microscopio electrónico de barrido (SEM); y/o
- (c) la composición química por espectrometría de absorción atómica y/o espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS o ICPMS);
- (d) las capacidades de adsorción y el área superficial medidas por el método de BET de nitrógeno; y/o
- (e) las actividades catalíticas y estabildades catalíticas medidas por reacciones de prueba.

Patrón de difracción de rayos X en polvo

Se calcularon los espaciados interplanares,  $d$ , en unidades de ángstromes (Å), y las intensidades relativas de las líneas,  $I/I_0$ , donde la intensidad de la línea más fuerte por encima del fondo,  $I_0$ , se cuenta como 100, se derivaron con el uso de una rutina de ajuste de perfil (o algoritmo de segunda derivada). Las intensidades no están corregidas por los efectos de Lorentz y polarización. Se dan las intensidades relativas en términos de los símbolos VS= muy fuerte (mayor de 60 a 100), S= fuerte (mayor de 40 a 60), M= media (mayor de 20 a 40) y W= débil (0 a 20). Debería entenderse que los datos de difracción enumerados como líneas únicas consisten en múltiples líneas superpuestas que, en ciertas condiciones tales como diferencias en los cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Típicamente, los cambios cristalográficos pueden incluir cambios menores en los parámetros de la celda unitaria y/o un cambio en la simetría cristalina, sin un cambio en la estructura. Estos efectos menores, incluyendo cambios en las intensidades relativas, pueden aparecer también como resultado de diferencias en el contenido de cationes, la composición estructural, la naturaleza y el grado de relleno de poros y el historial térmico y/o hidrotérmico. Otros cambios en los patrones de difracción pueden ser indicativos de diferencias importantes entre materiales, que es el caso para comparar MCM-22 con materiales similares, p. ej. MCM-49, MCM-56 y PSH-3.

Los espaciados interplanares,  $d$ , se consideraron anchos y exhibían una anchura de pico de aproximadamente  $1,5^\circ$  o más a media altura determinada como un 50 % del valor de intensidad del máximo al valor basal.

La expresión “pico distinguible en XRD” como se usa en la presente memoria se define como un pico de XRD con un máximo de pico claramente definido, que es al menos dos veces el nivel de ruido de fondo medio.

La expresión picos “no discretos” (también picos “no resueltos”) en XRD como se usa en la presente memoria significa picos que tienen un perfil monotónico en medio (puntos sucesivos consistentemente crecientes (o estables) o decrecientes (o estables) en el ruido).

El término picos “discretos” (también picos “resueltos”) en XRD como se usa en la presente memoria significa un pico o picos de XRD que no son no discretos (no resueltos).

La composición de tamiz molecular cristalino de esta divulgación puede caracterizarse por un patrón de difracción de rayos X del tamiz molecular cristalino tal como se sintetiza que incluye tres picos; (1) máximo de espaciado  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes; (2) máximo de espaciado  $d$  entre 14,17 y 12,57 ángstromes, (Tabla II); y (3) un máximo de espaciado  $d$  no discreto entre 8,8 y 11,1 ángstromes, en el que la intensidad de pico del máximo de espaciado  $d$  entre 14,17 y 12,57 ángstromes es menor del 90 % de la intensidad de pico del máximo de espaciado  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes.

Tabla II

| Espaciado d interplanar (Å) | Intensidad relativa, I/I <sub>0</sub> x 100 |
|-----------------------------|---|
| 14,17 > d > 12,57           | M-VS  |
| 12,33                       | M-VS  |

5 La composición de tamiz molecular cristalino de esta divulgación puede caracterizarse por un patrón de difracción de rayos X del tamiz molecular cristalino tal como se sintetiza que incluye máximos de espaciado d como se enumeran en la Tabla III o la Tabla IV.

Tabla III

| Espaciado d interplanar (Å) | Intensidad relativa, I/I <sub>0</sub> x 100 |
|-----------------------------|---|
| 14,17 > d > 12,57           | M-VS  |
| 12,33 ± 0,23                | M-VS  |
| 11,1 a 8,8                  | W-S   |
| 3,57 ± 0,06                 | W-M   |
| 3,43 ± 0,06                 | M-VS  |

Tabla IV

| Espaciado d interplanar (Å) | Intensidad relativa, I/I <sub>0</sub> x 100 |
|-----------------------------|---|
| 14,17 > d > 12,57           | M-VS  |
| 12,33 ± 0,23                | M-VS  |
| 11,1 a 8,8                  | W-S   |
| 4,41 ± 0,1                  | W-M, ancho                                  |
| 3,96 ± 0,08                 | W-VS, ancho                                 |
| 3,57 ± 0,06                 | W-M   |
| 3,43 ± 0,06                 | M-VS  |

10 En comparación con materiales similares (MCM-22, MCM-22-P, MCM-36, MCM-49, MCM-56, EMM-10-P y EMM-10), la composición de esta divulgación tiene tres picos clave que distinguen esta composición de MCM-22, MCM-22-P, MCM-36, MCM-49, MCM-56 y EMM-10 como sigue:

- (1) pico que tiene un máximo de espaciado d a 12,33 ± 0,23 ángstromes: todos los materiales, MCM-22, MCM-22-P, MCM-36, MCM-49, MCM-56, EMM-10-P, EMM-10, y la composición de esta divulgación;
- 15 (2) pico que tiene un máximo de espaciado d entre 14,17 y 12,57 ángstromes:
- (a) MCM-22, MCM-36, MCM-49, EMM-10 y MCM-56 no tienen este pico,
- (b) MCM-22-P, EMM-10-P, y este material tienen este pico, sin embargo, para EMM-10-P este pico es  
20 al menos un 90 % o incluso mayor que el pico que tiene un máximo de espaciado d a 12,33 ± 0,23

ángstromes;

(3) pico no discreto que tiene un máximo de espaciado  $d$  entre 8,66 y 11,3:  $\zeta$

5 (a) similar a MCM-56, MCM-36 y EMM-10-P

(b) para todos los demás materiales, MCM-22, MCM-22-P, MCM-49 y EMM-10, este pico es un pico discreto, o parcialmente resuelto en el caso de EMM-10.

Se resumen las diferencias en la siguiente Tabla V:

10

Tabla V

|                                 |  | Espaciado interplanar $d$ (Å)      |                  |                                    |                 |
|---------------------------------|--|------------------------------------|------------------|------------------------------------|-----------------|
| Composición de esta divulgación | Posición de pico de XRD                | 14,17-12,57                        | 12,1-12,56       | 8,66-11,3                          |                 |
|                                 | Intensidad relativa $I/I_0 \times 100$ | M-VS                               | M-VS             | W-S (banda ancha) pico no discreto |                 |
| MCM-22-P                        | Posición de pico de XRD                | $13,53 \pm 0,2$                    | $12,36 \pm 0,2$  | $11,13 \pm 0,2$                    | $9,15 \pm 0,3$  |
|                                 | Intensidad relativa $I/I_0 \times 100$ | M-VS                               | VS               | M-S                                | M-S             |
| MCM-22                          | Posición de pico de XRD                | Sin pico diferenciado              | $12,36 \pm 0,2$  | $11,03 \pm 0,2$                    | $8,83 \pm 0,14$ |
|                                 | Intensidad relativa $I/I_0 \times 100$ |                                    | VS               | M-S                                | M-VS            |
| MCM-36                          | Posición de pico de XRD                | Por encima de 32                   | $12,38 \pm 0,2$  | 9,01-10,94                         |                 |
|                                 | Intensidad relativa $I/I_0 \times 100$ | VS                                 | M-S              | W-S (banda ancha) pico no discreto |                 |
| MCM-49                          | Posición de pico de XRD                | $13,15 \pm 0,26$<br>pico de hombro | $12,49 \pm 0,24$ | $11,19 \pm 0,22$                   | $8,9 \pm 0,2$   |
|                                 | Intensidad relativa $I/I_0 \times 100$ | -                                  | VS               | M-S                                | W-S             |
| MCM-56                          | Posición de pico de XRD                |                                    | $12,36 \pm 0,2$  | 9,2-11,1                           |                 |
|                                 | Intensidad relativa $I/I_0 \times 100$ |                                    | M-VS             | W-S (banda ancha) pico no discreto |                 |

En algunas realizaciones, el patrón de difracción de rayos X del tamiz molecular cristalino de esta divulgación incluye además un máximo de espaciado  $d$  a  $28 \pm 1$  ángstromes.

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

15 Se reseña que el material cristalino MCM-22 conocido sintetizado divulgado en Chem. Lett. Vol. 32, nº 6, páginas 542-543 (2003) por S. H. Lee, C. H. Shin y S. B Hong tiene un tamaño de partícula de aproximadamente  $0,5 \times 0,05 \mu\text{m}$  y una morfología de plaqueta.

20 La imagen de SEM de un tamiz molecular cristalino de esta divulgación elaborado por preparaciones sin germanio y sin sembrado se muestra en la Figura 5. El tamiz molecular cristalino como se muestra en la Figura 5 tiene una morfología cristalina de agregados esféricos (redondos, ovals) de 5-20 micrómetros de cristales de plaquetas intercrecidos de menos de 0,1 micrómetros de grosor. Las imágenes de SEM de un tamiz molecular cristalino de esta divulgación elaborado por preparaciones de germanio y/o sembrado se muestran en las Figuras 7, 9 y 11. Los tamices moleculares cristalinos como se muestran en las Figuras 7, 9 y 11 tienen una morfología cristalina de copos con un tamaño de cristal estimado del diámetro mayor menor de 2 micrómetros y un grosor estimado de aproximadamente

100 nm.

Áreas superficiales y captación de adsorción

5 El área superficial global de un tamiz molecular puede medirse mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando adsorción-desorción de nitrógeno (temperatura de nitrógeno líquido, 77 K). El área superficial interna puede calcularse usando la representación de t de la medida de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Se calcula el área superficial externa restando el área superficial interna del área superficial global medida por la medida de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

10 El tamiz molecular cristalino (después de calcinación) de esta divulgación puede caracterizarse por un área superficial total preferida (suma de las áreas superficiales externa e interna, medidas por el método de BET) mayor de 450 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente mayor de 475 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente mayor de 500 m<sup>2</sup>/g.

Además, el tamiz molecular cristalino (después de calcinación) de esta divulgación puede caracterizarse por una relación de área superficial externa (medida por la representación de t del método de BET) frente al área superficial total preferiblemente de menos de 0,18.

Formulación de la mezcla de reacción para reacciones hidrotérmicas

15 Los tamices moleculares sintéticos se preparan a menudo a partir de mezclas de reacción acuosas para reacción hidrotérmica (mezcla o mezclas sintéticas o gel o geles sintéticos) que comprenden fuentes de óxidos apropiados. Pueden incluirse también agentes directores orgánicos en la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica con el fin de influir en la producción de un tamiz molecular que tenga la estructura deseada. El uso de tales agentes directores se discute en un artículo de Lok *et al.* titulado "The Role of Organic Molecules in Molecular Sieve Synthesis" que aparece en Zeolites, Vol. 3, octubre de 1983, pág. 282-291.

20 Después de mezclar apropiadamente entre sí los componentes de la mezcla de reacción para la reacción hidrotérmica, se somete la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica a condiciones de cristalización apropiadas. En algunas realizaciones de esta divulgación, tales condiciones implican habitualmente calentar la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica a una temperatura elevada y con agitación. Es también deseable en algunos casos el envejecimiento de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica a una temperatura que oscila de 0 a 120 °C.

30 El material de tamiz molecular cristalino de esta divulgación puede prepararse a partir de una mezcla de reacción para reacción hidrotérmica que contiene fuentes de metal alcalino o alcalinotérreo (M), p. ej. sodio o potasio, catión, un óxido del elemento trivalente X, p.ej. aluminio, un óxido del elemento tetravalente Y, p. ej. silicio, un agente director orgánico (R), que se describe más particularmente de aquí en adelante, y agua. En algunas realizaciones más preferidas, la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, dentro de los siguientes intervalos de la Tabla VI:

Tabla VI

| Reactantes                                     | Útiles                                   | Preferidos                               |
|--|--|--|
| YO <sub>2</sub> /X <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10 a infinito                            | 15-120                                   |
| H <sub>2</sub> O/YO <sub>2</sub>               | 1 a 10000                                | 5-35                                     |
| OH/YO <sub>2</sub> *                           | 0,001-0,39                               | 0,1-0,35                                 |
| OH/YO <sub>2</sub> **                          | 0,001-0,59                               | 0,1-0,5                                  |
| M/YO <sub>2</sub>                              | 0,001-2                                  | 0,1-1                                    |
| R/YO <sub>2</sub>                              | 0,001-2                                  | 0,01-0,5                                 |
| Semilla***                                     | 0-25 % en peso                           | 1-5 % en peso                            |
| R  | Sal o sales de Me <sub>6</sub> -diquat-5 | Sal o sales de Me <sub>6</sub> -diquat-5 |

\* La OH/YO<sub>2</sub> de esta fila se calcula con corrección de fuente de elemento trivalente.

\*\* La OH/YO<sub>2</sub> de esta fila se calcula sin corrección de fuente de elemento trivalente.

\*\*\* El porcentaje en peso (% en peso) de semilla está basado en el peso del óxido de elemento tetraédrico sólido.

Para estas realizaciones cuando la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica tiene una composición como se divulga en la Tabla VI, la relación molar OH:YO<sub>2</sub> sin corrección de fuente de elemento trivalente oscila de 0,001 a 0,59 y/o la relación molar OH:YO<sub>2</sub> con corrección de fuente de elemento trivalente oscila de 0,001 a 0,39.

- 5 Las siguientes relaciones molares OH:YO<sub>2</sub> (sin corrección de fuente de elemento trivalente) son límites inferiores de relaciones molares OH:YO<sub>2</sub> útiles (sin corrección de fuente de elemento trivalente) para estas realizaciones como se divulga en la Tabla VI: 0,001, 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 y 0,55. Las siguientes relaciones molares OH:YO<sub>2</sub> (sin corrección de fuente de elemento trivalente) son límites superiores de relaciones molares OH:YO<sub>2</sub> útiles (sin corrección de fuente de elemento trivalente) para estas realizaciones como se divulga en la Tabla VI: 0,59, 0,55, 0,51, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 y 0,1. La relación molar OH:YO<sub>2</sub> (sin corrección de fuente de elemento trivalente) cae idealmente dentro del intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual que el límite superior. La relación molar OH:YO<sub>2</sub> (sin corrección de fuente de elemento trivalente) puede estar presente en una cantidad que oscila de 0,001 a 0,59 en una realización, como alternativa de 0,01 a 0,5, como alternativa de 0,1 a 0,5 y como alternativa de 0,1 a 0,4 en otra realización.
- 10
- 15 Las siguientes relaciones molares OH:YO<sub>2</sub> (con corrección de fuente de elemento trivalente) son límites inferiores de relaciones molares OH:YO<sub>2</sub> útiles (con corrección de fuente de elemento trivalente) para estas realizaciones como se divulga en la Tabla VI: 0,001, 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 y 0,35. Las siguientes relaciones molares OH:YO<sub>2</sub> (con corrección de fuente de elemento trivalente) son límites superiores de relaciones molares OH:YO<sub>2</sub> útiles (con corrección de fuente de elemento trivalente) para estas realizaciones como se divulga en la Tabla VI: 0,39, 0,35, 0,31, 0,3, 0,2 y 0,1. La relación molar OH:YO<sub>2</sub> (con corrección de fuente de elemento trivalente) cae idealmente dentro de un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual que el límite superior. La relación molar OH:YO<sub>2</sub> (con corrección de fuente de elemento trivalente) puede estar presente en una cantidad que oscila de 0,001 a 0,39 en una realización, como alternativa de 0,01 a 0,35, como alternativa de 0,1 a 0,3 y como alternativa de 0,1 a 0,25 en otra realización.
- 20
- 25

El material de tamiz molecular cristalino de esta divulgación puede prepararse como alternativa a partir de una mezcla de reacción para reacción hidrotérmica que contiene fuentes de metal alcalino o alcalinotérreo (M), p. ej. sodio o potasio, catión, un óxido del elemento trivalente X, p. ej. aluminio, un óxido del elemento tetravalente Y, p. ej. silicio, un agente director orgánico (R), que se describe más particularmente de aquí en adelante, y agua, teniendo la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, dentro de los siguientes intervalos en la Tabla VII:

30

Tabla VII

| Reactantes  | Útiles                                   | Preferidos                               |
|---|--|--|
| YO <sub>2</sub> /X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10 a infinito                            | 15-55                                    |
| H <sub>2</sub> O/YO <sub>2</sub>  | 1 a 10000                                | 5-35                                     |
| OH/YO <sub>2</sub> *  | 0,64-2                                   | 0,7-2                                    |
| OH/YO <sub>2</sub> **   | 0,74-2                                   | 0,8-2                                    |
| M/YO <sub>2</sub>   | 0,001-2                                  | 0,1-1                                    |
| R/YO <sub>2</sub>   | 0,001-2                                  | 0,01-0,5                                 |
| Semilla***  | 0-25 % en peso                           | 1-5 % en peso                            |
| R   | Sal o sales de Me <sub>6</sub> -diquat-5 | Sal o sales de Me <sub>6</sub> -diquat-5 |
| * La OH/YO <sub>2</sub> de esta fila se calcula con corrección de fuente de elemento trivalente.                  |  |  |
| ** La OH/YO <sub>2</sub> de esta fila se calcula sin corrección de fuente de elemento trivalente.                 |  |  |
| *** El porcentaje en peso (% en peso) de semilla está basado en el peso del óxido de elemento tetraédrico sólido. |  |  |

Para estas realizaciones cuando la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica tiene una composición como se

divulga en la Tabla VII, la relación molar OH/YO<sub>2</sub> sin corrección de fuente de elemento trivalente oscila de 0,74 a 2 y/o la relación molar OH/YO<sub>2</sub> con corrección de fuente de elemento trivalente oscila de 0,64 a 2.

5 Las siguientes relaciones molares OH/YO<sub>2</sub> (sin corrección de fuente de elemento trivalente) son límites inferiores de relaciones molares OH/YO<sub>2</sub> útiles (sin corrección de fuente de elemento trivalente) para todos los procesos de la divulgación: 0,74, 0,77, 0,78, 0,80, 0,90, 1 y 1,5. Las siguientes relaciones molares OH/YO<sub>2</sub> (sin corrección de fuente de elemento trivalente) son límites superiores de relaciones molares OH/YO<sub>2</sub> útiles (sin corrección de fuente de elemento trivalente) para todos los procesos de la divulgación: 2, 1,6, 1,4, 1,3, 1,2, 1, 0,9 y 0,8. La relación molar OH/YO<sub>2</sub> (sin corrección de fuente de elemento trivalente) cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. La relación molar OH/YO<sub>2</sub> (sin corrección de fuente de elemento trivalente) puede estar presente en una cantidad que oscila de 0,74 a 2 en una realización, como alternativa de 0,8 a 2, como alternativa de 0,8 a 1 y como alternativa de 0,8 a 1,1 en otra realización.

15 Las siguientes relaciones molares OH/YO<sub>2</sub> (con corrección de fuente de elemento trivalente) son límites inferiores de relaciones molares OH/YO<sub>2</sub> útiles (con corrección de fuente de elemento trivalente) para todos los procesos de la divulgación: 0,64, 0,65, 0,66, 0,7, 0,75, 0,80, 0,90, 1 y 1,5. Las siguientes relaciones molares OH/YO<sub>2</sub> (con corrección de fuente de elemento trivalente) son límites superiores de relaciones molares OH/YO<sub>2</sub> útiles (con corrección de fuente de elemento trivalente) para todos los procesos de la divulgación: 2, 1,6, 1,4, 1,3, 1,2, 1, 0,9 y 0,8. La relación molar OH/YO<sub>2</sub> (con corrección de fuente de elemento trivalente) cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. La relación molar OH/YO<sub>2</sub> (con corrección de fuente de elemento trivalente) puede estar presente en una cantidad que oscila de 0,74 a 2 en una realización, como alternativa de 0,8 a 2, como alternativa de 0,8 a 1, y como alternativa de 0,8 a 1,1 en otra realización.

25 El material de tamiz molecular cristalino de esta divulgación puede prepararse como alternativa a partir de una mezcla de reacción para reacción hidrotérmica que contiene fuentes de metal alcalino o alcalinotérreo (M), p. ej. sodio o potasio, catión, un óxido del elemento trivalente X, p. ej. aluminio, un óxido del elemento tetravalente Y, p. ej. silicio, un agente director orgánico (R), que se describe más particularmente de aquí en adelante, y agua, teniendo la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, dentro de los siguientes intervalos de la Tabla VIII:

Tabla VIII

| Reactantes   | Útiles                                   | Preferidos                               |
|--|--|--|
| YO <sub>2</sub> / X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10 a infinito                            | 15-55                                    |
| H <sub>2</sub> O/YO <sub>2</sub>   | 5-35                                     | 5-30                                     |
| OH/YO <sub>2</sub> *   | 0,001-2                                  | 0,001-2                                  |
| M/YO <sub>2</sub>  | 0,001-2                                  | 0,1-1                                    |
| R/YO <sub>2</sub>  | 0,001-2                                  | 0,01-0,5                                 |
| Semilla**  | 0-25 % en peso                           | 1-5 % en peso                            |
| R  | Sal o sales de Me <sub>6</sub> -diquat-5 | Sal o sales de Me <sub>6</sub> -diquat-5 |
| * La OH/YO <sub>2</sub> de esta fila se calcula con o sin corrección de fuente de elemento trivalente.           |  |  |
| ** El porcentaje en peso (% en peso) de semilla está basado en el peso del óxido de elemento tetraédrico sólido. |  |  |

30 Para estas realizaciones cuando la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica tiene una composición como se divulga en la Tabla VIII, la relación molar H<sub>2</sub>O:YO<sub>2</sub> oscila de 5 a 35 o de 5 a 30. Las siguientes relaciones molares H<sub>2</sub>O:YO<sub>2</sub> son límites inferiores de relaciones molares H<sub>2</sub>O:YO<sub>2</sub> útiles para estas realizaciones como se divulga en la Tabla VIII: 5, 10, 12, 15, 20, 22, 25 y 30. Las siguientes relaciones molares H<sub>2</sub>O:YO<sub>2</sub> son límites superiores de relaciones molares H<sub>2</sub>O:YO<sub>2</sub> útiles para estas realizaciones como se divulga en la Tabla VIII: 10, 15, 20, 25, 30 y 35. La relación molar H<sub>2</sub>O:YO<sub>2</sub> cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. La relación molar H<sub>2</sub>O:YO<sub>2</sub> puede estar presente en una cantidad que oscila de 5 a 35 en una realización, como alternativa de 5 a 30, como alternativa de 10 a 35, como alternativa de 10 a 30, como alternativa de 15 a 35 y como alternativa de 15 a 30 en otra realización.

5 El material de tamiz molecular cristalino de esta divulgación puede prepararse como alternativa a partir de una mezcla de reacción para reacción hidrotérmica que contiene fuentes de metal alcalino o alcalinotérreo (M), p. ej., sodio o potasio, catión, un óxido del elemento trivalente X, p. ej. aluminio, un óxido del elemento tetravalente Y, p. ej., silicio, un agente director orgánico (R), que se describe más particularmente de aquí en adelante, y agua, teniendo la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, dentro de los siguientes intervalos de la Tabla IX:

Tabla IX

| Reactantes     | Útiles                          | Preferidos                      |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|
| $YO_2/ X_2O_3$ | 10 a infinito                   | 15-55                           |
| $H_2O/YO_2$    | 1 a 10000                       | 5-35                            |
| $OH/YO_2^*$    | 0,001-2                         | 0,001-2                         |
| $M/YO_2$       | 0,001-2                         | 0,1-1                           |
| $R/YO_2$       | 0,001-2                         | 0,01-0,5                        |
| Semilla**      | 1 ppmp - 25 % en peso           | 1-5 % en peso                   |
| R              | Sal o sales de $Me_6$ -diquat-5 | Sal o sales de $Me_6$ -diquat-5 |

\* La  $OH/YO_2$  de esta fila se calcula con o sin corrección de fuente de elemento trivalente.  
 \*\* El porcentaje en peso (% en peso) de semilla está basado en el peso del óxido de elemento tetraédrico sólido.

10 Para estas realizaciones cuando la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica tiene una composición como se divulga en la Tabla IX, se facilita la síntesis del tamiz molecular cristalino por la presencia de 1 ppmp a 25 % en peso, preferiblemente de 1 a 5 % en peso, de cristales de semilla basado en el peso total del óxido de elemento tetraédrico total (p. ej., sílice) en la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica. Los siguientes cristales de semilla, en % en peso basado en el peso total del óxido de elemento tetraédrico de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica, son límites inferiores del % en peso de cristales de semilla útiles para estas realizaciones como se divulgan en la Tabla IX: 0,01, 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10 y 15. Los siguientes cristales de semilla, en % en peso basado en el peso total del óxido de elemento tetraédrico de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica, son límites superiores del % en peso de cristales de semilla útiles para estas realizaciones como se divulgan en la Tabla IX: 1, 2, 5, 10, 15, 20 y 25. El % en peso de cristales de semilla cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. Los cristales de semilla, en % en peso basado en el peso total del óxido de elemento tetraédrico de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica, puede estar presente en una cantidad que oscila de 0,01 a 25 en una realización, como alternativa de 0,01 a 20, como alternativa de 0,1 a 10, como alternativa de 0,5 a 10, como alternativa de 0,5 a 5 y como alternativa de 0,1 a 5 en otra realización.

25 En algunas realizaciones, Y comprende Ge y al menos un elemento tetraédrico no germanio (Y) que es igual que Y excepto por no incluir Ge. Las fuentes de Ge incluyen óxido de germanio, nitrato de germanio y otras sales de germanio. La mezcla de reacción para reacción hidrotérmica tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, dentro de los siguientes intervalos de la Tabla X:

Tabla X

| Reactantes            | Útiles        | Preferidos |
|-----------------------|---------------|------------|
| $(GeO_2+YO_2)/X_2O_3$ | 10 a infinito | 15-600     |
| $H_2O/YO_2$           | 1 a 10000     | 1-35       |
| $OH/YO_2^*$           | 0,001-2       | 0,001-2    |
| $M/YO_2$              | 0,0-2         | 0,0-1      |

| Reactantes        | Útiles  | Preferidos                   |
|-------------------|---|------------------------------|
| R/YO <sub>2</sub> | 0,001-2   | 0,01-0,5                     |
| Semilla*          | 0-25 % en peso  | 1-5 % en peso                |
| R                 | Me <sub>6</sub> -diquat-5 OH y/o Me <sub>6</sub> -diquat-6 OH | Me <sub>6</sub> -diquat-5 OH |

\* La OH/YO<sub>2</sub> de esta fila se calcula con o sin corrección de fuente de elemento trivalente.

\*\* El porcentaje en peso (% en peso) de semilla está basado en el peso del óxido de elemento tetraédrico sólido.

5 Para estas realizaciones cuando la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica tiene una composición como se divulga en la Tabla IX, la (GeO<sub>2</sub>+YO<sub>2</sub>)/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oscila de 10 a infinito o de 15 a 600. Las siguientes relaciones molares (GeO<sub>2</sub>+YO<sub>2</sub>)/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son límites inferiores de relaciones molares (GeO<sub>2</sub>+YO<sub>2</sub>)/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> útiles para estas realizaciones como se divulga en la Tabla IX: 10, 12, 15, 20, 22, 25 y 30. Las siguientes relaciones molares (GeO<sub>2</sub>+YO<sub>2</sub>)/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son límites superiores de relaciones molares (GeO<sub>2</sub>+YO<sub>2</sub>)/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> útiles para estas realizaciones como se divulga en la Tabla X: infinito, 5000, 1000, 600, 500 y 400. La relación molar (GeO<sub>2</sub>+YO<sub>2</sub>)/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. La relación molar (GeO<sub>2</sub>+YO<sub>2</sub>)/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede estar presente en una cantidad que oscila de 10 a infinito en una realización, como alternativa de 15 a 600, como alternativa de 10 a 5000, como alternativa de 10 a 600, como alternativa de 15 a 500 y como alternativa de 15 a 300 en otra realización.

Las fuentes de los diversos elementos requeridos en el producto final pueden ser cualquiera de las de uso comercial o descritas en la bibliografía, así como el método de preparación de la mezcla de síntesis.

15 Y es un elemento tetravalente seleccionado de los grupos 4-14 de la tabla periódica de los elementos, tales como silicio y/o germanio, preferiblemente silicio. En algunas realizaciones de esta divulgación, la fuente de YO<sub>2</sub> comprende YO<sub>2</sub> sólido, preferiblemente YO<sub>2</sub> sólido aproximadamente al 30 %, para obtener el producto cristalino de esta divulgación. Cuando YO<sub>2</sub> es sílice, el uso de una fuente de sílice que contiene preferiblemente aproximadamente un 30 % en peso de sílice sólida, p. ej. sílice vendida por Degussa con los nombres comerciales Aerosil o Ultrasil (una sílice secada por pulverización precipitada que contiene aproximadamente un 90 % en peso de sílice), una suspensión coloidal acuosa de sílice, por ejemplo la vendida por Grace Davison con el nombre comercial Ludox, o HiSil (una SiO<sub>2</sub> hidratada precipitada que contiene aproximadamente un 87 % en peso de sílice, aproximadamente un 6 % en peso de H<sub>2</sub>O libre y aproximadamente un 4,5 % en peso de H<sub>2</sub>O de hidratación unida y que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 0,02 micrómetros) favorece la formación de cristales a partir de la mezcla anterior. Preferiblemente, por lo tanto, la fuente de YO<sub>2</sub>, p. ej. sílice, contiene aproximadamente un 30 % en peso de YO<sub>2</sub> sólido, p. ej. sílice, y más preferiblemente aproximadamente un 40 % en peso de YO<sub>2</sub> sólido, p. ej. sílice. La fuente de silicio puede ser también un silicato, p. ej. un silicato de metal alcalino o un ortosilicato de tetraalquilo.

En realizaciones adicionales de esta divulgación, la fuente de YO<sub>2</sub> comprende ácido del elemento tetravalente (Y). Cuando YO<sub>2</sub> es sílice, la fuente de sílice puede ser ácido silícico.

30 X es un elemento trivalente seleccionado de los grupos 3-13 de la tabla periódica de los elementos, tal como aluminio y/o boro y/o hierro y/o galio, preferiblemente aluminio. La fuente de X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, p. ej. aluminio, es preferiblemente sulfato de aluminio, nitrato de aluminio o alúmina hidratada. Otras fuentes de aluminio incluyen, por ejemplo, otras sales de aluminio hidrosolubles, aluminato o un alcóxido de sodio, p. ej. isopropóxido de aluminio, o metal de aluminio, p. ej. en forma de virutas.

35 El elemento metálico alcalino o alcalinotérreo es ventajosamente litio, sodio, potasio, calcio o magnesio. La fuente de elemento metálico alcalino o alcalinotérreo es ventajosamente óxido metálico, cloruro metálico, fluoruro metálico, sulfato metálico, nitrato metálico o aluminato metálico. La fuente de sodio es ventajosamente hidróxido de sodio o aluminato de sodio. El metal alcalino puede reemplazarse también por amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) o sus equivalentes, p. ej. ión de alquilamonio.

40 La relación molar OH:YO<sub>2</sub> (sin corrección de fuente de elemento trivalente) como se usa en esta divulgación no incluye corrección del ácido en la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica. Se calcula basándose en los moles totales de hidróxido añadidos a la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica divididos entre los moles totales de elemento Y añadidos a la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica. La fuente de hidróxido (OH<sup>-</sup>) es ventajosamente óxido de metal alcalino, p. ej. Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O, Fr<sub>2</sub>O o cualquier combinación de los mismos; hidróxido de metal alcalino, p. ej. LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH, o cualquier combinación de los mismos; hidróxido de amonio, óxido de metal alcalinotérreo, p. ej. BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, RaO, o cualquier combinación de los mismos; hidróxido de metal alcalinotérreo, p. ej. Be(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ra(OH)<sub>2</sub>, o cualquier combinación de los mismos; óxido u óxidos o hidróxido o hidróxidos de cualquier elemento seleccionado de los grupos

3-17, y cualquier combinación de los mismos; e hidróxido o hidróxidos orgánicos tales como hidróxido o hidróxidos de amina e hidróxido de molde orgánico (R) usado en la síntesis.

La relación molar  $\text{OH}:\text{YO}_2$  (con corrección de fuente de elemento trivalente) como se usa en esta divulgación incluye la corrección del ácido en la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica. Los moles de  $\text{OH}^-$  después de corrección se calculan restando el triple de los moles de elemento trivalente (si la fuente de elemento trivalente se suministra en forma de una sal distinta de óxido, hidróxido o metal) de los moles totales de hidróxido añadidos a la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica. La relación molar  $\text{OH}:\text{YO}_2$  (con corrección de fuente de elemento trivalente) se calcula, por lo tanto, basándose en los moles totales de hidróxido después de corrección divididos entre los moles totales de elemento Y añadidos a la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica.

10 El agente director R comprende al menos una sal de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-hexanodiaminio ( $\text{Me}_6$ -diquat-6) o sal de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiaminio ( $\text{Me}_6$ -diquat-5). Los ejemplos de sal de  $\text{Me}_6$ -diquat-5 son hidróxido, cloruro, bromuro, fluoruro, nitrato, sulfato, fosfato o cualquier mezcla de los mismos. Los ejemplos de sal de  $\text{Me}_6$ -diquat-6 son hidróxido, cloruro, bromuro, fluoruro, nitrato, sulfato, fosfato o cualquier mezcla de los mismos.

15 En algunas realizaciones, el agente director R comprende al menos uno de dibromuro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, dicloruro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, difluoruro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, diyoduro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, dihidróxido de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, sulfato de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, dinitrato de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, hidróxido bromuro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, hidróxido cloruro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, hidróxido fluoruro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, hidróxido yoduro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, hidróxido nitrato de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, fluoruro bromuro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, fluoruro cloruro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, fluoruro yoduro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, fluoruro nitrato de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, cloruro bromuro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, cloruro yoduro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, cloruro nitrato de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, yoduro bromuro de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, bromuro nitrato de  $\text{Me}_6$ -diquat-5, dibromuro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, dicloruro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, difluoruro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, diyoduro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, dihidróxido de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, sulfato de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, dinitrato de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, hidróxido bromuro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, hidróxido cloruro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, hidróxido fluoruro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, hidróxido yoduro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, hidróxido nitrato de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, fluoruro bromuro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, fluoruro cloruro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, fluoruro yoduro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, fluoruro nitrato de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, cloruro bromuro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, cloruro yoduro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, cloruro nitrato de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, yoduro bromuro de  $\text{Me}_6$ -diquat-6, bromuro nitrato de  $\text{Me}_6$ -diquat-6 y cualquier mezcla de los mismos.

Un factor que afecta al coste y la calidad del producto de síntesis de un tamiz molecular cristalino es la cantidad de agente director (representada por la relación molar  $\text{R}:\text{YO}_2$ ). El agente director es generalmente el reactante o reactantes más caros en la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica de muchos tamices moleculares cristalinos. Cuanto menor sea la cantidad de agente director en la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica (baja relación molar  $\text{R}:\text{YO}_2$ ), más barato es el tamiz molecular final producido.

Para estas realizaciones como se divulgan en las Tablas VI, VII, VIII y X, la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica puede contener opcionalmente cristales de semilla. Es bien conocido que sembrar una mezcla de síntesis de tamiz molecular tiene frecuentemente efectos beneficiosos, por ejemplo en el control del tamaño de partícula del producto, evitando la necesidad de un molde orgánico, acelerando la síntesis y mejorando la proporción de producto que es del tipo estructural pretendido. Habitualmente, los cristales de semilla son de síntesis similares a donde se está usando. En general, puede ser útil cualquier forma de material cristalino para facilitar la síntesis de la nueva fase.

En algunas realizaciones de esta divulgación, para estas realizaciones como se divulgan en las Tablas VI, VII, VIII, IX y opcionalmente X, la relación molar  $\text{M}:\text{YO}_2$  oscila de 0,001 a 2,0. Las siguientes relaciones molares  $\text{M}:\text{YO}_2$  son límites inferiores de relaciones molares  $\text{M}:\text{YO}_2$  útiles para todos los procesos de la divulgación: 0,001, 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 0,55, 0,76 y 1. Las siguientes relaciones molares  $\text{M}:\text{YO}_2$  son límites superiores de relaciones molares  $\text{M}:\text{YO}_2$  útiles para todos los procesos de la divulgación: 2, 1,5, 1,2, 1,1, 1, 0,9, 0,8, 0,59, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 y 0,1. La relación molar  $\text{M}:\text{YO}_2$  cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. La relación molar  $\text{M}:\text{YO}_2$  puede estar presente en una cantidad que oscila de 0,001 a 0,59 en una realización, como alternativa de 0,01 a 0,5, como alternativa de 0,74 a 2, como alternativa de 0,8 a 1, como alternativa de 0,001 a 2 y como alternativa de 0,01 a 1 en otra realización.

En algunas realizaciones de esta divulgación, para estas realizaciones como se divulgan en las Tablas VI, VII, IX y X, la relación molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{YO}_2$  oscila de 1 a 10000 o de 1 a 35. Las siguientes relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}:\text{YO}_2$  son límites inferiores de relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}:\text{YO}_2$  útiles para todos los procesos de la divulgación: 1, 2, 5, 10, 12, 15, 20, 22, 25, 30, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 y 5000. Las siguientes relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}:\text{YO}_2$  son límites superiores de relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}:\text{YO}_2$  útiles para todos los procesos de la divulgación: 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 y 10000. La relación molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{YO}_2$  cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. La relación molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{YO}_2$  puede estar presente en una cantidad que oscila de 1 a 35 en una realización, como alternativa de 5 a 35, como alternativa de 1 a 10000, como alternativa de 1 a 5000, como alternativa de 5 a 1000 y como alternativa de 10 a 100 en otra realización.

En algunas realizaciones de esta divulgación, para estas realizaciones como se divulgan en las Tablas VIII, IX y X, la relación molar  $\text{OH}:\text{YO}_2$  (con o sin corrección de fuente de elemento trivalente) oscila de 0,001 a 2,0. Las siguientes

relaciones molares OH:YO<sub>2</sub> (con o sin corrección de fuente de elemento trivalente) son límites inferiores de relaciones molares OH:YO<sub>2</sub> útiles (con o sin corrección de fuente de elemento trivalente) para todos los procesos de la divulgación: 0,001, 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 0,55, 0,74 y 1. Las siguientes relaciones molares OH:YO<sub>2</sub> (con o sin corrección de fuente de elemento trivalente) son límites superiores de relaciones molares OH:YO<sub>2</sub> útiles (con o sin corrección de fuente de elemento trivalente) para todos los procesos de la divulgación: 2, 1,5, 1,2, 1,1, 1, 0,9, 0,8, 0,59, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 y 0,1. La relación molar OH:YO<sub>2</sub> (con o sin corrección de fuente de elemento trivalente) cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. La relación molar OH:YO<sub>2</sub> (con o sin corrección de fuente de elemento trivalente) puede estar presente en una cantidad que oscila de 0,001 a 0,59 en una realización, como alternativa de 0,01 a 0,5, como alternativa de 0,74 a 2, como alternativa de 0,8 a 1, como alternativa de 0,001 a 2 y como alternativa de 0,01 a 1 en otra realización.

En algunas realizaciones de esta divulgación, la relación molar R:YO<sub>2</sub> oscila de 0,001 a 2,0. Las siguientes relaciones molares R:YO<sub>2</sub> son límites inferiores de relaciones molares R:YO<sub>2</sub> útiles para todos los procesos de la divulgación: 0,001, 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 y 1. Las siguientes relaciones molares R:YO<sub>2</sub> son límites superiores de relaciones molares R:YO<sub>2</sub> útiles para todos los procesos de la divulgación: 0,1, 0,2, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1 y 2. La relación molar R:YO<sub>2</sub> cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. La relación molar R:YO<sub>2</sub> puede estar presente en una cantidad que oscila de 0,001 a 2 en una realización, como alternativa de 0,01 a 1, como alternativa de 0,1 a 2, como alternativa de 0,1 a 1, como alternativa de 0,1 a 0,5 y como alternativa de 0,1 a 0,35 en otra realización.

En algunas realizaciones de esta divulgación, la relación molar YO<sub>2</sub>/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para todos los procesos de la divulgación oscila de 10 a infinito o de 15 a 600. Las siguientes relaciones molares YO<sub>2</sub>/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son límites inferiores de relaciones molares YO<sub>2</sub>/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> útiles para todos los procesos de la divulgación: 10, 12, 15, 20, 22, 25 y 30. Las siguientes relaciones molares YO<sub>2</sub>/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son límites superiores de relaciones molares YO<sub>2</sub>/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> útiles para todos los procesos de la divulgación: infinito, 5000, 1000, 600, 500, 400, 300, 200, 100, 90, 80, 70, 60, 50, 55, 40 y 30. La relación molar YO<sub>2</sub>/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. La relación molar YO<sub>2</sub>/X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede estar presente en una cantidad que oscila de 10 a infinito en una realización, como alternativa de 15 a 600, como alternativa de 10 a 5000, como alternativa de 10 a 600, como alternativa de 15 a 500 y como alternativa de 15 a 55 en otra realización.

En algunas realizaciones de esta divulgación, para estas realizaciones como se divulgan en las Tablas VI, VII, VIII y X, se facilita la síntesis del tamiz molecular cristalino por la presencia de 0 a 25 % en peso, preferiblemente de 1 a 5 % en peso, de cristales de semilla basado en el peso total del óxido de elemento tetraédrico total (p. ej., sílice) de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica. Los siguientes cristales de semilla, en % en peso basado en el peso total del óxido de elemento tetraédrico de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica, son límites inferiores de % en peso de cristales de semilla útiles para todos los procesos de la divulgación: 0,001, 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10 y 15. Los siguientes cristales de semilla, en % en peso basado en el peso total del óxido de elemento tetraédrico de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica, son límites superiores de % en peso de cristales de semilla útiles para todos los procesos de la divulgación: 1, 2, 5, 10, 15, 20 y 25. El % en peso de cristales de semilla cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. El % en peso de cristales de semilla, basado en el peso total del óxido de elemento tetraédrico de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica, puede estar presente en una cantidad que oscila de 0,001 a 25 en una realización, como alternativa de 0,01 a 20, como alternativa de 0,1 a 10, como alternativa de 0,5 a 10, como alternativa de 0,5 a 5 y como alternativa de 0,1 a 5 en otra realización.

Después de completar la cristalización de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica, el producto cristalino puede recuperarse del resto de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica, especialmente los contenidos líquidos de la misma. Tal recuperación puede implicar filtrar los cristales y lavar estos cristales con agua. Sin embargo, para retirar todo el residuo indeseado de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica de los cristales, a menudo es necesario someter los cristales a calcinación a alta temperatura, p. ej. a 500 °C, posiblemente en presencia de oxígeno. Tal tratamiento de calcinación no solo retira el agua de los cristales, sino que este tratamiento sirve también para descomponer y/u oxidar el residuo del agente director orgánico que puede ocluir los poros de los cristales, ocupando posiblemente los sitios de intercambio iónico en el mismo.

Debería comprenderse que los componentes de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica pueden suministrarse por más de una fuente. La mezcla de reacción para reacción hidrotérmica puede prepararse por lotes o de forma continua. El tamaño de cristal y el tiempo de cristalización del tamiz molecular cristalino de esta divulgación pueden variar con la naturaleza de la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica empleada y las condiciones de cristalización.

Se entenderá por un especialista en la materia que la mezcla de síntesis que tiene una composición dentro de los intervalos molares discutidos anteriormente significa que la mezcla de síntesis es un producto del mezclado, adición,

reacción o cualquier medio que proporcione tal mezcla, en la que tal producto tiene una composición dentro de los intervalos molares discutidos anteriormente. El producto de mezclado, adición, reacción o cualquier medio que proporcione tal mezcla puede contener o no ingredientes individuales cuando se preparó la mezcla de síntesis. El producto de mezclado, adición, reacción o cualquier medio que proporcione tal mezcla puede contener incluso el producto de reacción de ingredientes individuales cuando se preparó la mezcla de síntesis por mezclado, adición, reacción o cualquier medio que proporcione tal mezcla.

#### Condiciones de cristalización

En algunas realizaciones, cuando la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica no contiene Ge ni semilla, puede llevarse a cabo la cristalización del tamiz molecular cristalino de esta divulgación en condiciones de cristalización que comprenden temperatura, tiempo de cristalización y agitación de al menos 150 revoluciones por minuto (rpm), preferiblemente al menos 200 rpm, más preferiblemente al menos 250 rpm. En algunos aspectos para la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica que no contiene Ge ni semilla, puede llevarse a cabo la cristalización con cualquier tipo de agitación, p. ej. agitando o girando el recipiente alrededor de un eje horizontal (volteo). Cuando la cristalización se lleva a cabo con agitación, la tasa de agitación oscila de 150 a 10000 rpm, preferiblemente de 200 a 5000 rpm. En otros aspectos para la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica que no contiene Ge ni semilla, las condiciones de cristalización tienen las siguientes tasas de agitación que son límites de tasa de agitación inferiores útiles: 110, 120, 150, 200, 250, 300, 500, 1000 y 5000 y las siguientes tasas de agitación que son límites de tasa de agitación superiores útiles: 10000, 5000, 1000, 500 y 400. La tasa de agitación de las condiciones de cristalización para una mezcla de reacción para reacción hidrotérmica que no contiene Ge ni semilla cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. La tasa de agitación de las condiciones de cristalización puede estar presente en una cantidad que oscila de 150 a 10000 en una realización, como alternativa de 200 a 5000, como alternativa de 200 a 1000, como alternativa de 240 a 500, como alternativa de 250 a 1000 y como alternativa de 150 a 500 en otra realización.

En algunas realizaciones, cuando la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica contiene Ge o semilla, puede llevarse a cabo la cristalización del tamiz molecular cristalino de esta divulgación en condiciones de cristalización que comprenden temperatura, tiempo de cristalización y opcionalmente agitación. En algunos aspectos para la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica que contiene Ge o semilla, puede llevarse a cabo la cristalización en condiciones estáticas o agitadas en un recipiente reactor, tal como por ejemplo autoclaves. Opcionalmente, se lleva a cabo la reacción hidrotérmica con cualquier tipo de agitación, p. ej. agitando o girando el recipiente alrededor de un eje horizontal (volteo). Cuando se lleva a cabo la cristalización con agitación para la mezcla de reacción para reacción hidrotérmica que contiene Ge o semilla, la tasa de agitación oscila de 1 a 1000 rpm, preferiblemente de 10 a 400 rpm. En algunas realizaciones, las condiciones de cristalización tienen las siguientes tasas de agitación que son límites de tasas de agitación útiles para todos los procesos de la divulgación: 1, 10, 20, 50, 100, 200 y 500 y las siguientes tasas de agitación que son límites de tasas de agitación superiores útiles para todos los procesos de la divulgación: 100, 200, 500 y 1000. La tasa de agitación de las condiciones de cristalización cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. La tasa de agitación de las condiciones de cristalización puede estar presente en una cantidad que oscila de 1 a 500 en una realización, como alternativa de 10 a 200, como alternativa de 50 a 500, como alternativa de 20 a 500, como alternativa de 50 a 1000 y como alternativa de 10 a 500 en otra realización.

En algunas realizaciones, las condiciones de cristalización tienen una temperatura de 100 a 250 °C durante un tiempo suficiente para que aparezca cristalización a la temperatura usada, p. ej. de 1 hora a 400 horas. Preferiblemente, las condiciones de cristalización tienen una temperatura de 140 a 180 °C durante un tiempo suficiente para que aparezca cristalización a la temperatura usada, p. ej. de 1 hora a 200 horas.

En algunas realizaciones de esta divulgación, las condiciones de cristalización tienen las siguientes temperaturas que son límites de temperatura útiles para todos los procesos de la divulgación: 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190 y 200 y las siguientes temperaturas que son límites superiores de temperatura útiles para todos los procesos de la divulgación: 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240 y 250. La temperatura de las condiciones de cristalización cae idealmente en un intervalo entre uno cualquiera de los límites inferiores anteriormente mencionados y uno cualquiera de los límites superiores anteriormente mencionados, a condición de que el límite inferior sea menor o igual al límite superior. La temperatura de las condiciones de cristalización puede estar presente en una cantidad que oscila de 100 a 250 en una realización, como alternativa de 100 a 200, como alternativa de 140 a 200, como alternativa de 140 a 190, como alternativa de 140 a 180 y como alternativa de 150 a 180 en otra realización.

Después de ello, se separan los cristales del líquido y se recuperan. El procedimiento puede incluir un periodo de envejecimiento, a temperatura ambiente (~25 °C) o preferiblemente a una temperatura moderadamente elevada (menos de 120 °C) antes del tratamiento hidrotérmico ("reacción hidrotérmica") a temperatura más elevada. El último puede incluir un periodo de variación gradual o por etapas de la temperatura.

El producto de tamiz molecular de la síntesis puede además filtrarse, lavarse con agua y/o secarse. El tamiz molecular cristalino formado por cristalización puede recuperarse y someterse a tratamiento adicional tal como intercambio iónico

con una sal o sales de amonio (p. ej. hidróxido de amonio, nitrato de amonio, cloruro de amonio, sulfato de amonio, fosfato de amonio, carbonato de amonio o cualquier combinación de las mismas) y/o calcinación en atmósfera oxidativa (p. ej. aire, gas con una presión parcial de oxígeno de más de 0 kPa-a) a una temperatura de más de 200 °C, preferiblemente al menos 300 °C, más preferiblemente al menos 400 °C y lo más preferiblemente al menos 500 °C.

#### Catálisis y adsorción

Se describe un resumen de los tamices moleculares y/o zeolitas, en términos de producción, modificación y caracterización de tamices moleculares, en el libro "Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification"; (R. Szostak, Blackie Academic & Professional, Londres, 1998, Segunda edición). Además de tamices moleculares, se han usado como adsorbentes y soportes de catalizadores materiales amorfos, principalmente sílice, silicato de aluminio y óxido de aluminio. Se han usado y se están usando una serie de técnicas de formación largamente conocidas, como secado por pulverización, perlado, peletización y extrusión para producir macroestructuras en forma de, por ejemplo, partículas esféricas, extruidos, peletes y comprimidos tanto con microporos como otro tipo de materiales porosos para uso en catálisis, adsorción e intercambio iónico. Se describe un resumen de estas técnicas en "Catalyst Manufacture," A. B. Stiles y T. A. Koch, Marcel Dekker, Nueva York, 1995.

En la medida deseada, los cationes metálicos originales del material tal como se sintetiza pueden reemplazarse de acuerdo con técnicas bien conocidas en la materia, al menos en parte, por intercambio iónico con otros cationes. Los cationes de reemplazo preferidos incluyen iones metálicos, iones de hidrógeno, precursores de hidrógeno, p. ej. amonio, iones y mezclas de los mismos. Los cationes particularmente preferidos son aquellos que se ajustan a la actividad catalítica para ciertas reacciones de conversión de hidrocarburos. Estos incluyen hidrógeno, metales tierras raras y metales de los grupos 1-17, preferiblemente de los grupos 2-12 de la tabla periódica de los elementos.

El tamiz molecular cristalino de esta divulgación, preferiblemente el tamiz molecular de la familia de MCM-22, cuando se emplea como adsorbente o catalizador en un proceso de conversión de compuesto orgánico, debería generalmente deshidratarse, al menos parcialmente. Esto puede hacerse calentando a una temperatura en el intervalo de, p. ej., 200 a 595 °C en una atmósfera tal como aire o nitrógeno, y a presiones atmosférica, subatmosférica o superatmosférica durante, p. ej., entre 30 minutos y 48 horas. El grado de deshidratación se mide por el porcentaje de pérdida de peso respecto a la pérdida de peso total de una muestra de tamiz molecular a 595 °C bajo flujo de nitrógeno seco (menos de 0,001 kPa de presión parcial de vapor de agua) durante 48 horas. La deshidratación puede realizarse también a temperatura ambiente (~25 °C) colocando simplemente el silicato a vacío, pero se requiere un tiempo más largo para obtener una cantidad suficiente de deshidratación.

El tamiz molecular cristalino de esta divulgación, especialmente en sus formas de metal, hidrógeno y amonio, puede convertirse beneficiosamente en otra forma por tratamiento térmico. Este tratamiento térmico se realiza generalmente calentando una de estas formas a una temperatura de al menos 370 °C durante al menos 1 minuto y generalmente no más de 1000 horas. Aunque puede emplearse presión subatmosférica para el tratamiento térmico, se desea presión atmosférica por razones de conveniencia. El tratamiento térmico puede realizarse a una temperatura de hasta 925 °C. El producto tratado térmicamente es particularmente útil en la catálisis de ciertas reacciones de conversión de hidrocarburos. El producto tratado térmicamente, especialmente en sus formas de metal, hidrógeno y amonio, es particularmente útil en la catálisis de ciertas reacciones de conversión orgánicas, p. ej. de hidrocarburos. Los ejemplos no limitantes de tales reacciones incluyen aquellas descritas en las patentes de EE. UU. n° 4.954.325, 4.973.784, 4.992.611, 4.956.514, 4.962.250, 4.982.033, 4.962.257, 4.962.256, 4.992.606, 4.954.663, 4.992.615, 4.983.276, 4.982.040, 4.962.239, 4.968.402, 5.000.839, 5.001.296, 4.986.894, 5.001.295, 5.001.283, 5.012.033, 5.019.670, 5.019.665, 5.019.664 y 5.013.422.

El tamiz molecular cristalino de esta divulgación puede conformarse en una amplia variedad de tamaños de partícula. Hablando en general, las partículas pueden estar en forma de un polvo, un gránulo o un producto moldeado, tal como un extruido. En casos en que el catalizador está moldeado, tal como por extrusión, los cristales pueden extruirse antes del secado o secado parcial y entonces extruirse.

El tamiz molecular cristalino de esta divulgación puede usarse como adsorbente, tal como para separar al menos un componente de una mezcla de componentes en fase de vapor o líquido que tienen características de sorción diferenciales con respecto al tamiz o tamices moleculares cristalinos de esta divulgación. Por lo tanto, al menos un componente puede separarse de forma parcial o sustancialmente total de una mezcla de componentes que tiene características de sorción diferenciales con respecto al tamiz o tamices moleculares cristalinos de esta divulgación mediante la puesta en contacto de la mezcla con el tamiz o tamices moleculares cristalinos de esta divulgación para adsorber selectivamente un componente.

El tamiz molecular cristalino es útil como catalizador en un amplio intervalo de procesos, incluyendo procesos de separación y procesos de conversión de hidrocarburos. Los ejemplos específicos de procesos de conversión de hidrocarburos que se catalizan eficazmente por el tamiz o tamices moleculares cristalinos de esta divulgación por sí mismos o en combinación con una o más de otras sustancias catalíticamente activas, incluyendo otros catalizadores cristalinos, incluyen los siguientes:

## ES 2 722 629 T3

- 5 (i) alquilación de hidrocarburos aromáticos, p. ej. benceno, con olefinas de cadena larga, p. ej. olefina C<sub>14</sub>, con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de 340 °C a 500 °C, una presión de 101 a 20200 kPa-a (absoluta), una velocidad espacial horaria en peso de aproximadamente 2 h<sup>-1</sup> a 2000 h<sup>-1</sup> y una relación molar de hidrocarburo aromático/olefina de aproximadamente 1/1 a 20/1, proporcionando productos alquilaromáticos de cadena larga que pueden sulfonarse posteriormente proporcionando detergentes sintéticos;
- 10 (ii) alquilación de hidrocarburos aromáticos con olefinas gaseosas proporcionando compuestos alquilaromáticos de cadena corta, p. ej. alquilación de benceno con propileno proporcionando cumeno, con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de 10 °C a 125 °C, una presión de 101 a 3030 kPa-a y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de hidrocarburo aromático de 5 h<sup>-1</sup> a 50 h<sup>-1</sup>;
- 15 (iii) alquilación de reformado que contiene cantidades sustanciales de benceno y tolueno con combustible gaseoso que contiene olefinas C<sub>5</sub> proporcionando, entre otros, monoalquilatos y dialquilatos con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de 315 °C a 455 °C, una presión de 3000 a 6000 kPa-a, una WHSV de olefina de 0,4 h<sup>-1</sup> a 0,8 h<sup>-1</sup>, una WHSV de reformado de 1 h<sup>-1</sup> a 2 h<sup>-1</sup> y un reciclado gaseoso de 1,5 a 2,5 vol/vol de alimentación de combustible gaseoso;
- 20 (iv) alquilación de hidrocarburos aromáticos, p. ej. benceno, tolueno, xileno y naftaleno, con olefinas de cadena larga, p. ej. olefina C<sub>14</sub>, proporcionando aceites base lubricantes aromáticos alquilados con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de 160 a 260 °C y una presión de 2600 a 3500 kPa-a;
- 25 (v) alquilación de fenoles con olefinas o alcoholes equivalentes proporcionando alquifenoles de cadena larga con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de 200 a 250 °C, una presión de 1500 a 2300 kPa-a y una WHSV total de 2 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup>;
- 30 (vi) conversión de parafinas ligeras en olefinas y productos aromáticos con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de 425 a 760 °C y una presión de 170 a 15000 kPa-a;
- 35 (vii) conversión de olefinas ligeras en gasolina, destilados e hidrocarburos en el intervalo de lubricantes con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de 175 a 375 °C y una presión de 800 a 15000 kPa-a;
- 40 (viii) hidrocraqueado de dos pasos para actualizar corrientes de hidrocarburos que tienen puntos de ebullición iniciales por encima de 260 °C a productos del intervalo de ebullición de destilado superior y gasolina en un primer paso usando el tamiz molecular de la familia de MCM-22 de esta divulgación en combinación con un metal de los grupos 8-10 como catalizador, haciendo reaccionar el efluente de los mismos en un segundo paso usando zeolita Beta, también en combinación con un metal de los grupos 8-10, como catalizador, incluyendo las condiciones de reacción, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de 340 a 455 °C, una presión de 3000 a 18000 kPa-a, una circulación de hidrógeno de 176 a 1760 litros/litro y una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 0,1 a 10 h<sup>-1</sup>;
- 45 (ix) un proceso de hidrocraqueado/desparafinado combinado en presencia de un tamiz molecular de la familia de MCM-22 de esta divulgación y un componente de hidrogenación como catalizador, o una mezcla de tal catalizador y zeolita Beta, con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de 350 a 400 °C, una presión de 10000 a 11000 kPa-a, una LHSV de 0,4 a 0,6 y una circulación de hidrógeno de 528 a 880 litros/litro;
- 50 (x) reacción de alcoholes con olefinas proporcionando éteres mixtos, p. ej., reacción de metanol con isobuteno y/o isopenteno proporcionando metil-*terc*-butiléter (MTBE) y/o *terc*-amilmetiléter (TAM) con condiciones de conversión que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de 20 a 200 °C, una presión de 200 a 20000 kPa-a, una WHSV (gramos-olefina por hora de gramo-zeolita) de 0,1 h<sup>-1</sup> a 200 h<sup>-1</sup> y una relación de alimentación molar de alcohol a olefina de 0,1/1 a 5/1;
- 55 (xi) desproporciónación de tolueno con productos aromáticos C<sub>9</sub>+ como coalimentación con condiciones de reacción que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de 315 a 595 °C, una presión de 101 a 7200 kPa-a, una relación molar de hidrógeno/hidrocarburo de 0 (sin hidrógeno añadido) a 10 y una WHSV de 0,1 h<sup>-1</sup> a 30 h<sup>-1</sup>;
- 60 (xii) preparación del compuesto farmacéuticamente activo ácido 2-(4-isobutilfenil)propiónico, concretamente ibuprofeno, haciendo reaccionar isobutilbenceno con óxido de propileno proporcionando el intermedio 2-
- 65

(4-isobutilfenil)propanol seguido de oxidación del alcohol al correspondiente ácido carboxílico;

- 5 (xiii) uso como agente de unión a ácido en la reacción de aminas con componentes reactivos con fibras heterocíclicas en la preparación de tintes para preparar una solución que contiene tinte reactivo prácticamente libre de sal, como en la patente alemana nº DE 3.625.693;
- 10 (xiv) como absorbente para separar 2,6-toluenodisocianato (2,6-TDI) de isómeros de TDI como en la patente de EE. UU. nº 4.721.807, en la cual se pone en contacto una mezcla de alimentación que comprende 2,6-TDI y 2,4-TDI con el presente tamiz molecular de la familia de MCM-22 que se ha intercambiado catiónicamente con iones de K para absorber el 2,6-TDI, seguido de recuperación del 2,6-TDI por desorción con un material desorbente que comprende tolueno;
- 15 (xv) como absorbente para separar 2,4-TDI de sus isómeros como en la patente de EE. UU. nº 4.721.806, en la cual se pone en contacto una mezcla de alimentación que comprende 2,4-TDI y 2,6-TDI con el presente tamiz molecular de la familia de MCM-22 que se ha intercambiado catiónicamente con iones de Na, Ca Li y/o Mg para absorber el 2,4-TDI, seguido de recuperación del 2,4-TDI por desorción con material desorbente que comprende tolueno;
- 20 (xvi) en un proceso para disminuir el contenido de durenos de una fracción residual de 90-200 °C+ obtenida de la conversión catalítica de metanol en gasolina, que comprende poner en contacto la fracción residual que contiene durenos con hidrógeno sobre un catalizador del presente tamiz molecular de la familia de MCM-22 con un metal de hidrogenación en condiciones que incluyen, individualmente o en cualquier combinación, una temperatura de 230 a 425 °C y una presión de 457 a 22000 kPa-a;
- 25 (xvii) en un proceso para la coproducción de fenol y cetonas que transcurre mediante la alquilación de benceno, seguida de la formación de hidroperóxido de alquilbenceno y escisión del hidroperóxido de alquilbenceno a fenol y cetona, p. ej. benceno y propileno a fenol y acetona, benceno y olefinas C<sub>4</sub> a fenol y metiletilcetona, tal como los descritos por ejemplo en el documento WO2006/015826, que puede seguirse por conversión de fenol y acetona en bisfenol A como se describe en el documento WO2006/015825, benceno a fenol y ciclohexanona, o benceno y etileno a fenol y metiletilcetona, como se describe por ejemplo en el documento WO2006/015824;
- 30 (xviii) en un proceso de reacciones de alquilación de benceno donde se requiere selectividad por monoalquilbenceno, p. ej. sec-butilbenceno selectivamente a partir de benceno y alimentaciones de olefina C<sub>4</sub> que son ricas en butenos lineales, como se describe en el documento WO2006/015826, preferiblemente esta conversión se lleva a cabo coalimentando benceno y la alimentación de olefina C<sub>4</sub> con el catalizador de la presente invención, a una temperatura de 60 a 260 °C, por ejemplo de 100 a 200 °C, una presión de 7000 kPa-a o menos y una alimentación de velocidad espacial horaria en peso (WHSV) basada en el agente de alquilación C<sub>4</sub> de 0,1 a 50 h<sup>-1</sup> y una relación molar de benceno a agente alquilante C<sub>4</sub> de 1 a 50; y
- 35 (xix) en un proceso para transalquilaciones tales como, por ejemplo, transalquilaciones de polialquilbenceno.

45 En el caso de muchos catalizadores, se desea incorporar al nuevo cristal otro material resistente a las temperaturas y otras condiciones empleadas en procesos de conversión orgánicos. Tales materiales incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas sintéticas o de origen natural así como materiales inorgánicos tales como arcillas, sílice y/u óxidos metálicos tales como alúmina. Esta última puede ser de origen natural o en forma de precipitados gelatinosos o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. El uso de un material junto con el nuevo cristal, concretamente combinado con el mismo o presente durante la síntesis del nuevo cristal, que sea activo, tiende a cambiar la conversión y/o selectividad del catalizador en ciertos procesos de conversión orgánicos. Los materiales inactivos sirven adecuadamente como diluyentes para controlar la cantidad de conversión en un proceso dado de modo que puedan obtenerse productos económica y ordenadamente sin emplear otros medios para controlar la tasa de reacción. Estos materiales pueden incorporarse a arcillas de origen natural, p. ej. bentonita y caolín, para mejorar la resistencia a la compresión del catalizador en condiciones operativas comerciales. Los materiales, concretamente arcillas, óxidos, etc. funcionan como aglutinantes para el catalizador. Es deseable proporcionar un catalizador que tenga buena resistencia a la compresión porque en el uso comercial es deseable prevenir que el catalizador se disgregue en materiales de tipo polvo. Estos aglutinantes de arcilla se han empleado normalmente solo con el fin de mejorar la resistencia a la compresión del catalizador.

60 Las arcillas de origen natural que pueden combinarse con el nuevo cristal incluyen la familia de montmorillonita y caolín, cuyas familias incluyen las subbentonitas y los caolines conocidos comúnmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras en que el constituyente mineral principal es haloisita, caolinita, dictita, narcita o anauxita. Tales arcillas pueden usarse en estado bruto como se extrajeron originalmente o someterse inicialmente a calcinación, tratamiento ácido o modificación química. Los aglutinantes útiles para combinación con el presente cristal incluyen también óxidos orgánicos, notablemente alúmina.

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

- 5 Las proporciones relativas de tamiz molecular cristalino finamente dividido y matriz de óxido inorgánico varían ampliamente, con el contenido cristalino oscilando de 1 a 99 % en peso, y más habitualmente, particularmente cuando el producto compuesto se prepara en forma de perlas, en el intervalo de 20 a 80 % en peso del producto compuesto.

Los siguientes ejemplos reflejan realizaciones de la invención y no han de entenderse en modo alguno como limitantes del alcance de la invención.

Ejemplos

- 10 Ejemplos 1, 1A (comparativo) y 2:

Se prepararon mezclas de reacción para reacción hidrotérmica a partir de agua, dibromuro de Me<sub>6</sub>-diquat-5 ("R") (SACHEM, Inc.), sílice (Ultrasil™, Degussa Corp.), solución de sulfato de aluminio (8,1 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso. Las mezclas tenían las siguientes composiciones molares como se muestra en la Tabla IX:

15

Tabla IX

|  | Ejemplo 1  | Ejemplo 1A   | Ejemplo 2  |
|--|--|--|--|
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 23,6   | 23,6   | 25,5   |
| H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>                                | 21   | 21   | 20   |
| OH/SiO <sub>2</sub> *  | 0,22   | 0,26   | 0,24   |
| OH/SiO <sub>2</sub> **   | 0,47   | 0,51   | 0,48   |
| Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>                                | 0,47   | 0,51   | 0,48   |
| R/SiO <sub>2</sub>   | 0,15   | 0,15   | 0,14   |
| Temperatura (°C)   | 170  | 170  | 170  |
| Velocidad de agitación (rpm)                                     | 250  | 100  | 250  |
| Semilla (% en peso)  | 0  | 0  | 0  |
| Tiempo (h)   | 80, 92   | 72   | 80   |
| Resultado de XRD   | Esta invención (80 h) (véase la Figura 1a); esta invención y <5 % de zeolita EUO (92 h) (véase la Figura 1b) | EMM-10-P y <5 % de analcina (véase la Figura 2)              | Esta invención (véase la Figura 4)                           |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación molar) | 21   | 19.5   | 21   |
| Área de BET (m <sup>2</sup> /g)                                  | 522 (87 externa)   |  | 506 (109 externa)  |
| Craqueo de hexano (ALPHA)  | 260  |  |  |
| Morfología   |  | Agregados esféricos (redondos, ovals) de 5-20 micrómetros de | Agregados esféricos (redondos, ovals) de 5-20 micrómetros de |

|  | Ejemplo 1 | Ejemplo 1A   | Ejemplo 2  |
|--|-----------|--|--|
|  |           | cristales de plaquetas intercrecidos de menos de 0,1 micrómetros de grosor (véase la Figura 3) | cristales de plaquetas intercrecidos de menos de 0,1 micrómetros de grosor (véase la Figura 5) |
| Tamaño de cristal (SEM)  | NA        | 5-20 micrómetros (véase la Figura 3)   | 5-20 micrómetros (véase la Figura 5)   |
| Grosor (SEM)   | NA        | Menos de 0,1 micrómetros (véase la Figura 3)   | Menos de 0,1 micrómetros (véase la Figura 5)   |
| * La OH/SiO <sub>2</sub> de esta fila se calcula con corrección de fuente de elemento trivalente.  |           |  |  |
| ** La OH/SiO <sub>2</sub> de esta fila se calcula sin corrección de fuente de elemento trivalente. |           |  |  |

Las mezclas de los Ejemplos anteriores se cristalizaron a 170 °C en un autoclave Parr con agitación. Después de cristalización, se filtraron las suspensiones de mezcla de reacción para reacción hidrotérmica, se lavaron con agua y se secaron con aire a 120 °C.

5 El XRD del Ejemplo 1 a las 80 horas (Figura 1a) muestra los siguientes rasgos:

- (1) máximo de espaciado d a  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes;
- (2) máximo de espaciado d entre 14,17 y 12,57 ángstromes; y
- (3) un máximo de espaciado d no discreto entre 8,8 y 11,1 ángstromes, en el que la intensidad de pico del máximo de espaciado d entre 14,17 y 12,57 ángstromes es menor del 90 % de la intensidad de pico del máximo de espaciado d a  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes.

10

La XRD del Ejemplo 1 a las 80 horas (Figura 1a) muestra también los siguientes picos que son rasgos comunes de los tamices moleculares de MCM-22 como se enumeran en la Tabla X:

Tabla X

| Espaciado interplanar d (Å) | Intensidad relativa, I/I <sub>0</sub> x 100 |
|-----------------------------|---|
| $4,41 \pm 0,1$              | W-M, ancho                                  |
| $3,96 \pm 0,08$             | W-VS, ancho                                 |
| $3,57 \pm 0,06$             | W-M   |
| $3,43 \pm 0,06$             | M-VS  |

15 La XRD del Ejemplo 1 a las 92 horas (Figura 1b) muestra los mismos rasgos que la Figura 1a junto con aproximadamente menos de un 5 % de zeolita EUO. El XRD del Ejemplo 2 (Figura 5) muestra los mismos rasgos que la Figura 1 con menos de un 5 % de analcina.

La XRD del Ejemplo 1A muestra los mismos rasgos que EMM-10-P.

Ejemplo 3 (semilla para el Ejemplo 4):

20 Se elaboró la mezcla de reacción según el siguiente procedimiento. Se añadieron a un reactor 376,2 g de agua y 75,9 g de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O (Riedel-de Haen). Se añadieron a esta solución 62,1 g de una solución de NaOH al 50 % en peso, el NaOH usado era de Baker. Se añadieron entonces 91,1 g de Ultrasil VN 35P (Ultrasil Corporation) y se mezclaron en la solución, seguido de la adición de 145,8 g de una solución de dibromuro de pentametonio (SACHEM Inc.) al 50 % en peso. Se agitó la mezcla hasta homogeneidad. La composición molar de la mezcla de reacción puede expresarse como:

25



Se cerró el reactor, se agitó y se calentó a una tasa de 25 °C/h a 170 °C. Se continuó el calentamiento en condiciones

agitadas durante 72 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, se recuperaron los cristales de las aguas madre por centrifugación y se lavaron 3 veces con agua. Se secaron los cristales lavados durante una noche a 120 °C. El rendimiento de los cristales era de un 8,8 % en peso respecto a la cantidad total de mezcla de síntesis de partida. Se adjuntan XRD y SEM en las figuras (Figuras 6 y 7).

|  | Ejemplo 3   |
|--|---|
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 33  |
| H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>  | 22  |
| OH/SiO <sub>2</sub> *  | 0,35  |
| OH/SiO <sub>2</sub> **   | 0,55  |
| Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>  | 0,55  |
| R/SiO <sub>2</sub>   | 0,15  |
| Temperatura (°C)   | 170   |
| Velocidad de agitación (rpm)   | 100   |
| Semilla (% en peso)  | ninguna   |
| Tiempo de cristalización (h)   | 72  |
| Patrón de XRD  | Véase la Figura 6   |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (relación molar)                                  | n.a.  |
| Área de BET (m <sup>2</sup> /g)  | n.a.  |
| Craqueo de hexano (ALPHA)  | n.a.  |
| Morfología (SEM)   | Copos (véase la Figura 7)                                 |
| Tamaño de cristal (SEM)  | Diámetro mayor estimado menor de 2 µm (véase la Figura 7) |
| Grosor (SEM)   | ~100 nm (véase la Figura 7)                               |
| * La OH/SiO <sub>2</sub> de esta fila se calcula con corrección de fuente de elemento trivalente.  |   |
| ** La OH/SiO <sub>2</sub> de esta fila se calcula sin corrección de fuente de elemento trivalente. |   |

5

La XRD del Ejemplo 3 (Figura 6) muestra los siguientes rasgos iguales que la Figura 1:

- (1) máximo de espaciado d a 12,33 ± 0,23 ángstromes;
- (2) máximo de espaciado d entre 14,17 y 12,57 ángstromes; y
- (3) un máximo de espaciado d no discreto entre 8,8 y 11,1 ángstromes, en el que la intensidad de pico del máximo de espaciado d entre 14,17 y 12,57 ángstromes es menor del 90 % de la intensidad de pico del máximo de espaciado d a 12,33 ± 0,23 ángstromes.

10

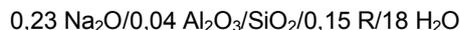
La XRD del Ejemplo 3 (Figura 6) muestra también los siguientes picos que son rasgos comunes de los tamices moleculares MCM-22 como se enumeran en la Tabla X.

Ejemplo 4:

15

Se elaboró la mezcla de reacción según el siguiente procedimiento. Se añadió a un revestimiento de teflón de un reactor una solución basada en agua de aluminato de sodio (que contiene un 10 % en peso de NaOH y un 7,8 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el NaOH usado era de Baker, el hidróxido de aluminio de Alcoa). Se añadió a esta solución una solución

de hidróxido de sodio al 40 % en peso (NaOH de Baker). Con agitación, se añadió Ultrasil VN 35P (Ultrasil Corporation) y se mezcló en la solución. Se añadió entonces una solución de dibromuro de pentametonio al 50 % en peso (SACHEM Inc.). Después de homogeneizar la muestra, se añadieron cristales del Ejemplo 3 para obtener una concentración de 0,5 % en peso respecto al peso total de la mezcla de síntesis. Las cantidades usadas en la mezcla anterior fueron tales que la composición molar de la mezcla de reacción puede expresarse como:



Se dispuso entonces el revestimiento en un reactor agitado, que se cerró y se calentó a una tasa de 25 °C/h a 170 °C. Se continuó el calentamiento en condiciones agitadas durante 60 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, se recuperaron los cristales de las aguas madre por centrifugación y se lavaron 4 veces con agua. Se secaron los cristales lavados durante una noche a 120 °C. El rendimiento de los cristales fue de 13,9 % en peso respecto a la cantidad total de mezcla de síntesis de partida. Se adjuntan XRD y SEM en las figuras (Figuras 8 y 9).

|  | Ejemplo 4   |
|--|---|
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 25  |
| H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>  | 18  |
| OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> <sup>*</sup>   | 0,76  |
| Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>  | 0,46  |
| R/SiO <sub>2</sub>   | 0,15  |
| Temperatura (°C)   | 170   |
| Velocidad de agitación (rpm)   | 60  |
| Semilla (% en peso)  | 0,5   |
| Tiempo de cristalización (h)   | 60  |
| Patrón de XRD  | Véase la Figura 8   |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (relación molar)  | n.a.  |
| Área de BET (m <sup>2</sup> /g)  | n.a.  |
| Craqueo de hexano (ALPHA)  | n.a.  |
| Morfología (SEM)   | Copos (véase la Figura 9)                                 |
| Tamaño de cristal (SEM)  | Diámetro mayor estimado menor de 2 μm (véase la Figura 9) |
| Grosor (SEM)   | ~100 nm (véase la Figura 9)                               |
| * La OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> de esta fila se calcula con corrección de fuente de elemento trivalente puesto que se suministró aluminio como Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . |   |

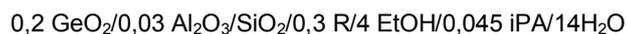
La XRD del Ejemplo 3 (Figura 8) muestra los siguientes rasgos como la Figura 1:

- (1) máximo de espaciado d a 12,33 ± 0,23 ángstromes;
- (2) máximo de espaciado d entre 14,17 y 12,57 ángstromes; y
- (3) un máximo de espaciado d no discreto entre 8,8 y 11,1 ángstromes, en el que la intensidad de pico del máximo de espaciado d entre 14,17 y 12,57 ángstromes es menor del 90 % de la intensidad de pico del máximo de espaciado d a 12,33 ± 0,23 ángstromes.

La XRD del Ejemplo 4 (Figura 8) muestra también los siguientes picos que son rasgos comunes de los tamices moleculares MCM-22 como se enumeran en la Tabla X.

Ejemplo 5:

Se elaboró la mezcla de reacción según el siguiente procedimiento. Se añadieron a un autoclave de acero inoxidable 28,7 g de una solución de hidróxido de hexametonio [R] basada en agua al 22 % (SACHEM, Inc.). Mientras se agitaba esta solución, se añadieron 1,8 g de óxido de germanio (al 99,99 % en peso, Aldrich) y se homogeneizó la mezcla antes de añadir 18,5 g de ortosilicato de tetraetilo (al 98 % en peso, Aldrich). Se añadieron a esta mezcla 1,1 g de isopropóxido de aluminio (al 98 % en peso, Aldrich). Con agitación, se calentó la mezcla homogénea a 60 °C. Después de calentar durante 1 h, se detuvo la agitación y se continuó el calentamiento durante otras 1,5 h en condiciones estáticas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se evaporaron 9,5 g de la mezcla inicial durante la reacción. La composición molar global de la mezcla de síntesis antes del calentamiento puede expresarse como:



Después de este pretratamiento, se cerró el autoclave y se calentó sin agitación con una tasa de 20 °C/h a 190 °C. Se continuó el calentamiento en condiciones estáticas durante 144 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, se recuperaron los cristales de las aguas madre por centrifugación y se lavaron 4 veces con 150 ml de agua. Se secaron los cristales lavados durante una noche a 120 °C. El rendimiento de los cristales era de 14 % en peso respecto a la cantidad total de mezcla de síntesis de partida. Se adjuntan XRD y SEM en las figuras (Figuras 10 y 11).

|   | Ejemplo 5  |
|---|--|
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 33   |
| (GeO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> )/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 40   |
| H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>   | 14   |
| H <sub>2</sub> O/(GeO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> )   | 11,7   |
| OH/SiO <sub>2</sub> *   | 0,3  |
| OH/(GeO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> ) *   | 0,25   |
| R/SiO <sub>2</sub>  | 0,3  |
| Temperatura (°C)  | 190  |
| Velocidad de agitación (rpm)  | 0  |
| Semilla (% en peso)   | ninguna  |
| Tiempo de cristalización (h)  | 144  |
| Patrón de XRD   | Figura 10  |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (relación molar)   | n.a.   |
| Área de BET (m <sup>2</sup> /g)   | n.a.   |
| Craqueo de hexano (ALPHA)   | n.a.   |
| Morfología  | Copos (véase la Figura 11)                                       |
| Tamaño de cristal (SEM)   | El diámetro mayor estimado es menor de 2 μm (véase la Figura 11) |
| Grosor (SEM)  | ~100 nm (véase la Figura 11)                                     |
| * Las OH/SiO <sub>2</sub> y OH/(GeO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> ) de estas filas se calculan sin corrección de fuente de elemento trivalente puesto que se suministró aluminio como isopropóxido de aluminio. |  |

La XRD del Ejemplo 5 (Figura 10) muestra los siguientes rasgos como la Figura 1:

- (1) máximo de espaciado  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes;

- (2) máximo de espaciado  $d$  entre 14,17 y 12,57 ángstromes; y
- (3) un máximo de espaciado  $d$  no discreto entre 8,8 y 11,1 ángstromes, en el que la intensidad de pico del máximo de espaciado  $d$  entre 14,17 y 12,57 ángstromes es menor del 90 % de la intensidad de pico del máximo de espaciado  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes.

5 La XRD del Ejemplo 5 (Figura 10) muestra también picos que son rasgos comunes de los tamices moleculares MCM-22 como se enumeran en la Tabla X.

Cuando se enumeran en la presente memoria límites inferiores numéricos y límites superiores numéricos, se contemplan los intervalos desde cualquier límite inferior a cualquier límite superior.

10 Los significados de los términos usados en la presente memoria tomarán su significado ordinario en la materia; se tomará como referencia en particular el Handbook of Petroleum Refining Processes, Tercera Edición, Robert A. Meyers, Editor, McGraw-Hill (2004). También, cuando se enumeran en la presente memoria límites inferiores numéricos y límites superiores numéricos, se contemplan intervalos desde cualquier límite inferior a cualquier límite superior. Se señala además que los nombres comerciales usados en la presente memoria se indican por un símbolo <sup>TM</sup> o un símbolo ®, indicando que los nombres pueden estar protegidos por ciertos derechos de marca comercial, p. ej. pueden ser marcas comerciales registradas en diversas jurisdicciones.

15

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un tamiz molecular de la familia de MCM-22 que tiene, en su forma tal como se sintetiza, un patrón de difracción de rayos X que incluye un pico a un máximo de espaciado  $d$  de  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes, un pico distinguible a un máximo de espaciado  $d$  entre 12,57 y 14,17 ángstromes y un pico no discreto a un máximo de espaciado  $d$  entre 8,8 y 11 ángstromes, en el que la intensidad de pico del máximo de espaciado  $d$  entre 12,57 y 14,17 ángstromes es menor del 90 % de la intensidad de pico del máximo de espaciado  $d$  a  $12,33 \pm 0,23$  ángstromes, y en el que el término "pico distinguible en XRD" se define como un pico de XRD con un máximo de pico claramente definido, que es al menos dos veces el nivel de ruido de fondo medio.
- 10 2. El tamiz molecular cristalino de la familia de MCM-22 de la reivindicación 1, que comprende además picos de XRD a máximos de espaciado  $d$  a  $3,57 \pm 0,06$  y  $3,43 \pm 0,06$  ángstromes.
3. El tamiz molecular cristalino citado en cualquier reivindicación anterior, en el que el patrón de difracción de rayos X incluye además un máximo de espaciado  $d$  a  $28 \pm 1$  ángstromes.
4. El tamiz molecular cristalino citado en la reivindicación 2, en el que el patrón de difracción de rayos X incluye valores e intensidades relativas sustancialmente como se muestran en la siguiente Tabla:

| Espaciado interplanar $d$ (Å) | Intensidad relativa, $I/I_0 \times 100$ |
|-------------------------------|---|
| $14,17 > d > 12,57$           | M-VS                                    |
| $12,33 \pm 0,23$              | M-VS                                    |
| 11,1 a 8,8                    | W-S                                     |
| $3,57 \pm 0,06$               | W-M                                     |
| $3,43 \pm 0,06$               | M-VS                                    |

- 15 5. El tamiz molecular cristalino citado en la reivindicación 2, que comprende además picos de XRD a un máximo de espaciado  $d$  de  $4,41 \pm 0,1$  ángstromes.
6. El tamiz molecular cristalino citado en la reivindicación 5, en el que el patrón de difracción de rayos X incluye valores e intensidades relativas sustancialmente como se muestran en la siguiente Tabla:

Tabla IV

| Espaciado interplanar $d$ (Å) | Intensidad relativa, $I/I_0 \times 100$ |
|-------------------------------|---|
| $14,17 > d > 12,57$           | M-VS                                    |
| $12,33 \pm 0,23$              | M-VS                                    |
| 11,1 a 8,8                    | W-S                                     |
| $4,41 \pm 0,1$                | W-M, ancho                              |
| $3,96 \pm 0,08$               | W-VS, ancho                             |
| $3,57 \pm 0,06$               | W-M                                     |
| $3,43 \pm 0,06$               | M-VS                                    |

- 20 7. Un método de elaboración de un tamiz molecular cristalino según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar una mezcla que comprende al menos una fuente de al menos un elemento tetravalente (Y), al menos una fuente de al menos un elemento metálico alcalino o alcalinotérreo, al menos un agente director (R), agua y opcionalmente al menos una fuente de al menos un elemento trivalente(X), teniendo dicha mezcla la siguiente relación molar:

$$Y:X_2 = 10 \text{ a infinito}$$

$$H_2O:Y = 1 \text{ a } 10000$$

$$OH:Y = 0,001 \text{ a } 0,59$$

$$M^+:Y = 0,001 \text{ a } 2$$

$$R:Y = 0,001 \text{ a } 2$$

5 en la que M es un metal alcalino y R es al menos una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiaminio, una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,6-hexanediaminio o cualquier combinación de las mismas, en la que dicha OH:Y se calcula sin corrección de fuente de elemento trivalente; y

- (b) someter la mezcla a condiciones de cristalización para formar un producto que comprende el tamiz molecular cristalino deseado, en la que las condiciones de cristalización comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 250 °C, una velocidad de agitación que oscila de al menos 150 rpm a al menos 5000 rpm y un tiempo de cristalización de 1 hora a 400 horas; y
- 10 (c) recuperar el tamiz molecular cristalino.

8. Un método de fabricación de un tamiz molecular cristalino según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo el método las etapas de:

- 15 (a) proporcionar una mezcla que comprende al menos una fuente de al menos un elemento tetravalente (Y), al menos una fuente de al menos un elemento metálico alcalino o alcalinotérreo, al menos un agente director (R), agua y opcionalmente al menos una fuente de al menos un elemento trivalente (X), teniendo dicha mezcla la siguiente relación molar:

$$Y:X_2 = 10 \text{ a infinito}$$

$$H_2O:Y = 1 \text{ a } 10000$$

$$OH:Y = 0,74 \text{ a } 2$$

$$M^+:Y = 0,001 \text{ a } 2$$

$$R:Y = 0,001 \text{ a } 2$$

20 en la que M es un metal alcalino y R es al menos una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiaminio, una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,6-hexanediaminio o cualquier combinación de las mismas, en la que dicha OH:Y se calcula sin corrección de fuente de elemento trivalente; y

- (b) someter la mezcla a condiciones de cristalización para formar un producto que comprende el tamiz molecular cristalino deseado, en la que las condiciones de cristalización comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 250 °C, una velocidad de agitación que oscila de al menos 150 rpm a menos de 10000 rpm y un tiempo de cristalización de 1 hora a 400 horas; y
- 25 (c) recuperar el tamiz molecular cristalino.

9. Un método de fabricación de un tamiz molecular cristalino según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo el método las etapas de:

- 30 (a) proporcionar una mezcla que comprende al menos una fuente de al menos un elemento tetravalente (Y), al menos una fuente de al menos un metal alcalino o alcalinotérreo, al menos un agente director (R), agua y opcionalmente al menos una fuente de al menos un elemento trivalente (X), teniendo dicha mezcla la siguiente relación molar:

$$Y:X_2 = 10 \text{ a infinito}$$

$$H_2O:Y = 5 \text{ a } 35$$

$$\text{OH}^+:\text{Y} = 0,001 \text{ a } 2$$

$$\text{M}^+:\text{Y} = 0,001 \text{ a } 2$$

$$\text{R}:\text{Y} = 0,001 \text{ a } 2$$

en la que M es un metal alcalino y R es al menos una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiaminio, una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,6-hexanodiaminio o cualquier combinación de las mismas, en la que dicha OH<sup>+</sup>:Y se calcula con o sin corrección de fuente de elemento trivalente; y

- 5 (b) someter la mezcla de condiciones de cristalización para formar un producto que comprende el tamiz molecular cristalino deseado, en la que las condiciones de cristalización comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 250 °C, una velocidad de agitación que oscila de al menos 150 rpm a menos de 10000 rpm y un tiempo de cristalización de 1 hora a 400 horas; y

(c) recuperar el tamiz molecular cristalino.

10. Un método de fabricación de un tamiz molecular cristalino según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo el método las etapas de:

(a) proporcionar una mezcla que comprende al menos una fuente de al menos un elemento tetravalente (Y), al menos una fuente de al menos un elemento metálico alcalino o alcalinotérreo, al menos un agente director (R), agua, al menos una semilla y opcionalmente al menos una fuente de al menos un elemento trivalente (X), teniendo dicha mezcla la siguiente relación molar:

$$\text{Y}:\text{X}_2 = 10 \text{ a infinito}$$

$$\text{H}_2\text{O}:\text{Y} = 1 \text{ a } 10000$$

$$\text{OH}^+:\text{Y} = 0,001 \text{ a } 2$$

$$\text{M}^+:\text{Y} = 0,001 \text{ a } 2$$

$$\text{R}:\text{Y} = 0,001 \text{ a } 2$$

- 15 en la que M es un metal alcalino y R es al menos una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiaminio, una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,6-hexanodiaminio o cualquier combinación de las mismas, en la que dicha OH<sup>+</sup>:Y se calcula con o sin corrección de fuente de elemento trivalente, en la que dicha semilla tiene una concentración en dicha mezcla que oscila de 1 ppmp a 25 % en peso basada en el peso de dicho óxido de elemento tetravalente en dicha mezcla; y

- 20 (b) someter la mezcla a condiciones de cristalización para formar un producto que comprende el tamiz molecular cristalino deseado, en la que las condiciones de cristalización comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 250 °C y un tiempo de cristalización de 1 hora a 400 horas con agitación opcional; y

(c) recuperar el tamiz molecular cristalino.

- 25 11. Un método de fabricación de un tamiz molecular cristalino según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo el método las etapas de:

(a) proporcionar una mezcla que comprende al menos una fuente de al menos un elemento tetravalente no germanio (Y), al menos una fuente de germanio (Ge), al menos un agente director (R), agua y opcionalmente al menos una fuente de al menos un elemento trivalente (X) y al menos una fuente de al menos un elemento metálico alcalino o alcalinotérreo, teniendo dicha mezcla la siguiente relación molar:

$$(\text{Ge}+\text{Y}):\text{X}_2 = 10 \text{ a infinito}$$

$$\text{H}_2\text{O}:\text{Y} = 1 \text{ a } 10000$$

$$\text{OH}^+:\text{Y} = 0,001 \text{ a } 2$$

$$\text{M}^+:\text{Y} = 0 \text{ a } 2$$

$$\text{R}:\text{Y} = 0,001 \text{ a } 2$$

- 30 en la que M es un metal alcalino y R es al menos una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiaminio, una sal o sales de N,N,N,N',N'-hexametil-1,6-hexanodiaminio o cualquier combinación de las mismas, en la que dicha OH<sup>+</sup>:Y se calcula con o sin corrección de fuente de elemento trivalente; y

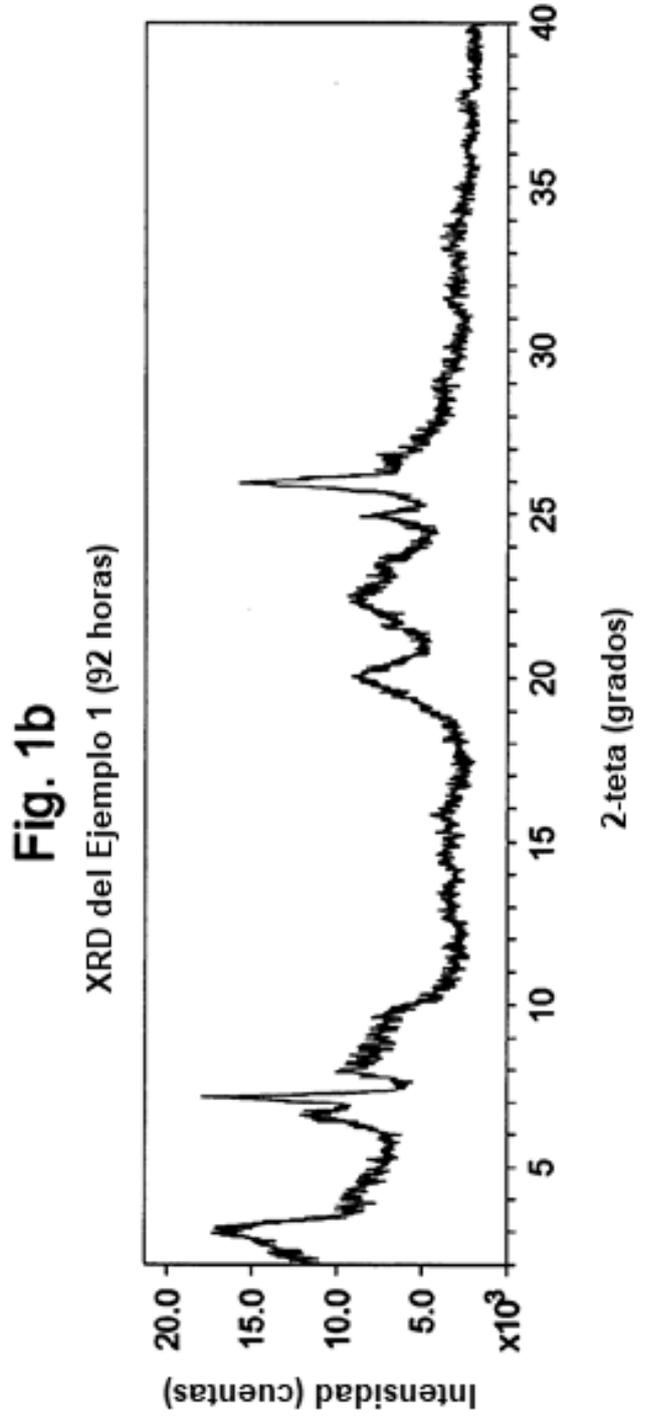
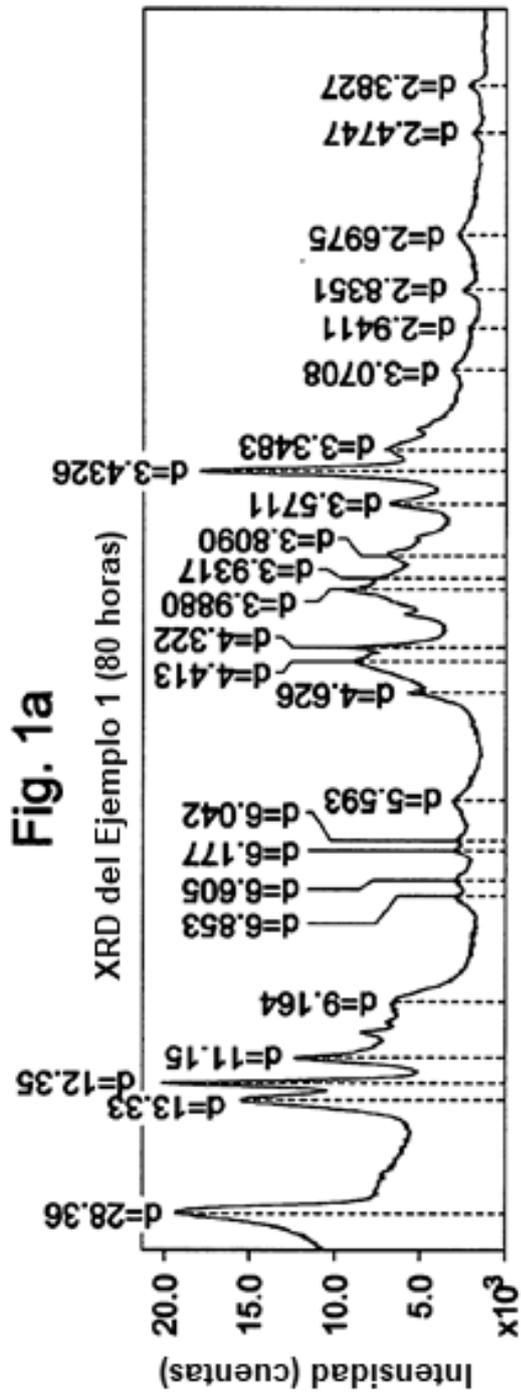
- (b) someter la mezcla a condiciones de cristalización para formar un producto que comprende el tamiz molecular cristalino deseado, en la que las condiciones de cristalización comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 250 °C, y un tiempo de cristalización de 1 hora a 400 horas con agitación opcional; y
- (c) recuperar el tamiz molecular cristalino.

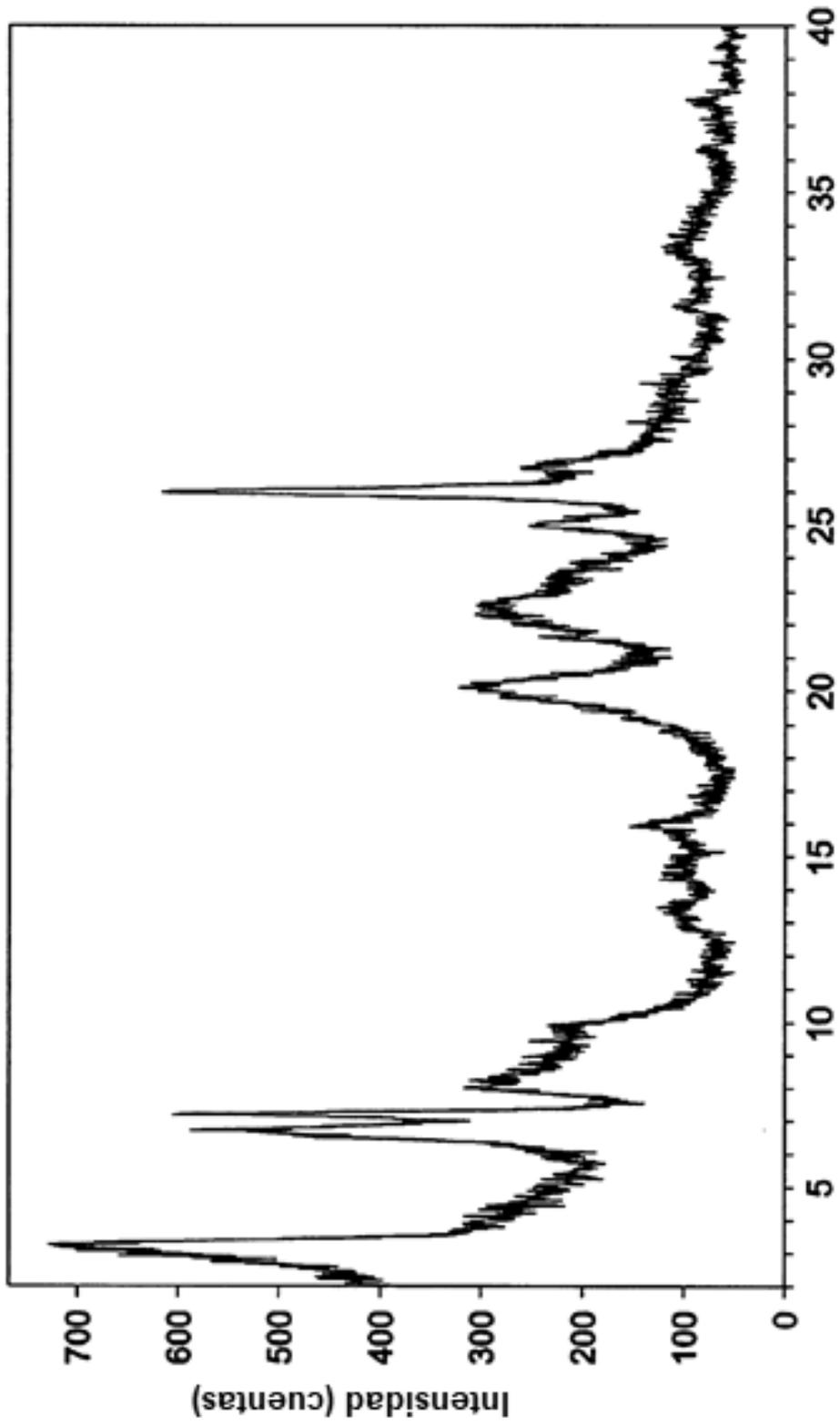
5 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 7-11, en el que el tamiz molecular cristalino tiene un área superficial total mayor de 450 m<sup>2</sup>/g medida por el método de BET con N<sub>2</sub>.

13. Un proceso para la conversión de hidrocarburos que comprende la etapa de:

- (a) poner en contacto una carga de alimentación de hidrocarburos con el tamiz molecular cristalino de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 en condiciones de conversión para formar un producto.

10





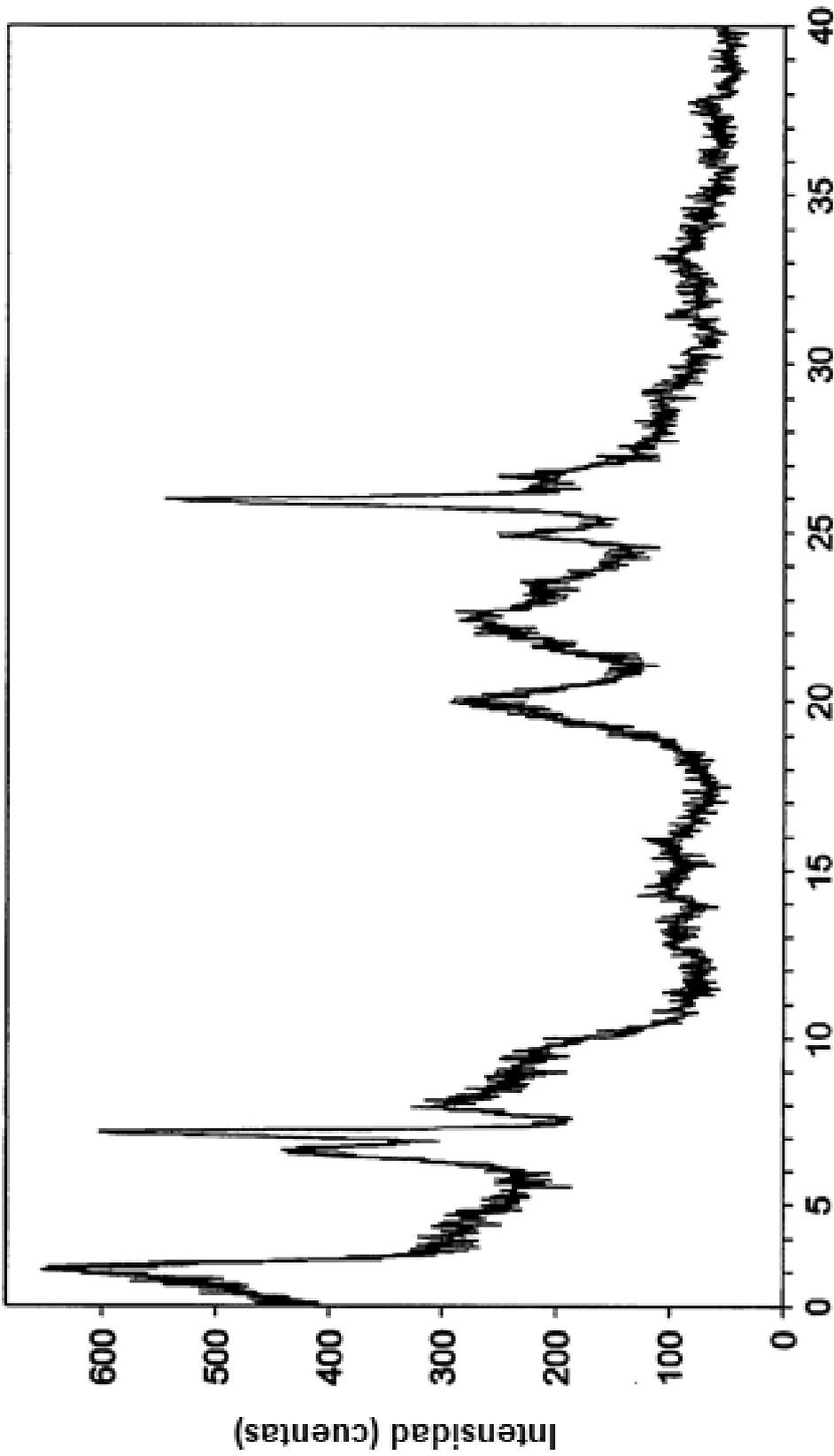
2-teta (grados)

**Fig. 2**

XRD del Ejemplo 1A



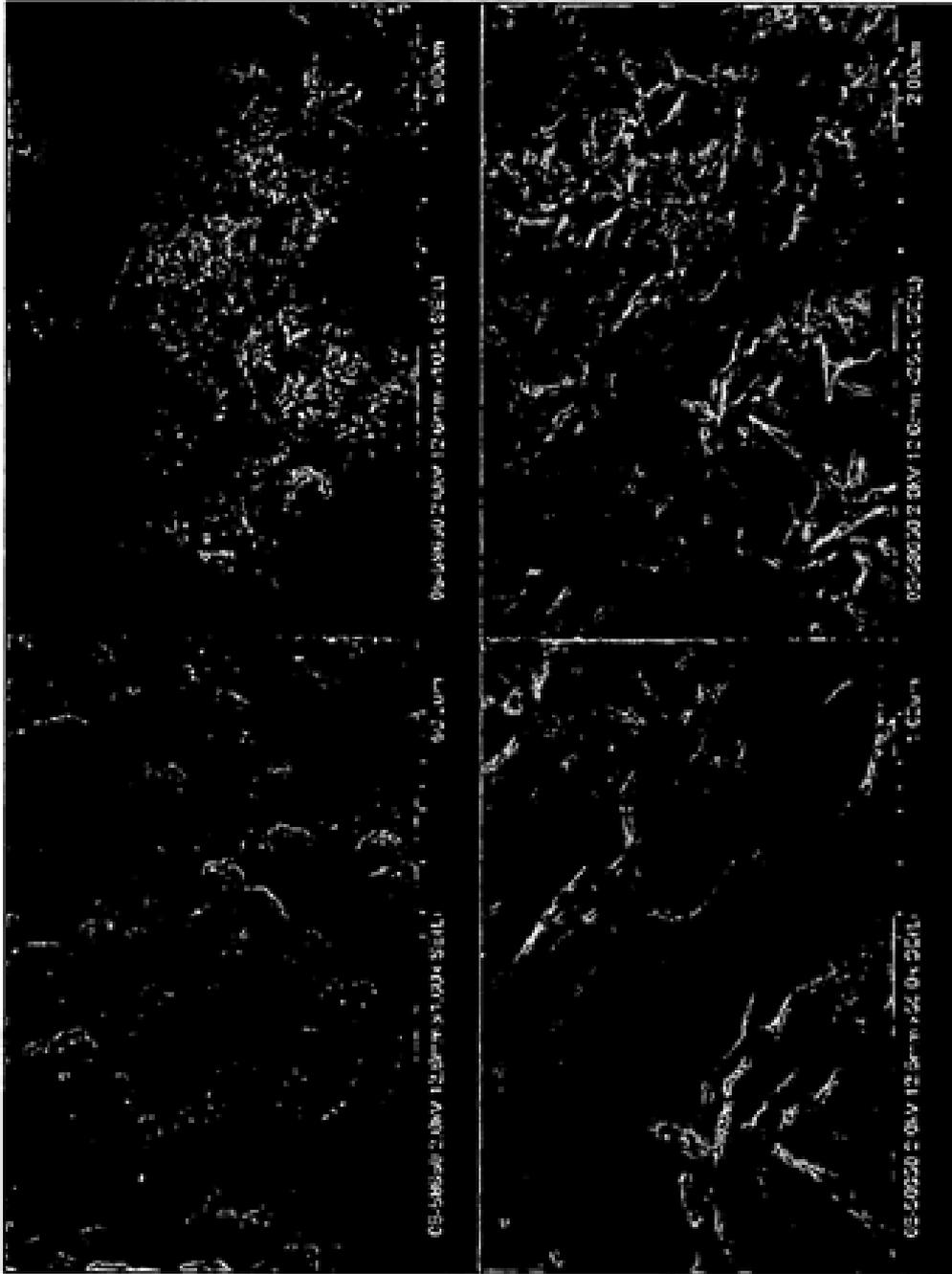
**Fig. 3**  
SEM del Ejemplo 1A



2-teta (grados)

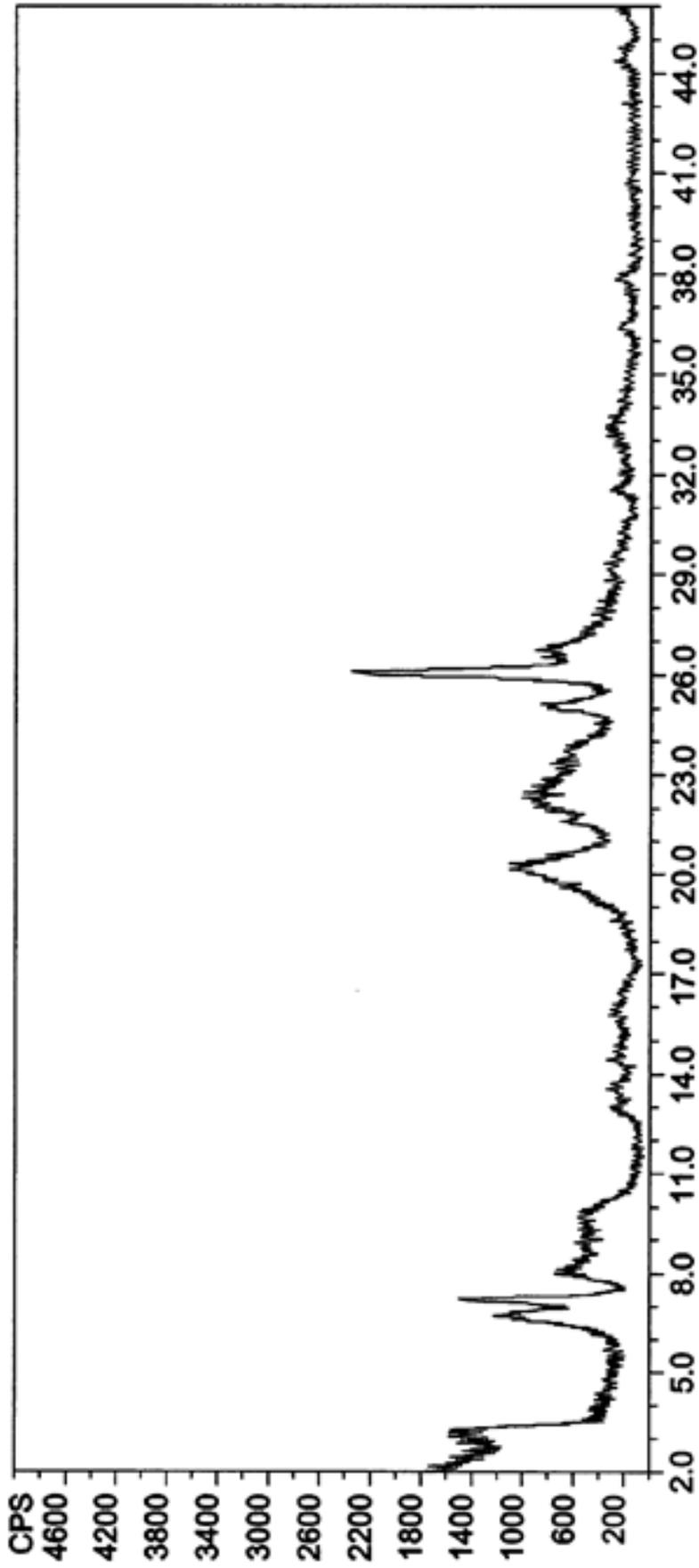
**Fig. 4**

XRD del Ejemplo 2



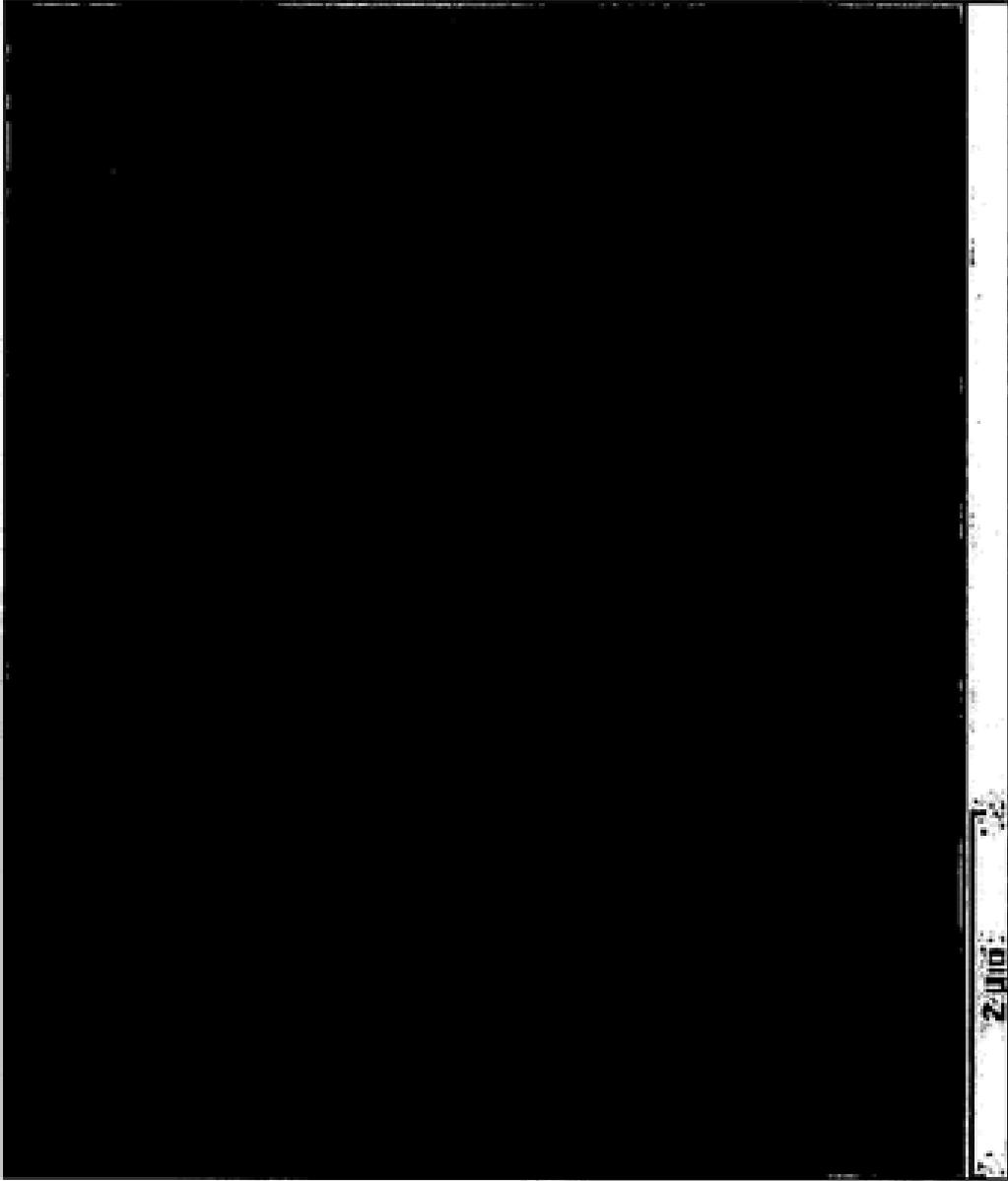
**Fig. 5**

SEM del Ejemplo 2 con diferentes resoluciones



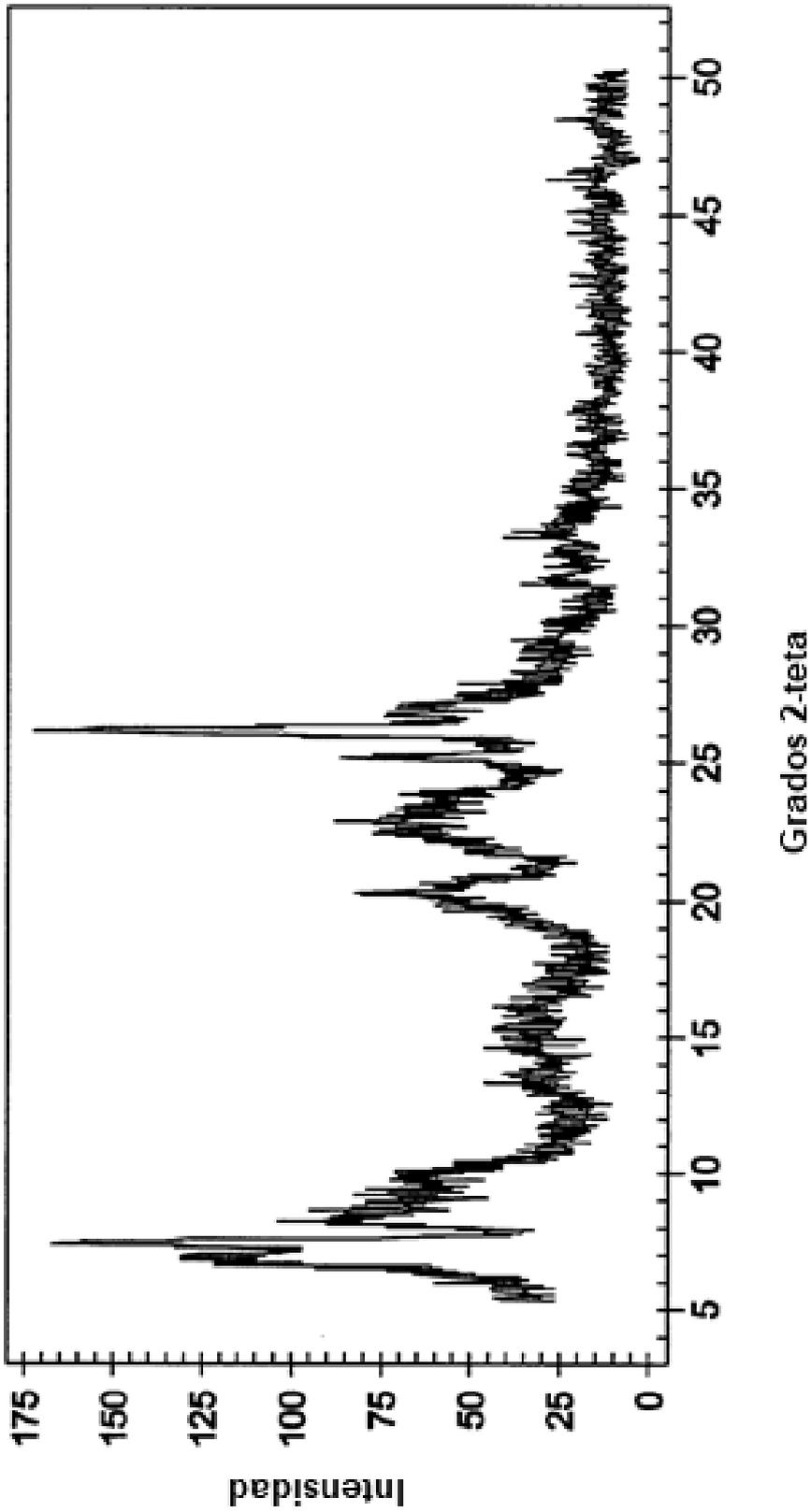
**Fig. 6**

XRD del Ejemplo 3: cristales que no contienen Ge



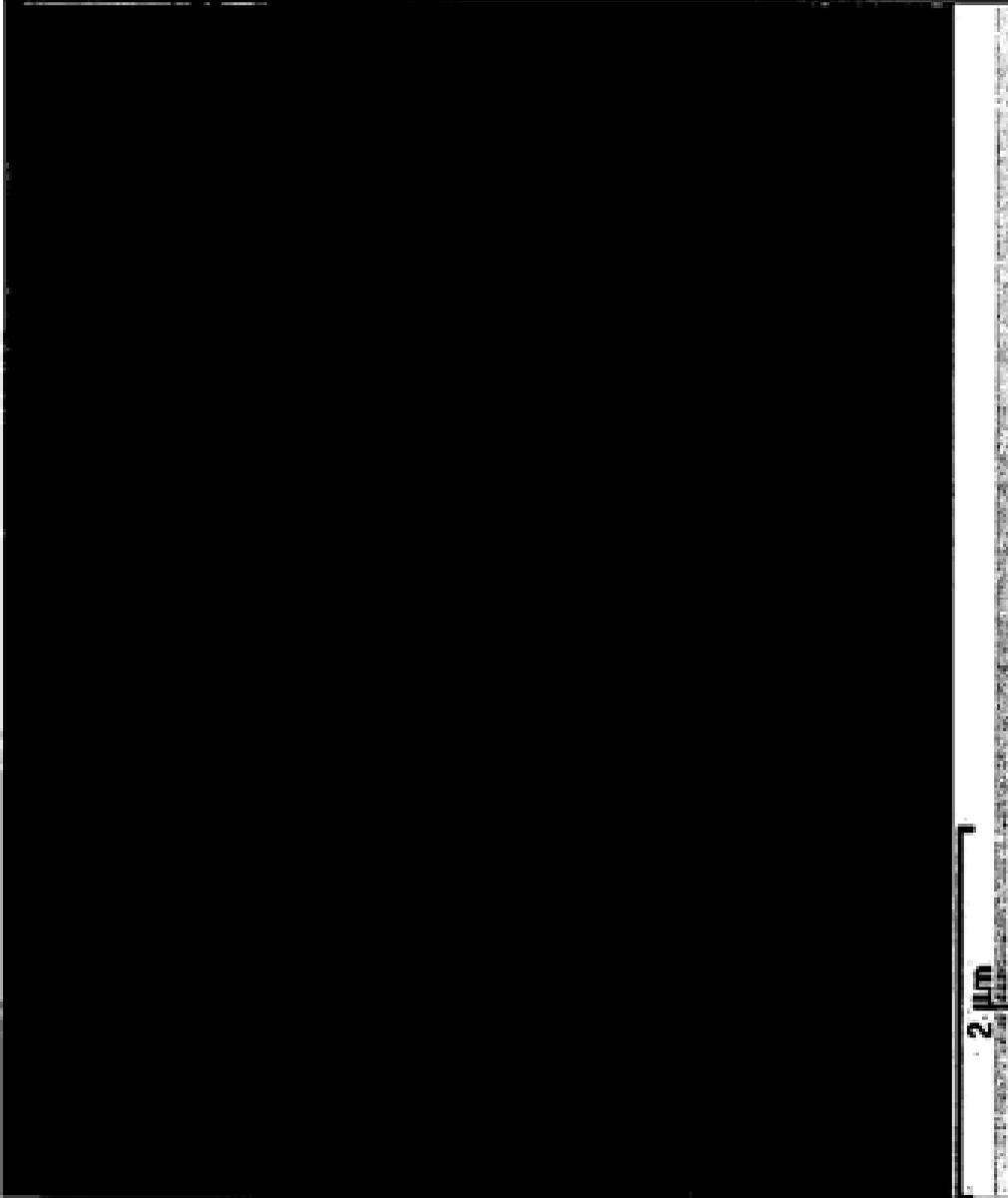
**Fig. 7**

SEM del Ejemplo 3: cristales que no contienen Ge



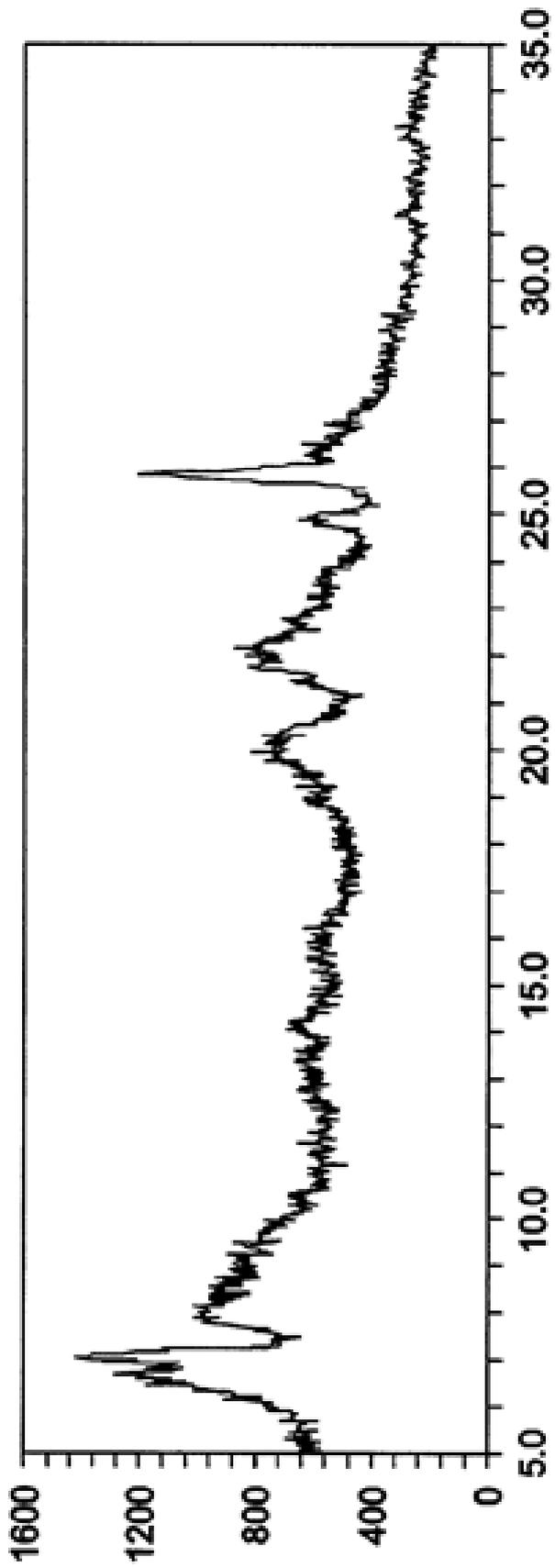
**Fig. 8**

XRD del Ejemplo 4: cristales que no contienen Ge



**Fig. 9**

SEM del Ejemplo 4: cristales que no contienen Ge



**Fig. 10**

XRD del Ejemplo 5: cristales que contienen Ge/Al



**Fig. 11**

SEM del Ejemplo 5: cristales que contienen Ge/Al