

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 311**

51 Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2008 PCT/ES2008/070014**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2008 WO08092984**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2008 E 08718461 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2119669**

54 Título: **Material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, zeolita ITQ-39, método de preparación y usos**

30 Prioridad:

01.02.2007 ES 200700334

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

23.10.2019

73 Titular/es:

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

C/ Serrano 117

28006 Madrid, ES y

**UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA
(50.0%)**

72 Inventor/es:

CORMA CANÓS, AVELINO;

MOLINER MARÍN, MANUEL;

REY GARCÍA, FERNANDO y

GONZÁLEZ GONZÁLEZ, JORGE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 728 311 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, zeolita ITQ-39, método de preparación y usos

5 Campo técnico

La presente invención pertenece al campo técnico de los materiales cristalinos microporosos de zeolita, útiles como absorbedores, catalizadores y componentes de catalizadores, para los procesos de transformación, absorción y separación de compuestos orgánicos.

10

Antecedentes

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos formados por un armazón de tetraedros de TO₄ que comparten todos sus vértices, dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Son de composición variable y T representa generalmente átomos con estado de oxidación formal de +3 o +4, tal como Si, Ge, Ti, Al, B, Ga, etc. Cuando cualquiera de los átomos T tiene un estado de oxidación de menos de +4, el armazón cristalino formado presenta cargas negativas que se compensan mediante la presencia de cationes orgánicos o inorgánicos en los canales o las cavidades. Estos canales y cavidades también pueden retener moléculas orgánicas y H₂O, de modo que la composición química de las zeolitas puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica:

20



en la que M es uno o varios cationes orgánicos o inorgánicos con carga +n; X es uno o varios elementos trivalentes; Y es uno o varios elementos tetravalentes, generalmente Si; y R es uno o varios cationes orgánicos. Aunque la naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z, y w pueden modificarse mediante tratamientos posteriores a la síntesis, la composición química de una zeolita (tal como se sintetiza o tras calentamiento) tiene un intervalo que es característico de cada zeolita y su método de preparación.

25

La estructura cristalina de cada zeolita, con un sistema específico de canales y cavidades da lugar a un patrón de difracción de rayos X característico, que posibilita la diferenciación entre las mismas.

30

Muchas zeolitas se han sintetizado en presencia de una molécula orgánica que actúa como agente de direccionamiento para la estructura. Las moléculas orgánicas que actúan como agente de direccionamiento de la estructura (SDA) contienen generalmente nitrógeno en su composición y pueden dar lugar a cationes orgánicos estables en el medio de reacción. La movilización de las especies precursoras durante la síntesis de zeolitas puede llevarse a cabo en presencia de grupos hidroxilo y un medio alcalino, que puede introducirse como el hidróxido del mismo SDA, tal como, por ejemplo, hidróxido de tetrapropilamonio en el caso de zeolita ZSM-5. Iones fluoruro también pueden actuar como agentes de movilización en la síntesis de zeolitas. Por ejemplo, en la patente EP-A-337479 se da a conocer el uso de HF en agua un pH bajo como agente de movilización de sílice para la síntesis de zeolita ZSM-5. El documento EP1852394 A1 da a conocer un material de zeolita cristalina microporosa ITQ-32 que, en el estado calcinado y en ausencia de defectos en la red cristalina del mismo, manifestado mediante la presencia de silanoles, tiene la fórmula empírica $x (M_{1/n}XO_2) : y YO_2 : SiO_2$, en la que M se selecciona de entre H⁺, al menos un catión inorgánico con carga +n y una mezcla de ambos; X es al menos un elemento químico en estado de oxidación +3; Y es al menos un elemento químico en estado de oxidación +4, que es diferente de Si, x tiene un valor de entre 0 y 0,2 inclusive, e y tiene un valor de entre 0 y 0,1 inclusive. El documento WO03/006376 A1 da a conocer un proceso para preparar zeolitas usando cationes pirrolidinio como agente de direccionamiento de la estructura. El documento EP1010667 A1 da a conocer tamices moleculares que tienen una estructura de armazón tridimensional compuesta por al menos unidades de óxido tetraédricas SnO₂ y SiO₂ (y opcionalmente unidades TiO₂ y GeO₂) y que tiene una fórmula empírica de: (Sn_x Ti_y Si_{1-x-y-z} Ge_z)O₂ en la que "x", "y" y "z" son las fracciones molares de estaño, titanio y germanio respectivamente. El documento WO2005/030646 A1 da a conocer el uso de tetrahidrofolato, metil-tetrahidrofolato y/o metil-tetrahidrofolato, y al menos un antifolato multidiana, para la fabricación de una composición farmacéutica para el tratamiento del cáncer. El documento WO2005/113438 A1 da a conocer zeolitas UZM-16 preparadas usando catión benciltrimetil-amonio (BzTMA) o una combinación de BzTMA y al menos otro catión de amonio cuaternario.

35

40

45

50

55

Descripción de la invención

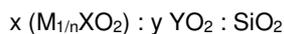
La presente invención se refiere a una nueva zeolita cristalina microporosa, identificada como "zeolita ITQ-39", y al proceso de su preparación. Este material, en la forma tanto calentada como la sintetizada sin calentamiento, tiene un patrón de difracción de rayos X que es diferente de otros materiales de zeolita conocidos y por tanto es característico de este material.

60

La presente invención se refiere, en primer lugar, a un material cristalino microporoso de zeolita que tiene, en el estado calentado y en ausencia de defectos en su armazón cristalino, manifestado mediante la presencia de silanoles, la fórmula empírica:

65

ES 2 728 311 T3



en la que

5 M se selecciona de H^+ , al menos un catión inorgánico de carga $+n$, y una mezcla de ambos,

X es al menos un elemento químico en el estado de oxidación de $+3$, seleccionado de Al, Ga, B, Fe, Cr y mezclas de estos.

10 Y es al menos un elemento químico en el estado de oxidación $+4$ distinto de Si, seleccionado de Ge, Ti, Sn, V y mezclas de estos

x adopta un valor de entre 0 y 0,3, ambos incluidos,

15 y adopta un valor de entre 0 y 0,1, ambos incluidos,

20 y de modo que el material, tras calentamiento, tiene un patrón de difracción de rayos X con al menos los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0) mostrados en la tabla II, siendo I_0 la intensidad del pico más intenso al que está asignado un valor de 100:

Tabla II

2θ (grados)±0,5	Intensidad (I/I ₀)
8	mf
8,6	d (h)
14,8	d
15,8	d
19,4	d
21,4	m
22,1	f
23,0	mf
26,3	m
27,6	d
32,0	d
43,9	d

25 donde d es una intensidad relativamente débil de entre el 0 y el 20%,
m es una intensidad relativamente media de entre el 20 y el 40%,
f es una intensidad relativamente fuerte de entre el 40 y el 60%,
mf es una intensidad relativamente muy fuerte de entre el 60 y el 100%, y
h se refiere al hecho de que este pico de difracción parece un reborde.

30 En la fórmula empírica anterior, "x" adopta preferiblemente un valor de menos de 0,3.

En la fórmula empírica anterior, "y" adopta preferiblemente un valor de menos de 0,05.

35 Según una realización especialmente preferida de la presente invención, el material cristalino microporoso de zeolita ITQ-39 tiene,

M seleccionado de H^+ , al menos un catión inorgánico de carga $+n$ seleccionado de metales alcalinos, alcalinotérreos y combinaciones de estos y una mezcla de ambos,

en la que

40 y adopta un valor de entre 0 y 0,05, ambos incluidos,

45 y el material, tal como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X con al menos los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas mostrados en la tabla I a continuación y este material tiene en el estado calentado un patrón de difracción de rayos X con al menos los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0) mencionados previamente (tabla II).

Tabla I

2 θ (grados) \pm 0,5	Intensidad (I/I ₀)
7,8	f
8,5	d (h)
15,8	d
19,3	d
21,4	m
22,0	f
22,8	mf
26,2	d
27,5	d
32,0	d
43,5	d

5 Los patrones de difracción de rayos X de ITQ-39 se obtuvieron mediante el método de polvo usando una ranura de divergencia fija de 1/4° y usando la radiación K α de Cu. Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción enumerados para esta muestra de zeolita ITQ-39 como líneas simples o únicas pueden formarse mediante múltiples solapamientos o superposiciones de reflexiones que, en ciertas condiciones tales como diferencias en cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Generalmente, los cambios cristalográficos pueden incluir pequeñas variaciones en los parámetros de célula unitaria y/o cambios en la simetría de cristal sin que estos produzcan un cambio en la estructura. Por tanto, las posiciones, anchuras e intensidades relativas de los picos dependen en cierta medida de la composición química del material y del grado de hidratación y del tamaño de cristal.

15 En un aspecto no reivindicado, cuando el armazón está compuesto exclusivamente de óxidos de silicio y de aluminio, en una relación molar Si/Al = 13 y se ha sintetizado en presencia de aniones fluoruro usando el dicatión diamonio cuaternario como agente de direccionamiento de estructura mostrado en la Figura 1, que se denominará SDA-1 a lo largo de esta invención, la zeolita ITQ-39 tal como se sintetiza presenta un patrón de difracción de rayos X tal como se muestra en la Figura 2. Este diagrama está caracterizado por los valores de ángulo 2 θ (grados) e intensidades relativas (I/I₀) mostrados en la tabla III.

20

Tabla III

2 θ (grados)	Intensidad (I/I ₀)
7,8198	49,56
8,6885	13,82
15,7045	4,51
19,2097	7,54
21,3591	32,59
22,0000	45,40
22,7964	100,00
25,0561	9,92
26,2576	13,17
27,4230	7,01
28,7596	6,87
29,4369	5,87
31,9616	5,07
34,1133	1,72
36,1252	1,17
36,7736	2,03
42,6035	1,28
43,4655	5,76

El patrón de difracción de rayos X de la muestra anterior de ITQ-39 tras calentarse a 580°C para eliminar los compuestos orgánicos ocluidos en el interior se muestra en la Figura 3. Este patrón de difracción está caracterizado por los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0) que se muestran en la tabla IV. La comparación de los patrones de difracción de rayos X de zeolita ITQ-39 tal como se sintetiza y tras calentamiento muestra la gran estabilidad térmica del material.

5

Tabla IV

2θ (grados)	Intensidad (I/I_0)
7,8461	100,00
8,7039	37,71
11,0092	1,47
13,6688	2,40
14,7903	5,20
15,7731	5,95
19,2573	5,47
21,4378	28,77
22,1339	44,61
22,9739	95,99
25,1759	15,59
26,3257	20,77
27,6284	12,92
29,1717	12,52
32,1493	7,69
34,3923	2,64
36,4259	1,95
43,9105	4,31

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para sintetizar el material cristalino microporoso ITQ-39, caracterizado porque la mezcla de reacción comprende al menos:

10

una o más fuentes de SiO_2 ,

15

una fuente opcional de uno o varios elementos tetravalentes Y, distintos de Si, seleccionados de Ge, Ti, Sn, V y mezclas de estos,

una fuente opcional de uno o varios elementos trivalentes X seleccionados de Al, B, Ga, Fe, Cr y mezclas de estos,

20

una fuente opcional de M inorgánico de carga +n,

una o varias fuentes del catión orgánico SDA-1,

una o más fuentes de iones fluoruro, y

25

agua;

la mezcla se calienta hasta una temperatura de entre 80 y 200°C hasta que se alcanza la cristalización y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, en los intervalos:

30

$\text{SDA-1(OH)}_2/\text{SiO}_2 = 0,01-1,0$,

$\text{M}_{1/n}\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0-1,0$,

$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0,15$

35

$\text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0,01$

$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,1-3,0$, y

$H_2O/SiO_2 = 0,5-50$.

Según una realización particular del proceso, la mezcla de reacción comprende exclusivamente:

5 una o más fuentes de SiO_2 ,

una o varias fuentes del catión orgánico SDA-1,

10 una o más fuentes de iones fluoruro, y
agua,

y tiene una composición, en términos de relaciones molares, en los intervalos:

15 $SDA-1(OH)_2/SiO_2 = 0,01-1,0$,

$F/SiO_2 = 0,1-3,0$, y

20 $H_2O/SiO_2 = 0,5-50$.

Según una realización adicional particular del proceso, la mezcla de reacción comprende adicionalmente:

una fuente de uno o varios elementos trivalentes X,

25 y tiene una composición, en términos de relaciones molares, en los intervalos:

$SDA-1(OH)_2/SiO_2 = 0,01-1,0$,

30 $X_2O_3/SiO_2 = 0-0,15$, excluyendo el valor 0,

$F/SiO_2 = 0,1-3,0$, y

35 $H_2O/SiO_2 = 0,5-50$. Según una realización adicional particular del proceso, la mezcla de reacción comprende adicionalmente:

una fuente de uno o varios otros elementos tetravalentes Y, distintos de Si,

y tiene una composición, en términos de relaciones molares, en los intervalos:

40 $SDA-1(OH)_2/SiO_2 = 0,01-1,0$,

$YO_2/SiO_2 = 0-0,1$, excluyendo el valor 0,

45 $F/SiO_2 = 0,1-3,0$, y

$H_2O/SiO_2 = 0,5-50$.

Según una realización adicional particular del proceso, la mezcla de reacción comprende adicionalmente:

50 una fuente de uno o varios otros elementos tetravalentes Y, distintos de Si,

una fuente de uno o varios elementos trivalentes X,

55 y tiene una composición, en términos de relaciones molares, en los intervalos:

$SDA-1(OH)_2/SiO_2 = 0,01-1,0$,

60 $X_2O_3/SiO_2 = 0-0,15$, excluyendo el valor 0,

$YO_2/SiO_2 = 0-0,1$, excluyendo el valor 0,

$F/SiO_2 = 0,1-3,0$, y

65 $H_2O/SiO_2 = 0,5-50$.

ES 2 728 311 T3

Según una realización particular preferida del proceso, la mezcla de reacción comprende:

una fuente de SiO_2 ,

- 5 una fuente de uno o varios otros elementos tetravalentes Y, distintos de Si, seleccionados de Ge, Ti, V, Sn y mezclas de estos,

una fuente de uno o varios elementos trivalentes X seleccionados de Al, B, Ga, Fe, Cr y mezclas de estos,

- 10 una fuente de cationes inorgánicos M de carga +n, seleccionados de los metales alcalinos, alcalinotérreos y mezclas de estos,

una fuente de catión orgánico SDA-1²⁺, que se muestra en la Figura 1,

- 15 una fuente de iones fluoruro y

agua;

- 20 la mezcla se calienta con o sin agitación hasta una temperatura de entre 80 y 200°C hasta que se alcanza la cristalización y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, en los intervalos:

$\text{SDA-1(OH)}_2/\text{SiO}_2 = 0,1-1,0$,

- 25 $M_{1/n}\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0-0,2$

$X_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0,07$

$\text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0,05$

- 30 $\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,1-2,0$,

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1-20$.

- 35 La composición de la mezcla de reacción que da lugar a la obtención del material ITQ-39 puede representarse generalmente mediante la siguiente fórmula, indicando los valores de parámetros las relaciones molares:

$r \text{ SDA-1(OH)}_2 : s M_{1/n}\text{OH} : t X_2\text{O}_3 : u \text{ YO}_2 : v \text{ F} : \text{SiO}_2 : w \text{ H}_2\text{O}$

- 40 en la que M es uno o varios cationes inorgánicos de carga +n, preferiblemente metales alcalinos o alcalinotérreos; X es uno o varios elementos trivalentes, seleccionados de Al, B, Ga, Fe, Cr o mezclas de estos; Y es uno o varios elementos tetravalentes distintos de Si, seleccionados de Ge, Ti, Sn, V o mezclas de estos; SDA-1 es el catión mostrado en la Figura 1; F es una o varias fuentes de iones fluoruro, preferiblemente HF, NH_4F o una mezcla de ambos y los valores de r, s, t, u, v y w se encuentran en los intervalos:

- 45 $r = \text{SDA-1(OH)}_2/\text{SiO}_2 = 0,01-1,0$, preferiblemente 0,1-1,0,

$s = M_{1/n}\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0-1,0$, preferiblemente 0-0,2,

- 50 $t = X_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0,15$, preferiblemente 0-0,07,

$u = \text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0,1$, preferiblemente 0-0,05,

$v = \text{F}/\text{SiO}_2 = 0,1-3,0$, preferiblemente 0,1-2,0,

- 55 $w = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,5-50$, preferiblemente 1-20.

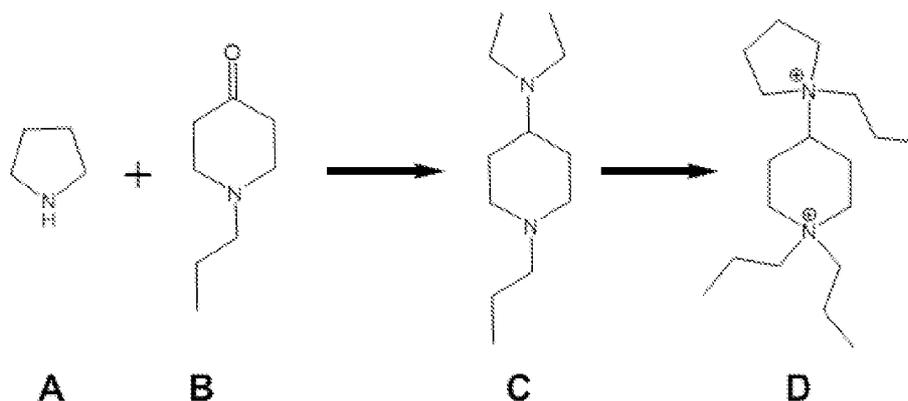
Los componentes de la mezcla de síntesis pueden proceder de diferentes fuentes y los tiempos y las condiciones de cristalización pueden verse afectados por esto.

- 60 Preferiblemente, el tratamiento térmico de la mezcla se lleva a cabo a una temperatura de entre 130 y 200°C. El tratamiento térmico de la mezcla de reacción puede realizarse o bien estáticamente o bien con agitación de la mezcla. Tras completarse la cristalización, el producto sólido se separa mediante filtración o centrifugación y se seca. El calentamiento posterior a temperaturas superiores a 350°C, preferiblemente entre 400 y 1000°C, provoca la descomposición de los residuos orgánicos ocluidos dentro de la zeolita y su eliminación, dejando libres los canales de zeolita.
- 65

La fuente de SiO₂ puede ser, por ejemplo, ortosilicato de tetraetilo, sílice coloidal, sílice amorfa o una mezcla de estos.

- 5 El anión fluoruro se usa como agente de movilización para las especies precursoras. La fuente de iones fluoruro es preferiblemente HF, NH₄F o una mezcla de ambos.

- 10 El catión orgánico, representado mediante SDA-1, se añade a la mezcla de reacción preferiblemente en forma de una sal, por ejemplo, un haluro, o en forma de un hidróxido y, adicionalmente puede añadirse una fuente de iones de metal alcalino, alcalinotérreo o una mezcla de ambos (M) en forma de un hidróxido o una sal. El catión orgánico SDA-1 se sintetiza siguiente el proceso representado en el siguiente esquema:



- 15 En este proceso, se lleva a cabo una reacción de aminación reductora de 1-propil-4-piperidona (producto B) con pirrolidina (producto A) dando lugar a la diamina correspondiente (producto C). La diamina se dicuaterniza mediante haluro de propilo para transformarse en el dicatión SDA-1 (producto D).

- 20 Según una realización particular del proceso, se añade algo de material cristalino ITQ-39 de la presente invención a la mezcla de reacción como promotor de la cristalización en una cantidad en el intervalo del 0,01 al 20% en peso, preferiblemente entre el 0,05 y el 10% en peso con respecto a los óxidos inorgánicos añadidos totales.

- 25 Además, el material producido mediante esta invención puede granularse según técnicas conocidas y puede usarse como catalizador o componente catalizador en procesos de transformación de compuestos orgánicos o como absorbente en procesos de absorción y separación de compuestos orgánicos.

El material ITQ-39 usado en estas aplicaciones puede estar en su forma de ácido y/o intercambiarse con cationes adecuados.

30 Ejemplos

Ejemplo 1. Preparación del dicatión mostrado en la Figura 1 en forma de un dihidróxido.

- 35 El catión orgánico se prepara tal como sigue: se disuelven 30 g de pirrolidina en 200 ml de metanol y esta disolución se acidifica con HCl (5 N en metanol) hasta alcanzar pH = 7,5, enfriando de manera continua la mezcla en un baño externo a 0°C. Entonces se añaden 37 g de 1-propil-4-piperidona, seguido de 10,5 g de NaBH₃CN. La mezcla resultante se mantiene a temperatura ambiental y se agita de manera continua durante 72 horas.

- 40 A esta mezcla se le añade lentamente HCl hasta alcanzar un pH menor de 2, desplazando el HCN por medio de una corriente continua de nitrógeno. La disolución resultante se concentra por medio de un rotavapor y se añade una disolución de KOH (al 25% en peso) hasta alcanzar un pH mayor de 12. En esta etapa aparece un precipitado blanco. La mezcla resultante se satura con NaCl y se vierte sobre agua. Finalmente, la diamina, 1-propil-4-pirrolidin-1-il-piperidina, se extrae con dietil éter y se seca con MgSO₄ anhidro.

- 45 La cuaternización de la diamina se realiza tal como sigue: se añaden 100 g de yoduro de propilo a una disolución de 43,5 g de diamina en 70 ml de MeOH. La mezcla se mantiene con agitación continua a temperatura ambiental durante 7 días, cuando se forma un precipitado blanco. El sólido se filtra a vacío. La caracterización de este sólido mediante análisis elemental y resonancia magnética nuclear de ¹H y de ¹³C confirma que es el diyoduro del catión [SDA-1]²⁺ que se muestra en la Figura 1.

- 50 El yoduro del catión se cambia por un hidróxido usando una resina de intercambio iónico según el siguiente proceso: se disuelven 44 mmol del yoduro del catión ([SDA-1]₂) en agua. Se añaden 89 g de resina Dowex SBR a la

disolución obtenida y esto se mantiene con agitación hasta el día siguiente. Entonces se filtra la mezcla, se lava con agua destilada y se obtiene una disolución del dihidróxido del catión mostrado en la Figura 1 ([SDA-1](OH)₂). Esto se evalúa con HCl acuoso usando fenolftaleína como indicador, obteniendo una eficiencia de intercambio mayor del 90%. La disolución final contiene 0,62 equivalentes de hidróxido por 1000 g de disolución.

5

Ejemplo 2. Síntesis de ITQ-39.

Se añaden 0,480 g de isopropóxido de Al a 10 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS). Entonces se añaden 39,83 g de una disolución de [SDA-1](OH)₂, en la que SDA-1 es el dicatión mostrado en la Figura 1, que contiene 0,62 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Se deja que la mezcla se evapore mientras se agita hasta la eliminación completa del etanol de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua requerida para alcanzar la composición final indicada. Finalmente se añaden 1,03 g de una disolución de ácido fluorhídrico (el 48% de HF en peso). La composición del gel es:

10

15 $\text{SiO}_2 : 0,0245 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,26 [\text{SDA-1}](\text{OH})_2 : 0,51 \text{ HF} : 2,47 \text{ H}_2\text{O}$

en la que SDA-1 es el dicatión mostrado en la figura 1.

El gel se calienta estáticamente durante 7 días en un autoclave de acero con una cubierta de Teflon interna a 150°C. El sólido obtenido tras la filtración, el lavado con agua destilada y el secado a 100°C es ITQ-39.

20

Ejemplo 3. Síntesis de ITQ-39.

Se añaden 0,096 g de isopropóxido de Al a 5 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS). Entonces se añaden 19,04 g de una disolución de [SDA-1](OH)₂, en la que SDA-1 es el dicatión mostrado en la Figura 1, que contiene 0,63 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Se permite que la mezcla se evapore mientras se agita hasta la eliminación completa del etanol de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua requerida para alcanzar la composición final indicada. Finalmente se añaden 0,5 g de una disolución de ácido fluorhídrico (el 48% de HF en peso). La composición del gel es:

25

30

$\text{SiO}_2 : 0,0098 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,25 [\text{SDA-1}](\text{OH})_2 : 0,50 \text{ HF} : 2,43 \text{ H}_2\text{O}$

en la que SDA-1 es el dicatión mostrado en la figura 1.

El gel se calienta estáticamente durante 12 días en un autoclave de acero con una cubierta de Teflon interna a 135°C. El sólido obtenido tras la filtración, el lavado con agua destilada y el secado a 100°C es ITQ-39.

35

Ejemplo 4. Síntesis de ITQ-39.

Se añaden 0,384 g de isopropóxido de Al a 2 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS). Entonces se añaden 8,96 g de una disolución de [SDA-1](OH)₂, en la que SDA-1 es el dicatión mostrado en la Figura 1, que contiene 0,62 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Se permite que la mezcla se evapore mientras se agita hasta la eliminación completa del etanol de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua requerida para alcanzar la composición final indicada. Finalmente se añaden 0,235 g de una disolución de ácido fluorhídrico (el 48% de HF en peso). La composición del gel es:

40

45

$\text{SiO}_2 : 0,098 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,29 [\text{SDA-1}](\text{OH})_2 : 0,59 \text{ HF} : 2,4 \text{ H}_2\text{O}$

en la que SDA-1 es el dicatión mostrado en la figura 1.

50

El gel se calienta estáticamente durante 14 días en un autoclave de acero con una cubierta de Teflon interna a 150°C. El sólido obtenido tras la filtración, el lavado con agua destilada y el secado a 100°C es ITQ-39.

Ejemplo 5. Síntesis de ITQ-39.

Se añaden 1,21 g de isopropóxido de Al a 15,94 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS). Entonces se añaden 58,55 g de una disolución de [SDA-1](OH)₂, en la que SDA-1 es el dicatión mostrado en la Figura 1, que contiene 0,63 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Se permite que la mezcla se evapore mientras se agita hasta la eliminación completa del etanol de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua requerida para alcanzar la composición final indicada. Finalmente se añaden 1,58 g de una disolución de ácido fluorhídrico (el 48% de HF en peso). La composición del gel es:

55

60

$\text{SiO}_2 : 0,039 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,24 [\text{SDA-1}](\text{OH})_2 : 0,50 \text{ HF} : 1,62 \text{ H}_2\text{O}$

65 en la que SDA-1 es el dicatión mostrado en la figura 1.

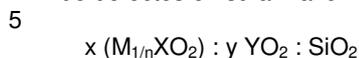
5 El gel se calienta estáticamente durante 11 días en un autoclave de acero con una cubierta de Teflon interna a 150°C. El sólido obtenido tras la filtración, el lavado con agua destilada y el secado a 100°C es ITQ-39 y su patrón de difracción de rayos X se muestra en la Figura 2. El sólido tras calentamiento en aire a 580°C durante seis horas mantiene la estructura de zeolita, como puede deducirse a partir del patrón de difracción de rayos X mostrado en la Figura 3.

Breve descripción de las figuras

- 10 La Figura 1 muestra el catión orgánico, en presencia del cual se sintetiza la zeolita ITQ-39.
- 15 La Figura 2 muestra los picos más característicos del patrón de difracción de rayos X del material ITQ-39, tal como se sintetiza según el ejemplo 5.
- La Figura 3 muestra los picos más característicos del patrón de difracción de rayos X del material del ejemplo 5 tras calentamiento.

REIVINDICACIONES

1.- Un material cristalino microporoso de zeolita, caracterizado porque tiene, en el estado calentado y en ausencia de defectos en su armazón cristalino, manifestado mediante la presencia de silanoles, la fórmula empírica:



en la que

10 M se selecciona de H⁺, al menos un catión inorgánico de carga +n, y una mezcla de ambos,

X es al menos un elemento químico en el estado de oxidación de +3, seleccionado de Al, Ga, B, Fe, Cr y mezclas de estos,

15 Y es al menos un elemento químico en el estado de oxidación +4 distinto de Si, seleccionado de Ge, Ti, Sn, V y mezclas de estos,

x adopta un valor de entre 0 y 0,3, ambos incluidos,

20 y adopta un valor de entre 0 y 0,1, ambos incluidos,

y porque el material, tras calentamiento, tiene un patrón de difracción de rayos X que presenta al menos los siguientes picos de difracción a valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas:

2θ (grados)± 0,5	Intensidad (I/I ₀)
7,8	mf
8,6	d (h)
14,8	d
15,8	d
19,4	d
21,4	m
22,1	f
23,0	mf
26,3	m
27,6	d
32,0	d
43,9	d

25 donde

d es una intensidad relativamente débil de entre el 0 y el 20%,

30 m es una intensidad relativamente media de entre el 20 y el 40%,

f es una intensidad relativamente fuerte de entre el 40 y el 60%,

35 mf es una intensidad relativamente muy fuerte de entre el 60 y el 100%, y

h se refiere al hecho de que este pico de difracción parece un reborde.

2.- Un material cristalino microporoso de zeolita según la reivindicación 1, caracterizado porque X es Al.

40 3.- Un material cristalino microporoso de zeolita según la reivindicación 1, caracterizado porque "x" adopta un valor menos de 0,2.

45 4.- Un material cristalino microporoso de zeolita según la reivindicación 1, caracterizado porque "y" adopta un valor menos de 0,05, preferiblemente caracterizado porque "y" es 0.

5.- Un material cristalino microporoso de zeolita según la reivindicación 1, en el que

ES 2 728 311 T3

M se selecciona de H⁺, al menos un catión inorgánico de carga +n seleccionado de metales alcalinos, alcalinotérreos y combinaciones de estos y una mezcla de ambos, en la que

y adopta un valor de entre 0 y 0,05, ambos incluidos,

- 5 y el material, tal como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X con al menos los siguientes valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas:

2θ (grados)± 0,5	Intensidad (I/I ₀)
7,8	f
8,5	d (h)
15,8	d
19,3	d
21,4	m
22,0	f
22,8	mf
26,2	d
27,5	d
32,0	d
43,5	d

- 10 donde

d es una intensidad relativamente débil de entre el 0 y el 20%,

m es una intensidad relativamente media de entre el 20 y el 40%,

- 15

f es una intensidad relativamente fuerte de entre el 40 y el 60%,

mf es una intensidad relativamente muy fuerte de entre el 60 y el 100%, y

- 20

h se refiere al hecho de que este pico de difracción parece un reborde.

6.- Un proceso para sintetizar el material cristalino microporoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla de reacción comprende al menos:

- 25 una o más fuentes de SiO₂,

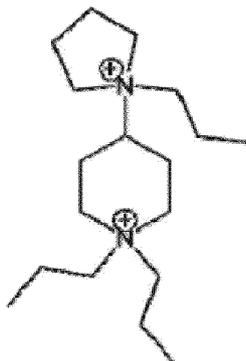
una fuente opcional de uno o varios elementos tetravalentes Y, distintos de Si, seleccionados de Ge, Ti, Sn, V y mezclas de estos,

- 30 una fuente opcional de uno o varios elementos trivalentes X seleccionados de Al, B, Ga, Fe, Cr y mezclas de estos,

una fuente opcional de catión inorgánico M de carga +n,

una fuente de un dicatión orgánico SDA-1, cuya fórmula se muestra a continuación,

- 35



una o más fuentes de iones fluoruro, y

agua;

5 la mezcla se calienta hasta una temperatura de entre 80 y 200°C hasta que se alcanza la cristalización y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, en los intervalos:

10 $SDA-1(OH)_2/SiO_2 = 0,01-1,0$,

$M_{1/n}OH/SiO_2 = 0-1,0$,

$X_2O_3/SiO_2 = 0-0,15$,

15 $YO_2/SiO_2 = 0-0,1$,

$F/SiO_2 = 0,1-3,0$,

$H_2O/SiO_2 = 0,5-50$.

20 7.- Un proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, en los intervalos:

25 $SDA-1(OH)_2/SiO_2 = 0,1-1,0$,

$M_{1/n}OH/SiO_2 = 0-0,2$,

$X_2O_3/SiO_2 = 0-0,07$,

30 $YO_2/SiO_2 = 0-0,05$,

$F/SiO_2 = 0,1-2,0$,

$H_2O/SiO_2 = 1-20$

35 en la que M se selecciona de los metales alcalinos, metales alcalinotérreos, y mezclas de estos.

8.- Un proceso según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque la una o varias fuentes de iones fluoruro es HF, NH_4F o una mezcla de ambos.

40 9.- Un proceso según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque el catión orgánico SDA-1 se añade en una forma seleccionada de hidróxido, sal y mezcla del hidróxido y la sal, siendo preferiblemente la sal un haluro.

45 10.- Un proceso según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque se añade una cantidad de material cristalino ITQ-39 a la mezcla de reacción como promotor de la cristalización, en una cantidad de entre el 0,01 y el 20% en peso con respecto a los óxidos inorgánicos añadidos totales.

50 11.- Un proceso según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque se añade una cantidad de material cristalino ITQ-39 a la mezcla de reacción como promotor de la cristalización, en una cantidad de entre el 0,05 y el 10% en peso con respecto a los óxidos inorgánicos añadidos totales.

12.- Uso de una forma activa del material según la reivindicación 1 como catalizador o componente de catalizadores en procesos de transformación de compuestos orgánicos.

55 13.- Uso de una forma activa del material en reivindicación 1 en procesos de separación de compuestos orgánicos.

14.- Uso de una forma activa del material en reivindicación 1 como absorbente en procesos de absorción de compuestos orgánicos.

60 15.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque dicho material está en la forma seleccionada del ácido, intercambiada con cationes y una mezcla de ambas formas.

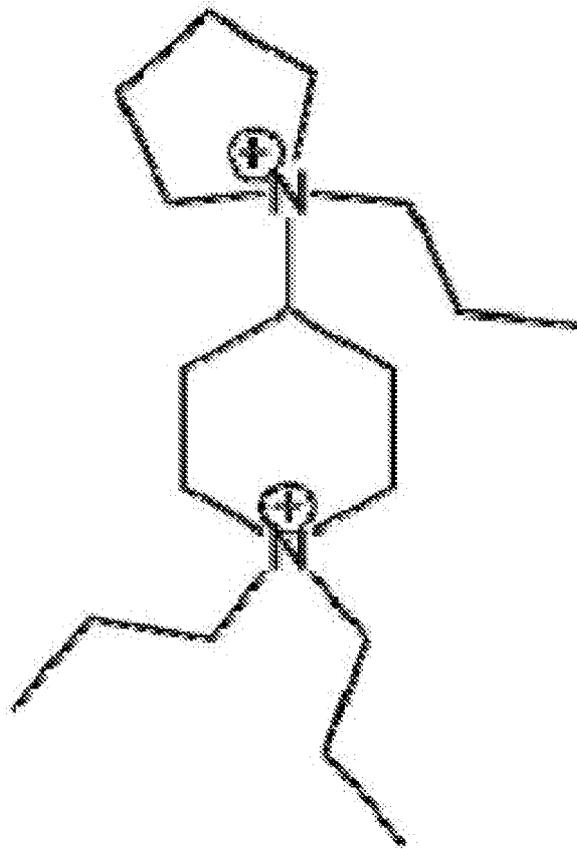


FIG 1

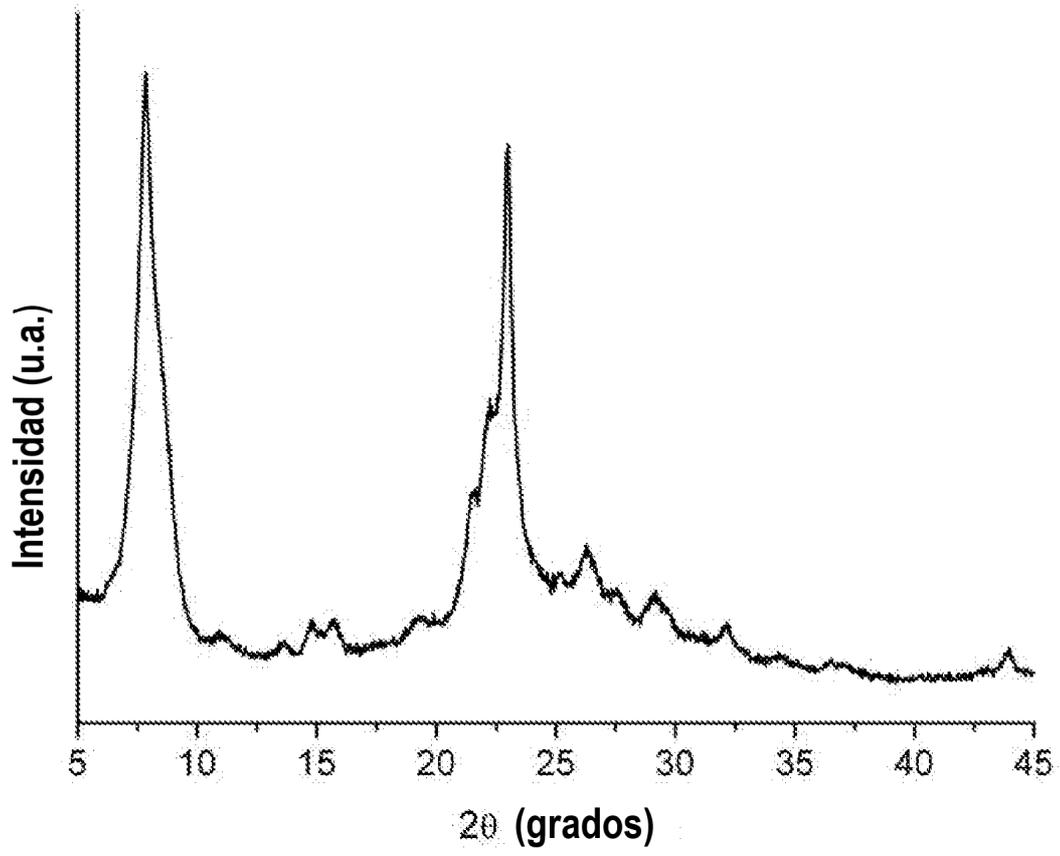


FIG2

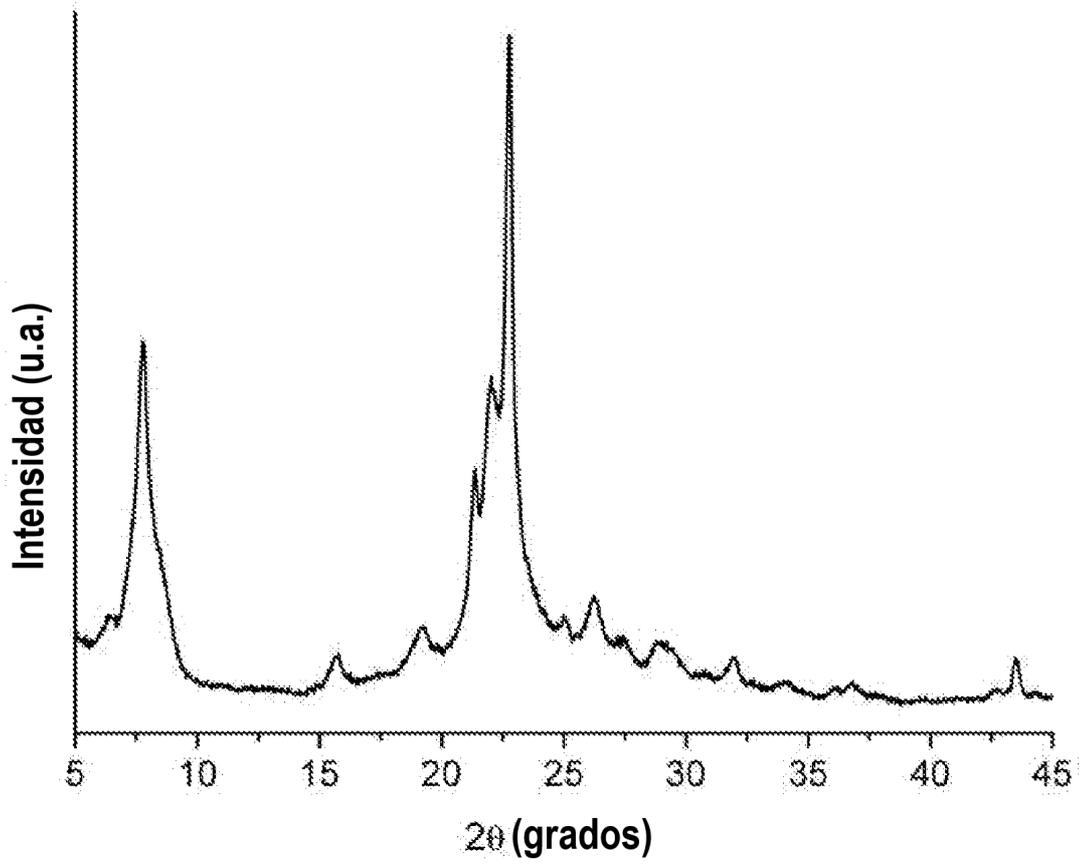


FIG3