

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 982**

51 Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)
B01J 29/80 (2006.01)
C01B 39/02 (2006.01)
B01D 15/08 (2006.01)
B01J 43/00 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
C01B 39/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2012 E 12860456 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2802533**

54 Título: **Zeolita de aluminosilicato UZM-39**

30 Prioridad:

22.12.2011 US 201161578909 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.12.2019

73 Titular/es:

**UOP LLC (100.0%)
25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017
Des Plaines, Illinois 60017-5017, US**

72 Inventor/es:

**NICHOLAS, CHRISTOPHER P.;
MILLER, MARK A.;
BROACH, ROBERT W. y
SINKLER, WHARTON**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 734 982 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

Zeolita de aluminosilicato UZM-39

Declaración de prioridad

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud U.S. nº 61/578.909, que se presentó el 22 de diciembre de 2011.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a una nueva familia de zeolitas de aluminosilicato designadas UZM-39. Se representan mediante la fórmula empírica de:



10 en la que M representa un metal o metales de zinc o del Grupo 1 (IUPAC 1), Grupo 2 (IUPAC 2), Grupo 3 (IUPAC 3), o la serie de lantánidos de la Tabla Periódica, T es el agente director orgánico derivado de los agentes reaccionantes R y Q, en los que R es un alcano A, Ω -dihalosustituido, tal como 1,4-dibromobutano, y Q es al menos una amina neutra que tiene 6 átomos de carbono o menos, tal como 1-metilpirrolidina. E es un elemento de estructura, tal como galio.

Antecedentes de la invención

15 Las zeolitas son composiciones de aluminosilicato cristalino que son microporosas, y que se forman a partir de tetraedros de AlO_2 y SiO_2 que comparten un vértice. Numerosas zeolitas, tanto naturales como sintéticas, se usan en diversos procedimientos industriales. Las zeolitas sintéticas se preparan mediante síntesis hidrotérmica empleando fuentes adecuadas de Si, Al y agentes directores de la estructura, tales como metales alcalinos, metales alcalino-térreos, aminas, o cationes organoamónicos. Los agentes directores de la estructura residen en los poros de
20 la zeolita, y en gran parte son responsables de la estructura particular que se forma finalmente. Estas especies químicas equilibran la carga de entramado asociada con el aluminio, y también pueden servir como rellenos de espacios. Las zeolitas se caracterizan por tener aberturas de poro de dimensiones uniformes, por tener una capacidad importante de intercambio iónico, y por ser capaces de desorber reversiblemente una fase adsorbida que está dispersada por todos los espacios vacíos internos del cristal, sin desplazar significativamente cualquiera de los
25 átomos que constituyen la estructura permanente del cristal de la zeolita. Las zeolitas se pueden usar como catalizadores para reacciones de conversión de hidrocarburos, las cuales pueden tener lugar en las superficies externas y en las superficies internas dentro del poro.

Una zeolita particular, designada TNU-9, fue descrita por primera vez por Hong et al. en 2004 (J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 5817-26), y después en la patente coreana, concedida en 2005, KR 480229. Este informe y patente fue
30 seguido de un informe completo de la síntesis, en 2007 (J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 10870-85). Estos documentos describen la síntesis de TNU-9 a partir del agente director de la estructura dicatiónico flexible, dibromuro de 1,4-bis(N-metilpirrolidinio)butano, en presencia de sodio. Después de que se resolvió la estructura de TNU-9 (Nature, 2006, 444, 79-81), la International Zeolite Association Structure Commission dio el código de TUN a este tipo de estructura zeolítica, véase Atlas of Zeolite Framework Types, que se mantuvo por la International Zeolite
35 Association Structure Commission en <http://www.iza-structure.org/databases/>. Se encontró que el tipo de estructura de TUN contiene 3 conjuntos mutuamente ortogonales de canales, en los que cada canal está definido por un anillo de 10 miembros de átomos coordinados tetraédricamente. Además, en la estructura existen 2 tamaños diferentes de canales anulares de 10 miembros.

Otra zeolita particular, IM-5, fue descrita por primera vez por Benazzi, et al. en 1996 (documentos FR96/12873; WO98/17581), quienes describen la síntesis de IM-5 a partir del agente director de la estructura dicatiónica o flexible, dibromuro de 1,5-bis(N-metilpirrolidinio)pentano o dibromuro de 1,6-bis(N-metilpirrolidinio)hexano, en presencia de sodio. Después de que se resolvió la estructura de IM-5 por Baerlocher et al. (Science, 2007, 315, 113-6), la International Zeolite Structure Commission dio el código de IMF a este tipo de estructura zeolítica, véase Atlas of Zeolite Framework Types. También se encontró que el tipo de estructura de IMF contiene tres conjuntos
45 mutuamente ortogonales de canales, en los que cada canal se define mediante un anillo de 10 miembros de átomos coordinados tetraédricamente; sin embargo, la conectividad en la tercera dimensión está interrumpida cada 2,5 nm, y por lo tanto, la difusión está en cierto modo limitada. Además, en la estructura existen múltiples tamaños diferentes de canales anulares de 10 miembros.

Los solicitantes han preparado con éxito una nueva familia de materiales, designados UZM-39. La topología de los
50 materiales es similar a la observada para TUN-9 e IM-5. Los materiales se preparan vía el uso de una mezcla de agentes directores de la estructura comercialmente disponibles simples, tales como 1,4-dibromobutano y 1-metilpirrolidina, junto con Na^+ usando el enfoque de Conversión de Materiales Estratificados para la síntesis de zeolitas (descrito más abajo).

Sumario de la invención

Como se señala, la presente invención se refiere a una nueva zeolita de aluminosilicato, designada UZM-39. En consecuencia, una realización de la invención es un material compuesto que crece coherentemente de zeotipos TUN e IMF que tiene un armazón tridimensional de al menos unidades tetraédricas de AlO₂ y SiO₂ y una composición empírica, sobre la base sintetizada y anhidra, expresada mediante una fórmula empírica de:



en la que "n" es la relación en moles de Na a (Al + E), y tiene un valor de 0,05 a 0,5, M representa al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cinc, Grupo 1 (IUPAC 1), Grupo 2 (IUPAC 2), Grupo 3 (IUPAC 3), y la serie lantánida de la Tabla Periódica, y cualquier combinación de los mismos, "m" es la relación en moles de M a (Al + E), y tiene un valor de 0 a 0,5, "k" es la carga promedio del metal o metales M, T es el agente o agentes directores de la estructura orgánicos derivados de los agentes reaccionantes R y Q, en los que R es un alcano sustituido con A,Ω-dihalógeno que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y Q es al menos una monoamina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono, "t" es la relación en moles de N del agente o agentes directores de la estructura orgánicos a (Al + E), y tiene un valor de 0,5 a 1,5, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro, y sus combinaciones, "x" es la relación en moles de E, y tiene un valor de 0 a 1,0, "y" es la relación en moles de Si a (Al + E) y varía desde mayor que 9 hasta 25, y "z" es la relación en moles de O a (Al + E), y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (n + k \cdot m + 3 + 4 \cdot y)/2$$

y se caracteriza por que tiene regiones TUN y regiones IMF que están alineadas coherentemente de manera que el eje de la zona [010]_{TUN} y el eje de la zona [001]_{IMF} están paralelos entre sí, y hay continuidad de planos cristalinos de tipo (002)_{TUN} y (060)_{IMF}, en el que la indexación se refiere a células unidad monoclinicas C_{2/m} y ortorrómbicas C_{mcm} para TUN e IMF respectivamente.

Otra realización de la invención es una zeolita cristalina microporosa que tiene un armazón tridimensional de al menos unidades tetraédricas de AlO₂ y SiO₂ y una composición empírica, sobre la base sintetizada y anhidra, expresada mediante una fórmula empírica de:



en la que "n" es la relación en moles de Na a (Al + E), y tiene un valor de 0,05 a 0,5, M representa un metal o metales del Grupo 1 (IUPAC 1), Grupo 2 (IUPAC 2), Grupo 3 (IUPAC 3), la serie lantánida de la Tabla Periódica, o cinc, "m" es la relación en moles de M a (Al + E), y tiene un valor de 0 a 0,5, "k" es la carga promedio del metal o metales M, T es el agente o agentes directores de la estructura orgánicos derivados de los agentes reaccionantes R y Q, en los que R es un alcano sustituido con A,Ω-dihalógeno que tiene entre 3 a 6 átomos de carbono y Q es al menos una monoamina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono, "t" es la relación en moles de N del agente o agentes directores de la estructura orgánicos a (Al + E), y tiene un valor de 0,5 a 1,5, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro, y sus combinaciones, "x" es la relación en moles de E, y tiene un valor de 0 a 1,0, "y" es la relación en moles de Si a (Al + E) y varía desde mayor que 9 hasta 25, y "z" es la relación en moles de O a (Al + E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (n + k \cdot m + 3 + 4 \cdot y)/2$$

y la zeolita se caracteriza por que tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las distancias d y las intensidades expuestas en la Tabla A1

TABLA A1

2θ	d (Å)	I/I _o %
7,17-7,21	12,25-12,31	vw-m
7,5-8,1*	11,78-10,91	w-m
8,88	9,95	m
9,17	9,63	w-m
12,47-12,62	7,09-7,00	w-m
17,7	5,01	vw-m
22,8-23,2	3,90-3,83	vs

2 θ	d (Å)	I/I ₀ %
23,39-23,49	3,80-3,78	m-s
25,01-25,31	3,56-3,52	m
28,74-29,25	3,10-3,05	w-m
45,08-45,29	2,01-2,00	w
*pico compuesto que consiste en múltiples reflexiones que se solapan		

La zeolita es térmicamente estable hasta una temperatura de más de 600°C en una realización, y al menos 800°C en otra realización.

5 Otra realización de la invención es un procedimiento que usa el enfoque de Conversión de Material Estratificado para preparar la zeolita microporosa cristalina descrita anteriormente. El procedimiento comprende formar una
mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de Na, R, Q, Al, Si, semillas de un material estratificado L y
opcionalmente E y/o M, y calentar la mezcla de reacción a una temperatura de 150°C a 200°C, 155°C a 190°C, o
160°C a 180°C, durante un tiempo suficiente para formar la zeolita. L no tiene el mismo zeotipo que el material
10 compuesto que crece coherentemente de UZM-39, siendo L UZM-4M, UZM-5, UZM-8, UZM-8HS, UZM-26, UZM-27,
BPH, un material FAU/EMT, *BEA, MCM-22P, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30, ERB-1,
EMM-10P, EMM-10, SSZ-25, SSZ-70, PREFER (pre-ferrierita), o NU-6. La mezcla de reacción tiene una
composición, expresada en términos de relaciones en moles de los óxidos, de: a-b Na₂O : bM_{n/2}O : cR : dQ : 1-eAl₂O₃ :
eE₂O₃ : fSiO₂ : gH₂O, en los que "a" tiene un valor de 10 a 30, "b" tiene un valor de 0 a 30, "c" tiene un valor de 1 a 10,
15 "d" tiene un valor de 2 a 30, "e" tiene un valor de 0 a 1,0, "f" tiene un valor de 30 a 100, "g" tiene un valor de 100 a
4000. Adicionalmente, la mezcla de reacción comprende de 1 a 10% en peso de una zeolita L de siembra, basado
en la cantidad de SiO₂ en la mezcla de reacción; por ejemplo, si hay 100 g de SiO₂ en la mezcla de reacción, se
añadirían a la mezcla de reacción de 1 a 10 g de zeolita L de siembra. Con este número de fuentes de reactivos
reactivas, se pueden contemplar muchos órdenes de adición. Típicamente, el reactivo de aluminio se disuelve en el
hidróxido de sodio antes de añadir los reactivos de sílice. Como se puede observar en los ejemplos, los reactivos R
20 y Q se pueden añadir juntos o separadamente en muchos órdenes diferentes de adición.

Aún otra realización de la invención es un procedimiento que comprende poner en contacto al menos un primer
componente con un material compuesto que crece coherentemente de zeotipos TUN e IMF en condiciones de
conversión o separación para dar un producto convertido o separado usando la zeolita descrita anteriormente. El
procedimiento comprende poner en contacto un hidrocarburo con la zeolita en condiciones de conversión del
25 hidrocarburo para dar un hidrocarburo convertido. Todavía otra realización de la invención es un procedimiento de
separación que usa la zeolita descrita anteriormente al poner en contacto al menos dos componentes con al menos
un primer componente con un material compuesto que crece coherentemente de zeotipos TUN e IMF en
condiciones de conversión o separación para dar un producto convertido o separado, para separar al menos un
componente

30 Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un patrón de XRD de la zeolita UZM-39 formada en el Ejemplo 1. Este patrón muestra a la
zeolita UZM-39 en la forma según se sintetiza.

La FIG. 2 es también un patrón de XRD de la zeolita UZM-39 formada en el Ejemplo 1. Este patrón muestra
la zeolita UZM-39 después de la calcinación.

35 La FIG. 3 es un patrón de XRD de la zeolita UZM-39 formada en el Ejemplo 16. Este patrón muestra la zeolita
UZM-39 en la forma según se sintetiza.

La FIG. 4 es también un patrón de XRD de la zeolita UZM-39 formada en el Ejemplo 16. Este patrón muestra
la zeolita UZM-39 en la forma H⁺.

40 La FIG. 5 es un patrón de XRD de la zeolita UZM-39 formada en el Ejemplo 28. Este patrón muestra la zeolita
UZM-39 en la forma según se sintetiza.

La FIG. 6 es también un patrón de XRD de la zeolita UZM-39 formada en el Ejemplo 28. Este patrón muestra
la zeolita UZM-39 en la forma H⁺.

45 La FIG. 7 muestra los resultados de la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de alta
resolución del producto UZM-39 del Ejemplo 1. La micrografía electrónica muestra que UZM-39 se forma en
listones, que se ensamblan en partículas de prismas rectangulares, a menudo con una disposición de

aglomerados de brote estelar. Las varillas de aglomerados de brote estelar de UZM-39 se pueden observar en los resultados de la microscopía electrónica de barrido de la FIG. 7.

5 La FIG. 8 muestra los resultados de la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución de una UZM-39 diferente, la del producto del Ejemplo 18. La micrografía electrónica también muestra los listones ensamblados en partículas de varillas rectangulares con un número de disposiciones de agrupaciones de brote estelar.

10 La FIG. 9 muestra una representación esquemática del armazón TUN en el plano AC (izquierda). Cada vértice es un sitio T, y en el centro de cada arista hay un átomo de oxígeno. A la derecha se muestra una representación esquemática del armazón IMF en el plano AB. A lo largo de estas proyecciones, los armazones tanto TUN como IMF contienen proyecciones casi idénticas de cadenas de 5 anillos conectadas mediante canales de 6 anillos o 10 anillos.

15 La FIG. 10 muestra los resultados de la caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión del producto UZM-39 del Ejemplo 17 usando formación de imágenes de alta resolución y difractogramas ópticos computerizados. Los resultados muestran que UZM-39 comprende una estructura compuesta que crece coherentemente de zeotipos TUN e IMF.

La FIG. 11 es un análisis de difracción electrónica de la partícula de varilla en sección transversal de la FIG. 10, y muestra que a partir de lo que parece ser una partícula de zeolita monocristalina, se encuentran áreas que se indexan al eje de la zona [010] de TUN y al eje de la zona [001] de IMF. Las regiones de TUN y las regiones de IMF están alineadas coherentemente.

20 La FIG. 12 es una gráfica de la región de ángulos bajos en el análisis de XRD de materiales, que muestra que los pequeños porcentajes de IMF se pueden determinar en muestras que consisten en gran parte en TUN.

La FIG. 13 es una gráfica de la región de ángulos bajos en el análisis de XRD de materiales, que muestra que se pueden determinar pequeños porcentajes de TUN en muestras que consisten en gran parte en IMF.

Descripción detallada de la invención

25 Los solicitantes han preparado una zeolita de aluminosilicato cuya estructura topológica está relacionada con TUN como se describe en el Atlas of Zeolite Framework Types, que se mantiene por la International Zeolite Association Structure Commission en <http://www.iza-structure.org/databases/>, cuyo miembro se ha denominado TNU-9. Como se mostrará con detalle, UZM-39 es diferente de TNU-9 en un número de sus características, incluyendo su patrón de difracción de rayos X (XRD). UZM-39 también está relacionada con IMF como se describe en el Atlas of Zeolite Framework Types, cuyo miembro se ha denominado IM-5. Como se mostrará con detalle, UZM-39 es diferente de TNU-9 e IM-5 en un número de sus características, incluyendo su patrón de difracción de rayos X. La actual zeolita cristalina microporosa (UZM-39) tiene una composición empírica, sobre la base sintetizada y anhidra expresada, expresada mediante una fórmula empírica de:



35 en la que "n" es la relación en moles de Na a (Al + E), y tiene un valor de 0,05 a 0,5, M representa al menos un metal o metales seleccionados del grupo que consiste en cinc, Grupo 1 (IUPAC 1), Grupo 2 (IUPAC 2), Grupo 3 (IUPAC 3), la serie lantánida de la Tabla Periódica, y cualquier combinación de los mismos, "m" es la relación en moles de M a (Al + E), y tiene un valor de 0 a 0,5, "k" es la carga promedio del metal o metales M, T es el agente o agentes directores de la estructura orgánicos derivados de los agentes reaccionantes R y Q, en los que R es un alcano sustituido con A,Ω-dihalógeno que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y Q es al menos una monoamina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono, "t" es la relación en moles de N del agente o agentes directores de la estructura orgánicos a (Al + E), y tiene un valor de 0,5 a 1,5, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro, y sus combinaciones, "x" es la relación en moles de E, y tiene un valor de 0 a 1,0, "y" es la relación en moles de Si a (Al + E), y varía desde mayor que 9 hasta 25, y "z" es la relación en moles de O a (Al + E), y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (n + k \bullet m + 3 + 4 \bullet y)/2$$

Cuando M es solamente un metal, entonces la valencia promedio en peso es la valencia de ese metal, es decir, +1 o +2. Sin embargo, cuando está presente más de un metal M, la cantidad total de:

$$M_m^{\text{k}+} = M_{m1}^{(k1)+} + M_{m2}^{(k2)+} + M_{m3}^{(k3)+} + M_{m4}^{(k4)+} + \dots$$

50 y la valencia promedio en peso "k" se da mediante la ecuación:

$$k = \frac{m1 \cdot k1 + m2 \cdot k2 + m3 \cdot k3 \dots}{m1 + m2 + m3 \dots}$$

En una realización, la zeolita cristalina microporosa, UZM-39, se sintetiza mediante una cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada combinando fuentes reactivas de sodio, agente o agentes directores de la estructura orgánicos T, aluminio, silicio, semillas de un material estratificado L, y opcionalmente E, M, o ambos. Las fuentes de aluminio incluyen, pero no se limitan a, alcóxidos de aluminio, alúminas precipitadas, aluminio metálico, hidróxido de aluminio, aluminato sódico, sales de aluminio y soles de alúmina. Los ejemplos específicos de alcóxidos de aluminio incluyen, pero no se limitan a, sec-butóxido de aluminio y orto-isopropóxido de aluminio. Las fuentes de sílice incluyen, pero no se limitan a, ortosilicato de tetraetilo, sílice coloidal, sílice precipitada y silicatos alcalinos. Las fuentes de sodio incluyen, pero no se limitan a, hidróxido de sodio, bromuro de sodio, aluminato de sodio, y silicato de sodio.

T es el agente o agentes directores de la estructura orgánicos derivados de agentes reaccionantes R y Q en los que R es un alcano sustituido con A,Ω-dihalógeno que tiene entre 3 y 6 átomos de carbono, y Q comprende al menos una monoamina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono. R puede ser un alcano sustituido con A,Ω-dihalógeno que tiene entre 3 y 6 átomos de carbono, seleccionado del grupo que consiste en 1,3-dicloropropano, 1,4-diclorobutano, 1,5-dicloropentano, 1,6-diclorohexano, 1,3-dibromopropano, 1,4-dibromobutano, 1,5-dibromopentano, 1,6-dibromohexano, 1,3-diiodopropano, 1,4-diiodobutano, 1,5-diiodopentano, 1,6-diiodohexano, y combinaciones de los mismos. Q comprende al menos una monoamina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono, tal como 1-etilpirrolidina, 1-metilpirrolidina, 1-etilazetidina, 1-metilazetidina, trietilamina, dietilmetilamina, dimetilmetilamina, trimetilamina, dimetilbutilamina, dimetilpropilamina, dimetilisopropilamina, metiletilpropilamina, metiletilisopropilamina, dipropilamina, diisopropilamina, ciclopentilamina, metilciclopentilamina, hexametenimina. Q puede comprender combinaciones de múltiples monoaminas neutras que tienen 6 o menos átomos de carbono.

L comprende al menos una semilla de una zeolita estratificada. Las zeolitas de siembra adecuadas son materiales estratificados que son zeolitas microporosas con un grosor de cristal en al menos una dimensión de menos de 30 a 50 nm. Los materiales microporosos tienen diámetros de poros de menos de 2 nm. La zeolita estratificada de siembra es de un zeotipo diferente del de aquel del material compuesto que crece coherentemente UZM-39 que se está sintetizando. El material estratificado L se escoge de UZM-4M (documento US6776975), UZM-5 (documento US6613302), UZM-8 (documento US6756030), UZM-8HS (documento US7713513), UZM-26 (documento US-2010-0152023-A1), UZM-27 (documento US7575737), BPH, materiales FAU/EMT, *BEA o zeolita Beta, miembros de la familia MWW, tales como MCM-22P y MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30, ERB-1, EMM-10P y EMM-10, SSZ-25, y SSZ-70 así como también materiales microporosos más pequeños, tales como PREFER (pre-ferrierita), NU-6, y similares.

M representa al menos un catión intercambiable de un metal o metales del Grupo 1 (IUPAC 1), Grupo 2 (IUPAC 2), Grupo 3 (IUPAC 3), o la serie de lantánidos de la Tabla Periódica, y/o cinc. Los ejemplos específicos de M incluyen, pero no se limitan a, litio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, ítrio, lantano, gadolinio, y mezclas de los mismos. Las fuentes reactivas de M incluyen, pero no se limitan a, el grupo que consiste en sales de haluros, nitratos, sulfatos, hidróxidos, o acetatos. E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro, y sus combinaciones, y las fuentes reactivas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, ácido bórico, oxihidróxido de galio, nitrato de galio, sulfato de galio, nitrato férrico, sulfato férrico, cloruro férrico, y mezclas de los mismos.

La mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de los componentes deseados se puede describir en términos de relaciones molares de los óxidos mediante la fórmula: a-b Na₂O: bM_{n/2}O: cR: dQ : 1-eAl₂O₃: eE₂O₃: fSiO₂: gH₂O, en los que "a" tiene un valor de 10 a 30, "b" tiene un valor de 0 a 30, "c" tiene un valor de 1 a 10, "d" tiene un valor de 2 a 30, "e" tiene un valor de 0 a 1,0, "f" tiene un valor de 30 a 100, "g" tiene un valor de 100 a 4000. Adicionalmente, en la mezcla de reacción hay 1 a 10% en peso de zeolita L de siembra basado en la cantidad de SiO₂ en la reacción; por ejemplo, si hay 100 g de SiO₂ en la mezcla de reacción, se añadirían de 1 a 10 g de zeolita L de siembra. Los ejemplos demuestran un número de órdenes específicos de adición para la mezcla de reacción que conducen a UZM-39. Sin embargo, puesto que hay al menos 6 materiales de partida, son posibles muchos órdenes de adición. Por ejemplo, los cristales L de siembra se pueden añadir como el último ingrediente a la mezcla de reacción, a la fuente de Si reactiva, o en otros puntos adecuados. También, si se usan alcóxidos, se prefiere incluir una etapa de destilación o de evaporación para eliminar los productos de la hidrólisis del alcohol. Aunque los agentes directores de la estructura orgánicos R y Q se pueden añadir separadamente o juntos a la mezcla de reacción en varios puntos en el proceso, se prefiere mezclar juntos a R y Q a temperatura ambiente, y añadir la mezcla combinada a una mezcla enfriada de fuentes reactivas de Si, Al y Na, mantenida a 0-10°C. Como alternativa, la mezcla de R y Q, tras el mezclamiento a temperatura ambiente, se podría enfriar, y las fuentes reactivas de Si, Al, y Na se podrían añadir a la mezcla de agentes directores de la estructura orgánicos mientras se mantiene una temperatura de 0-10°C. En una realización alternativa, los reactivos R y Q se podrían añadir, por separado o juntos, a la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

ES 2 734 982 T3

La mezcla de reacción se hace reaccionar entonces a una temperatura de 150°C a 200°C, 155°C a 190°C, o 160°C a 180°C, durante un período de 1 día a 3 semanas, y preferiblemente durante un tiempo de 3 días a 12 días, en una vasija de reacción agitada y cerrada herméticamente, a presión autógena. Después de que la cristalización está terminada, el producto sólido se aísla de la mezcla heterogénea por medios tales como filtración o centrifugación, y después se lava con agua desionizada y se seca al aire a temperatura ambiente hasta 100°C.

El material compuesto que crece coherentemente según se sintetiza de zeotipos TUN e IMF, o UZM-39, se caracteriza mediante el patrón de difracción de rayos X, que tiene al menos las distancias d e intensidades relativas expuestas en las Tablas A1-A3 más abajo. Los patrones de difracción, aquí, se obtuvieron usando un difractor típico de laboratorio de polvo, que utiliza la línea K_{α} del cobre; Cu K alfa. A partir de la posición de los picos de difracción representados mediante el ángulo 2θ , se pueden calcular las distancias interplanares características d_{hkl} de la muestra usando la ecuación de Bragg. La intensidad se calcula en base a una escala de intensidades relativas, que atribuye un valor de 100 a la línea que representa el pico más fuerte en el patrón de difracción de rayos X, y después: muy débil (vw) significa menos de 5; débil (w) significa menos de 15; media (m) significa en el intervalo de 15 a 50; fuerte (s) significa en el intervalo de 50 a 80; muy fuerte (vs) significa más de 80. Las intensidades también se pueden mostrar como intervalos inclusivos de los anteriores. Los patrones de difracción de rayos X, a partir de los que se obtienen los datos (distancia d e intensidad), se caracterizan por un gran número de reflexiones, algunas de las cuales son picos amplios o picos que forman hombros en picos de mayor intensidad. Algunos o todos los hombros no se pueden resolver. Este puede ser el caso para muestras de baja cristalinidad, de estructuras compuestas particulares que crecen coherentemente, o para muestras con cristales que son suficientemente pequeños para provocar un ensanchamiento de los rayos X. Este también puede ser el caso cuando el equipo o las condiciones de operación usados para producir el patrón de difracción difiere significativamente de los usados en el presente caso.

El patrón de difracción de rayos X para UZM-39 contiene muchos picos. En las FIGS. 1, 3, y 5 se muestran ejemplos de patrones de difracción de rayos X para diversos productos de UZM-39 según se sintetizan. Aquellos picos característicos de UZM-39 se muestran en las Tablas A1-A3 para diversas estructuras compuestas que crecen coherentemente. También pueden estar presentes picos adicionales, particularmente aquellos de intensidad muy débil. Todos los picos de intensidad media o mayor, presentes en la familia de UZM-39 de estructuras compuestas que crecen coherentemente, están representados en al menos la Tabla A3.

La Tabla A1 contiene distancias d seleccionadas e intensidades relativas del patrón de difracción de rayos X de UZM-39. Las intensidades relativas se muestran como un intervalo que cubre materiales de UZM-39 con cantidades relativas variables de zeotipos TUN e IMF.

Tabla A1

2θ	d (Å)	I/I _o %
7,17-7,21	12,25-12,31	vw-m
7,5-8,1*	11,78-10,91	w-m
8,88	9,95	m
9,17	9,63	w-m
12,47-12,62	7,09-7,00	w-m
17,7	5,01	vw-m
22,8-23,2	3,90-3,83	vs
23,39-23,49	3,80-3,78	m-s
25,01-25,31	3,56-3,52	m
28,74-29,25	3,10-3,05	w-m
45,08-45,29	2,01-2,00	w
*pico compuesto que consiste en múltiples reflexiones que se solapan		

La zeolita se puede caracterizar además mediante el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las distancias d y las intensidades expuestas en la Tabla A2, en la que las distancias d y las intensidades se

ES 2 734 982 T3

proporcionan a diferentes concentraciones relativas de los componentes de la estructura compuesta que crece coherentemente.

Tabla A2

I			II			III		
TUN elevado, IMF bajo			TUN med, IMF med			TUN bajo, IMF elevado		
2-Theta	$d(\text{Å})$	I/Io%	2-Theta	$d(\text{Å})$	I/Io%	2-Theta	$d(\text{Å})$	I/Io%
7,21	12,25	w-m	7,17	12,31	w-m	7,21	12,25	vw
7,5-8,1*	11,78-10,91	w-m	7,5-8,1*	11,78-10,91	w-m	7,5-8,1*	11,78-10,91	w-m
8,88	9,95	m	8,88	9,95	s	8,88	9,95	m
9,17	9,63	m	9,16	9,65	m	9,17**	9,63	w-m
9,34**	9,46	vw-w	9,30	9,50	m	9,33	9,47	m
12,62	7,00	w	12,50	7,08	w-m	12,47	7,09	w-m
17,70	5,01	vw-w	17,72	5,00	w-m	17,70	5,01	vw-w
19,20	4,62	w-m	22,8-23,2*	3,90-3,83	vs	18,71	4,74	w-m
22,89	3,88	vs	23,43	3,79	s	22,55	3,94	m
23,49	3,78	m	25,12	3,54	m	23,03	3,86	vs
25,31	3,52	m	28,74-29,25*	3,10-3,05	w-m	23,39	3,80	s
29,10	3,07	w	45,29	2,00	w	25,01	3,56	m
45,08	2,01	w				28,76	3,10	w-m
						45,08	2,01	w
*pico compuesto que consiste en múltiples reflexiones que se solapan								
** típicamente un hombro								

- 5 La zeolita se puede caracterizar adicionalmente todavía mediante el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las distancias d y las intensidades expuestas en la Tabla A3, en la que las distancias d y las intensidades se proporcionan a diferentes concentraciones relativas de los componentes de la estructura compuesta que crece coherentemente.

Tabla A3

I			II			III		
TUN elevado, IMF bajo			TUN med, IMF med			TUN bajo, IMF elevado		
2-Theta	$d(\text{Å})$	I/Io%	2-Theta	$d(\text{Å})$	I/Io%	2-Theta	$d(\text{Å})$	I/Io%
7,21	12,25	w-m	7,17	12,31	w-m	7,21	12,22	vw
7,5-8,1*	11,78-10,91	w-m	7,5-8,1*	11,78-10,91	w-m	7,5-8,1*	11,78-10,91	w-m
8,88	9,95	m	8,88	9,95	m-s	8,88	9,95	m

ES 2 734 982 T3

I			II			III		
TUN elevado, IMF bajo			TUN med, IMF med			TUN bajo, IMF elevado		
2-Theta	d(Å)	I/Io%	2-Theta	d(Å)	I/Io%	2-Theta	d(Å)	I/Io%
9,17	9,63	m	9,16	9,65	m	9,17**	9,63	w-m
9,34**	9,46	vw-w	9,30	9,50	m	9,33	9,47	m
9,98	8,85	vw	12,50	7,08	w-m	12,47	7,09	w-m
11,68	7,57	vw	15,27	5,80	vw-w	12,85	6,88	vw
12,62	7,00	w	15,58	5,68	w	14,62	6,05	vw-w
13,69	6,46	vw-w	17,70	5,01	vw-w	15,27	5,80	w
15,33	5,77	vw-w	18,72	4,74	vw-m	15,57	5,68	w
16,48	5,37	vw-w	19,28	4,60	w	16,60	5,34	w
17,01	5,20	vw	22,61**	3,93	w-m	17,70	5,01	vw-w
17,70	5,01	vw-w	22,8-23,2*	3,90-3,83	vs	18,71	4,74	w-m
19,20	4,62	w-m	23,43	3,79	s	19,30	4,59	w
21,59	4,11	vw-w	24,20	3,68	m	22,55	3,94	m
22,61**	3,93	w-m	25,12	3,54	m	22,86**	3,89	m-s
22,89	3,88	vs	26,34	3,38	w-m	23,03	3,86	vs
23,49	3,78	m	26,75	3,33	w-m	23,39	3,80	s
23,93	3,72	vw-w	28,74-29,25*	3,10-3,05	w-m	24,17	3,68	m
24,13	3,68	m	35,72	2,51	vw-w	25,01	3,56	m
24,64	3,61	w	45,29	2,00	w	26,19	3,40	vw-w
24,93	3,57	w	45,62-47,19*	1,99-1,92	vw-w	26,68	3,34	w-m
25,31	3,52	m				28,76	3,10	w-m
26,62	3,35	w				35,72	2,51	vw-w
29,10	3,07	w				45,08	2,01	w
35,72	2,51	vw-w				45,62-47,19*	1,99-1,92	vw-w
45,08	2,01	w						
45,62-47,19*	1,99-1,92	vw-w						
*pico compuesto que consiste en múltiples reflexiones que se solapan								
** típicamente un hombro								

En las Tablas A2 y A3, el término "elevado" se refiere a 60 a 95% en masa del componente especificado, el término "med" se refiere a 25 a 70% en masa del componente especificado, y el término "bajo" se refiere a 5 a 40% en masa

del componente especificado. Algunos picos pueden ser hombros sobre picos más intensos, y algunos picos pueden ser un pico compuesto que consiste en múltiples reflexiones que se solapan.

Como se mostrará con detalle en los ejemplos, el material de UZM-39 es térmicamente estable hasta una temperatura de al menos 600°C, y en otra realización, hasta al menos 800°C. También, como se muestra en los ejemplos, el material de UZM-39 puede tener un volumen de microporos como un porcentaje del volumen de poros total de más de 60%.

La caracterización del producto de UZM-39 mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución muestra que la UZM-39 se forma en listones, que se ensamblan en partículas de varillas rectangulares, a menudo con una disposición de agrupamiento de brote estelar. Las varillas de agrupamiento de brote estelar de UZM-39 se pueden observar en los resultados de la microscopía electrónica de barrido para dos productos particulares de UZM-39 en la FIG. 7 y en la FIG. 8.

UZM-39 es una estructura compuesta que crece coherentemente de zeotipos TUN e IMF. Por estructura compuesta que crece coherentemente se quiere decir que ambas estructuras están presentes en una porción principal de los cristales en una muestra dada. Esta estructura compuesta que crece coherentemente es posible cuando las dos estructuras zeotípicas tienen disposiciones espaciales casi idénticas de átomos a lo largo de al menos una proyección plana de su estructura cristalina, y poseen topologías similares de poros. La FIG. 9 muestra una representación esquemática del armazón de TUN en el plano AC (izquierda). Cada vértice es un sitio tetraédrico (o sitio T), y en el centro de cada arista hay un átomo de oxígeno compartido en una esquina. En la derecha de la FIG. 9 se muestra una representación esquemática del armazón de IMF en el plano AB. A lo largo de estas proyecciones, tanto los zeotipos TUN como IMF contienen proyecciones casi idénticas de cadenas de 5 anillos conectadas mediante 6 anillos y 10 anillos que forman canales que corren perpendiculares al plano.

Puesto que tanto los zeotipos TUN como IMF son zeolitas de 10 anillos tridimensionales, y tienen proyecciones casi idénticas en un plano, las dos estructuras pueden hacer crecer de ese modo coherentemente cristales de la otra estructura con interfaces en los planos compatibles, para formar una estructura compuesta que crece coherentemente.

Una estructura compuesta que crece coherentemente no es una mezcla física de los dos tamices moleculares. Para mostrar que un material es una estructura compuesta que crece coherentemente, en lugar de una mezcla física, se emplea la difracción electrónica, la microscopía electrónica de transmisión y el análisis de difracción de rayos X. Habitualmente, la combinación de difracción electrónica y formación de imágenes mediante TEM es decisiva a la hora de determinar si se ha producido una estructura compuesta que crece coherentemente, debido a que proporciona pruebas directas de la existencia de ambas estructuras en un cristal.

Puesto que las zeolitas de estructuras compuestas que crecen coherentemente de esta invención pueden tener cantidades variables de los dos tipos de estructuras, se ha de entender que la intensidad relativa y la anchura de línea de algunas de las líneas de difracción variarán dependiendo de la cantidad de cada estructura presente en la estructura compuesta que crece coherentemente. Aunque el grado de variación en los patrones de difracción de polvo de rayos X es teóricamente predecible para estructuras específicas, el modo más probable de una estructura compuesta que crece coherentemente es de naturaleza aleatoria, y por lo tanto difícil de predecir sin el uso de grandes modelos hipotéticos como bases para el cálculo.

A diferencia de una mezcla física de TNU-9 e IM-5, el análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), usando formación de imágenes de alta resolución y difractogramas ópticos computerizados, muestra que UZM-39 comprende una estructura compuesta que crece coherentemente de zeotipos TUN e IMF.

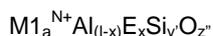
En la FIG. 10, el análisis mediante TEM de una partícula de varilla de sección transversal, procedente del producto del Ejemplo 17, muestra que las áreas con la estructura TUN e IMF se producen como subregiones coherentes en una partícula de zeolita efectivamente monocristalina. En el lado izquierdo de la FIG. 11, el análisis mediante difracción electrónica del lado izquierdo de la partícula mostrada en la Fig 10 muestra un patrón de difracción electrónica que se puede indexar al plano 002 de TUN. En el lado derecho de la FIG. 11, se muestra el patrón de difracción electrónica del lado derecho de la partícula mostrada en la FIG 10. Este patrón se puede indexar al plano 060 de IMF. Las regiones TUN y las regiones IMF se alinean coherentemente, de manera que el eje de la zona $[010]_{\text{TUN}}$ y el eje de la zona $[001]_{\text{IMF}}$ son paralelos entre sí y hay continuidad de los planos cristalinos de tipo $(002)_{\text{TUN}}$ y $(060)_{\text{IMF}}$, en el que la indexación se refiere a celdas unitarias $C_{2/m}$ monoclinica y C_{mcm} ortorrómbica para TUN e IMF respectivamente (detalles de estructuras encontrados en el sitio web de IZA). A pesar de la presencia de los dos zeotipos en diferentes porciones de la partícula, la imagen no muestra cristales separados distintos de TUN e IMF que delimiten fronteras, indicando que la partícula es un material compuesto que crece coherentemente.

Adicionalmente, la zeolita UZM-39 puede caracterizarse mediante el análisis de Rietveld del patrón de XRD. El análisis de Rietveld es un enfoque de mínimos cuadrados desarrollado por Rietveld (Journal of Applied Crystallography 1969, 2: 65-71) para refinar un perfil de XRD de líneas teóricas hasta que coincida con el patrón de XRD medido tanto como sea posible, y es el método preferido para derivar información estructural a partir de muestras, tales como UZM-39, que contienen reflexiones que solapan fuertemente. A menudo se usa para

5 cuantificar las cantidades de dos fases diferentes en un difractograma de XRD. La exactitud del método de Rietveld se determina mediante parámetros tales como el tamaño del cristalito (ensanchamiento del pico), función de forma del pico, constantes de las celdas unitarias de la red cristalina, y ajustes con la radiación de fondo. Para las muestras mostradas en los ejemplos, se ha determinado que el error en el valor dado a conocer es $\pm 5\%$ en las condiciones usadas. También se ha determinado que el modelo de Rietveld usado fue incapaz de cuantificar las cantidades del componente de la fase de estructura compuesta minoritario a valores menores que 10%, pero visualmente, las cantidades del componente minoritario se pueden observar a niveles mayores que 5% mediante la comparación frente a los patrones modelo. La Tabla 1 muestra los resultados del refinamiento de Rietveld sobre diversas muestras de UZM-39 de los ejemplos, y muestra que UZM-39 contiene más de 0 y menos de 100% en peso de zeotipo IMF, y menos de 100% en peso y más de 0% en peso de zeotipo TUN. En otra realización, UZM-39 contiene más de 5 y menos de 95% en peso de zeotipo IMF, y menos de 95% en peso y más de 5% en peso de zeotipo TUN, y todavía en otra realización, UZM-39 contiene más de 10 y menos de 90% en peso de zeotipo IMF y menos de 90% en peso y más de 10% en peso de zeotipo TUN. Como se puede observar en la Tabla 1 y en los ejemplos, modificando las condiciones de síntesis es posible un amplio intervalo de estructuras compuestas que crecen coherentemente.

10 Según se sintetiza, el material UZM-39 contendrá algunos cationes intercambiables o de balance de cargas en sus poros. Estos cationes intercambiables se pueden intercambiar por otros cationes, o en el caso de cationes orgánicos, se pueden eliminar calentando en condiciones controladas. También es posible eliminar algunos cationes orgánicos de la zeolita UZM-39 directamente mediante intercambio iónico. La zeolita UZM-39 se puede modificar de muchas maneras para adaptarla para uso en una aplicación particular. Las modificaciones incluyen calcinación, intercambio iónico, tratamiento con vapor, diversas extracciones con ácidos, tratamiento con hexafluorosilicato de amonio, o cualquier combinación de los mismos, como se esquematiza para el caso de UZM-4M en el documento US 6.776.975 B1, que se incorpora como referencia en su totalidad. Las condiciones pueden ser más severas que las mostradas en el documento US 6.776.975. Las propiedades que se modifican incluyen porosidad, adsorción, relación de Si/Al, acidez, estabilidad térmica, y similares.

20 Tras la calcinación, el intercambio iónico y la calcinación, y en una base anhidra, la zeolita cristalina microporosa UZM-39 tiene un armazón tridimensional de al menos unidades tetraédricas de AlO_2 y SiO_2 , y una composición empírica, en la forma de hidrógeno, expresada mediante una fórmula empírica de



30 en la que M1 es al menos un catión intercambiable seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metales alcalino-térreos, metales de tierras raras, ion amonio, ion hidrógeno, y combinaciones de los mismos, "a" es la relación en moles de M1 a (Al + E), y varía de 0,05 a 50, "N" es la valencia promedio ponderal de M1, y tiene un valor de +1 a +3, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro, y combinaciones de los mismos, x es la fracción en moles de E, y varía de 0 a 1,0, y' es la relación en moles de Si a (Al + E), y varía desde más de 9 hasta sílice virtualmente pura, y z" es la relación en moles de O a (Al + E), y tiene un valor determinado mediante la ecuación:

$$z'' = (a \cdot N + 3 + 4 \cdot y')/2$$

40 En la forma de hidrógeno, tras la calcinación, el intercambio iónico y la calcinación para eliminar NH_3 , UZM-39 presenta el patrón de XRD mostrado en la Tabla B1-B3. Esos picos característicos de UZM-39 se muestran en las Tablas B1-B3 para diversas estructuras compuestas que crecen coherentemente. También pueden estar presentes picos adicionales, particularmente aquellos de intensidad muy débil. Todos los picos de intensidad media o mayor, presentes en la familia de UZM-39 de estructuras compuestas que crecen coherentemente, están representados en al menos las Tablas B3.

45 La Tabla B1 contiene distancias d seleccionadas e intensidades relativas del patrón de difracción de rayos X de la forma hidrogenada de UZM-39. Las intensidades relativas se muestran como un intervalo que cubre materiales de UZM-39 con cantidades relativas variables de zeotipos TUN e IMF.

TABLA B1

2 θ	d (Å)	I/Io %
7,11-7,16	12,42-12,25	vw-m
7,5-8,1*	11,78-10,91	m-s
8,84	10,00	m-s
9,06-9,08	9,75-9,73	w-m
9,24	9,56	vw-m

ES 2 734 982 T3

2θ	d (Å)	I/Io %
12,46-12,53	7,10-7,06	w-m
22,56	3,94	vw-m
22,75-23,2	3,90-3,83	vs
23,40	3,80	m-s
24,12-24,23	3,69-3,67	w-m
24,92-25,37	3,57-3,51	m
28,71-29,27	3,11-3,05	w-m
45,32-45,36	2,00	w
*pico compuesto que consiste en múltiples reflexiones que se solapan		

La zeolita se puede caracterizar además mediante el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las distancias d y las intensidades expuestas en la Tabla B2, en la que las distancias d y las intensidades se proporcionan en diferentes concentraciones relativas de los componentes de la estructura compuesta que crece coherentemente.

5

TABLA B2

A			B			C		
TUN elevado, IMF bajo			TUN med, IMF med			TUN bajo, IMF elevado		
2-Theta	d(Å)	I/Io%	2-Theta	d(Å)	I/Io%	2-Theta	d(Å)	I/Io%
7,12	12,40	w-m	7,11	12,42	w-m	7,16	12,25	vw-w
7,5-8,1*	11,78-10,91	m	7,5-8,1*	11,78-10,91	m-s	7,5-8,1*	11,78-10,91	m-s
8,84	10,00	m-s	8,84	10,00	m-s	8,84	10,00	m-s
9,06	9,75	m	9,08	9,73	m	9,06**	9,75	w
9,24**	9,56	vw-w	9,24	9,56	m	9,24	9,56	m
12,53	7,06	w	12,48	7,09	m	12,46	7,10	m
22,89	3,88	vs	22,56**	3,94	w-m	22,56	3,94	w-m
23,40	3,80	m	22,75-23,2*	3,90-3,83	vs	23,06	3,85	vs
24,23	3,67	w-m	23,40	3,80	s	23,40	3,80	s
25,22	3,53	m	24,17	3,68	m	24,12	3,69	m
29,08	3,07	w-m	24,92-25,37*	3,57-3,51	m	25,06	3,55	m
45,36	2,00	w	28,71-29,27*	3,11-3,05	w-m	28,82	3,10	w-m
			45,34	2,00	w	45,32	2,00	w
*pico compuesto que consiste en múltiples reflexiones que se solapan								
** típicamente un hombro								

ES 2 734 982 T3

La zeolita se puede caracterizar aún más mediante el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las distancias d y las intensidades expuestas en la Tabla B3, en la que las distancias d y las intensidades se proporcionan a diferentes concentraciones relativas de los componentes de la estructura compuesta que crece coherentemente.

5

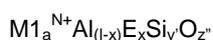
TABLA B3

I			II			III		
TUN elevado, IMF bajo			TUN med, IMF med			TUN bajo, IMF elevado		
2-Theta	d(Å)	I/Io%	2-Theta	d(Å)	I/Io%	2-Theta	d(Å)	I/Io%
7,12	12,40	w-m	7,11	12,42	w-m	7,16	12,25	vw-w
7,5-8,1*	11,78-10,91	m	7,5-8,1*	11,78-10,91	m-s	7,5-8,1*	11,78-10,91	m-s
8,84	10,00	m-s	8,84	10,00	m-s	8,84	10,00	m-s
9,06	9,75	m	9,08	9,73	m	9,06**	9,75	w
9,24**	9,56	vw-w	9,24	9,56	m	9,24	9,56	m
12,53	7,06	w	11,76	7,52	vw-w	11,76	7,52	vw-w
14,38	6,15	w	12,48	7,09	m	12,46	7,10	m
14,64	6,05	vw	14,38	6,15	vw-w	14,38	6,15	vw
15,26	5,80	vw-w	14,64	6,05	vw-w	14,64	6,05	w
15,52	5,70	vw	15,26	5,80	w	15,26	5,80	w
16,46	5,38	vw	15,52	5,70	w-m	15,52	5,70	w-m
17,72	5,00	w	16,50	5,37	vw-w	16,58	5,34	w
22,56**	3,94	vw-w	17,72	5,00	w-m	17,72	5,00	w-m
22,89	3,88	vs	18,64	4,76	vw-w	18,64	4,76	w
23,06**	3,85	w-m	22,56**	3,94	w-m	22,56	3,94	w-m
23,40	3,80	m	22,75-23,2*	3,90-3,83	vs	23,06	3,85	vs
23,82	3,73	w-m	23,40	3,80	s	23,40	3,80	s
24,23	3,67	w-m	24,17	3,68	m	24,12	3,69	m
24,70	3,60	w-m	24,70	3,60	w-m	25,06	3,55	m
25,22	3,53	m	24,92-25,37*	3,57-3,51	m	26,16	3,40	vw-w
26,51	3,36	w-m	26,32	3,38	w	26,74	3,33	w-m
29,08	3,07	w-m	26,76	3,33	w-m	28,82	3,10	w-m
35,86	2,50	vw-w	28,71-29,27*	3,11-3,05	w-m	30,12	2,96	w
45,36	2,00	w	30,13	2,96	vw-w	35,86	2,50	vw-w
45,66-47,37*	1,98-1,91	vw-w	35,86	2,50	vw-w	45,32	2,00	w
			45,34	2,00	w	45,66-47,37*	1,98-1,91	vw-w
			45,66-47,37*	1,98-1,91	vw-w			

*pico compuesto que consiste en múltiples reflexiones que se solapan								
** típicamente un hombro								

5 En las Tablas B2 y B3, el término “elevado” se refiere a 60 a 95% en masa del componente especificado, el término “med” se refiere a 25 a 70% en masa del componente especificado, y el término “bajo” se refiere a 5 a 40% en masa del componente especificado. Algunos picos pueden ser hombros sobre picos más intensos, y algunos picos pueden ser un pico compuesto que consiste en múltiples reflexiones que se solapan.

Tras el tratamiento ácido, tal como la exposición a HNO₃ o H₂SiF₆, y sobre una base anhidra, la zeolita cristalina microporosa UZM-39 tiene un almacén tridimensional de al menos unidades tetraédricas de AlO₂ y SiO₂, y una composición empírica, en la forma tratada con ácido, expresada mediante una fórmula empírica de



10 en la que M1 es al menos un catión intercambiable seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metales alcalino-térreos, metales de tierras raras, ion amonio, ion hidrógeno, y combinaciones de los mismos, “a” es la relación en moles de M1 a (Al + E), y varía de 0,05 a 50, “N” es la valencia promedio ponderal de M1, y tiene un valor de +1 a +3, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro, y combinaciones de los mismos, x es la fracción en moles de E, y varía de 0 a 1,0, y’ es la relación en moles de Si a (Al + E), y varía desde más de 9 hasta sílice virtualmente pura, y z’’ es la relación en moles de O a (Al + E), y tiene un valor determinado mediante la ecuación:

$$z'' = (a \bullet N + 3 + 4 \bullet y')/2$$

20 De forma similar al material según se sintetiza, los materiales de UZM-39 modificados son térmicamente estables hasta una temperatura de al menos 600°C, y en otra realización, hasta al menos 800°C, y pueden tener un volumen de microporos, como porcentaje del volumen de poros total, de más de 60%.

25 Por sílice virtualmente pura se quiere decir que virtualmente todo el aluminio y/o los metales E se han eliminado del almacén. Es bien sabido que es virtualmente imposible eliminar todo el aluminio y/o el metal E. Numéricamente, una zeolita es sílice virtualmente pura cuando y’ tiene un valor de al menos 3.000, preferiblemente 10.000, y lo más preferible 20.000. De este modo, los intervalos para y’ son de 9 a 3.000; de más de 20 a 3.000; de 9 a 10.000; de más de 20 a 10.000; de 9 a 20.000; y de más de 20 a 20.000.

A la hora de especificar las proporciones del material de partida zeolítico o las propiedades de adsorción del producto zeolítico, y similares, aquí, se pretenderá el “estado anhidro” de la zeolita, excepto que se señale de otro modo. La expresión “estado anhidro” se emplea aquí para referirse a una zeolita sustancialmente desprovista de agua tanto físicamente adsorbida como químicamente adsorbida.

30 La zeolita UZM-39 cristalina de esta invención se puede usar para preparar mezclas de especies moleculares, eliminar contaminantes a través de intercambio iónico, y catalizar diversos procedimientos de conversión de hidrocarburos. La separación de especies moleculares se puede basar en el tamaño molecular (diámetro cinético) o en el grado de polaridad de la especie molecular. El procedimiento de separación puede comprender poner en contacto al menos dos componentes con el material zeolítico de UZM-39 para generar al menos un componente separado.

35 La zeolita UZM-39 de esta invención también se puede usar como un catalizador o soporte catalítico en diversos procedimientos de conversión de hidrocarburos. Los procedimientos de conversión de hidrocarburos son bien conocidos en la técnica, e incluyen craqueo, hidrocrqueo, alquilación de sustancias aromáticas o isoparafinas, isomerización de parafina, olefinas, o polialquilbencenos, tales como xileno, transalquilación de polialquilbencenos con benceno o monoalquilbenceno, dismutación de monoalquilbenceno, polimerización, reformado, hidrogenación, deshidrogenación, transalquilación, desalquilación, hidratación, deshidratación, hidrotratamiento, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrosulfuración, metanación, y procedimiento de desplazamiento de gas de síntesis. Las condiciones de reacción específicas y los tipos de alimentaciones que se pueden usar en estos procedimientos se exponen en los documentos US 4.310.440 y US 4.440.871, que se incorporan aquí como referencia. Los procedimientos preferidos de conversión de hidrocarburos son aquellos en los que el hidrógeno es un componente, tales como hidrotratamiento o hidrofinado, hidrogenación, hidrocrqueo, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrosulfuración, etcétera.

50 Las condiciones de hidrocrqueo incluyen típicamente una temperatura en el intervalo de 204°C a 649°C (400° a 1200°F) o 316°C a 510°C (600°F y 950°F). Las presiones de reacción están en el intervalo de la atmosférica hasta 24.132 kPa g (3.500 psig), o entre 1379 a 20.685 kPa g (200 a 3000 psig). Los tiempos de contacto corresponden habitualmente a velocidades espaciales horarias del líquido (LHSV) en el intervalo de 0,1 h⁻¹ a 15 h⁻¹,

preferiblemente entre 0,2 y 3 h⁻¹. Los caudales de circulación de hidrógeno están en el intervalo de 178 a 8.888 m³ std./m³ (1.000 a 50.000 pies cúbicos estándar (scf) por barril de carga), o 355 a 5.333 m³ std./m³ (2.000 a 30.000 scf por barril de carga). Las condiciones de hidrotreamiento adecuadas están generalmente dentro de los intervalos amplios de condiciones de hidrocrqueo expuestas anteriormente.

- 5 El efluente de la zona de reacción se elimina normalmente del lecho catalítico, se somete a condensación parcial y separación vapor-líquido, y después se fracciona para recuperar sus diversos componentes. El hidrógeno, y, si se desea, algunos o todos los materiales más pesados sin convertir, se reciclan al reactor. Como alternativa, se puede emplear un caudal de dos etapas, haciéndose pasar el material sin convertir a un segundo reactor. Los catalizadores de la presente invención se pueden usar en solamente una etapa de tal procedimiento, o se pueden usar en ambas etapas del reactor.

Los procedimientos de craqueo catalítico se llevan a cabo preferiblemente con la composición de UZM-39 usando materias primas tales como gasóleos, naftas pesadas, residuos de petróleo desasfaltados, etcétera, siendo el producto principal deseado la gasolina. Son adecuadas condiciones de temperatura de 454°C a 593°C (850°F a 1100°F), valores de LHSV de 0,5 a 10, y condiciones de presión de 0 a 344 kPa g (0 a 50 psig).

- 15 La alquilación de sustancias aromáticas implica habitualmente hacer reaccionar una sustancia aromática (C₂ a C₁₂), especialmente benceno, con una monoolefina, para producir una sustancia aromática sustituida con alquilo lineal. El procedimiento se lleva a cabo a una relación de sustancia aromática:olefina (por ejemplo, benceno:olefina) de entre 1:1 y 30:1, una LHSV de la olefina de 0,3 a 10 h⁻¹, una temperatura de 100° a 250°C, y presiones de 1379 kPa g a 6895 kPa g (200 a 1000 psig). En el documento US 4.870.222, que se incorpora como referencia, se pueden encontrar más detalles sobre el aparato.

La alquilación de isoparafinas con olefinas para producir alquilatos adecuados como componentes de combustibles para motores se lleva a cabo a temperaturas de -30° a 40°C, presión desde la atmosférica hasta 6.895 kPa (1.000 psig), y una velocidad espacial horaria ponderal (WHSV) de 0,1 a 120. En los documentos US 5.157.196 y US 5.157.197, que se incorporan como referencia, se pueden encontrar detalles sobre la alquilación de parafinas.

- 25 Los siguientes ejemplos se presentan como ilustración de esta invención, y no están destinados a ser limitaciones excesivas sobre el alcance generalmente amplio de la invención como se expone en las reivindicaciones anejas.

La estructura de la zeolita UZM-39 de esta invención se determinó mediante análisis de rayos X. Los patrones de rayos X presentados en los siguientes ejemplos se obtuvieron usando técnicas estándar de difracción de polvo de rayos X. La fuente de radiación fue un tubo de rayos X de alta intensidad, que funciona a 45 kV y 35 ma. El patrón de difracción a partir de la radiación de cobre K-alfa se obtuvo mediante técnicas apropiadas a base de ordenador. Muestras de polvo comprimidas planas se barrieron de forma continua a 2° hasta 56° (2θ). Las distancias interplanares (d) en unidades de Angstrom, se obtuvieron a partir de la posición de los picos de difracción expresada como θ, en el que θ es el ángulo de Bragg según se observa a partir de datos digitalizados. Las intensidades se determinaron a partir del área integrada de los picos de difracción tras restar el fondo, siendo "I_o" la intensidad de la línea o pico más fuerte, y siendo "I" la intensidad de cada uno de los otros picos.

Como entenderán los expertos en la técnica, la determinación del parámetro 2θ está sujeta a error tanto humano como mecánico, que juntos pueden imponer una incertidumbre de ±0,4° en cada valor de 2θ dado a conocer. Por supuesto, esta incertidumbre también se manifiesta en los valores dados a conocer de las distancias d, que se calculan a partir de los valores de 2θ. Esta imprecisión es general a lo largo de la técnica, y no es suficiente para descartar la diferenciación de los presentes materiales cristalinos entre sí y de las composiciones de la técnica anterior. En algunos de los patrones de rayos X dados a conocer, las intensidades relativas de las distancias d se indican mediante las anotaciones vs, s, m, y w, que representan, respectivamente, muy fuerte, fuerte, media, y débil. En términos de 100 x I/I_o, las designaciones anteriores se definen como: vw= <5; w = 6-15; m = 16-50; s = 51-80; y vs = 80-100

- 45 En ciertos casos, la pureza del producto sintetizado se puede evaluar con referencia a su patrón de difracción de rayos X del polvo. De este modo, por ejemplo, si se afirma que una muestra es pura, se pretende que solamente el patrón de rayos X de la muestra esté libre de líneas atribuibles a impurezas cristalinas, no que no haya materiales amorfos.

A fin de ilustrar de forma más completa la invención, se exponen los siguientes ejemplos. Se entenderá que los ejemplos son solamente a título ilustrativo, y no están destinados a ser una limitación excesiva sobre el alcance amplio de la invención como se expone en las reivindicaciones anejas.

Ejemplo 1

Una muestra de UZM-39 se prepara como sigue. Se disolvieron 6,02 g de NaOH (97%) en 125,49 g de agua. Se añadieron 0,62 g de Al(OH)₃ (29,32% en peso de Al) a la disolución de NaOH, para formar una primera disolución. De forma separada, se agitaron 0,24 g del material estratificado UZM-8 en 30,0 g de Ludox AS-40, para formar una segunda disolución. La segunda disolución se añadió a la primera disolución. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. De forma separada, se mezclaron 6,54 g de 1,4-dibromobutano (99% en peso) con 7,65 g de 1-metilpirrolidina (97% en

peso), para formar una tercera disolución. La tercera disolución se añadió a la mezcla enfriada de las disoluciones primera y segunda, para formar la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se transfirió a un autoclave agitado de 300 cc, y se digirió a 160°C durante 144 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló mediante filtración. El producto se identificó como UZM-39 mediante XRD, como se muestra en la FIG. 1. Los resultados analíticos muestran que este material tiene las siguientes relaciones molares: Si/Al de 12,64, Na/Al de 0,116, N/Al de 0,92, C/N de 7,23.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) reveló cristales de morfología entrecreciente de varillas cuadradas en brotes estelares, 250 a 700 nm a lo largo de una cara del cuadrado, con una relación de aspecto de 2:1 a 5:1. La micrografía se muestra en la FIG. 7. El producto se calcinó a 550°C durante 3 h en aire. El patrón de XRD del material calcinado se muestra en la FIG. 2.

Ejemplo 2 comparativo

Se siguió la preparación del Ejemplo 1, excepto que no se añadió el material estratificado UZM-8 a la segunda disolución. Tras 144 horas de agitación a 100 rpm a 160°C, el producto se aisló mediante filtración. El producto se identificó como analcima mediante XRD.

Ejemplo 3 comparativo

Se disolvieron 6,68 g de NaOH (97%) en 145,44 g de agua. Se añadieron 2,86 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (97%) a la disolución de hidróxido sódico. Se agitaron 13,33 g de Aerosil 200 en la mezcla. Se añadieron 13,1 g de H_2O . Se añadieron 7,26 g de 1,4-dibromobutano (99%) y 5,84 g de 1-metilpirrolidina (97%), y la mezcla se agitó vigorosamente durante un día. La mezcla se dividió en partes iguales y se cargó en ocho vasijas Parr de 45 cc, y se colocaron en un horno asador a 160°. La mezcla en una de las vasijas Parr produjo un material, a las 256 horas, identificado mediante XRD por tener la estructura TUN. Los resultados analíticos mostraron que este material tiene las siguientes relaciones molares, Si/Al de 15,51, Na/Al de 0,12, N/Al de 1,29, y C/N de 6,89. El análisis mediante SEM reveló una morfología de agrupamiento de varillas cortas, de 300-800 nm de longitud, y con una relación de aspecto de 1.

El producto generado mediante esta síntesis se calcinó en aire circulante a 600° durante 6 horas. Entonces se intercambiò iónicamente cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°, seguido de la calcinación a 500° en aire durante 2 horas, para convertir NH_4^+ en H^+ .

El análisis de la muestra calcinada, intercambiada iónicamente, mostró 39,2% en peso de Si, 2,34% en peso de Al, <0,005% en peso de Na, con una superficie específica de BET de 378 m^2/g , un volumen de poros de 0,220 cm^3/g , y un volumen de microporos de 0,190 cm^3/g .

El análisis de la forma H^+ de este material mediante el refinamiento de XRD de Rietveld mostró que el material consistió totalmente en el tipo de estructura de TUN. El análisis mediante TEM confirmó que no se produjo ningún crecimiento coherente de cristales IMF.

Ejemplo 4

Se disolvieron 6,40 g de NaOH (97%) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,16 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,32% en peso Al) a la disolución de hidróxido sódico, para crear una primera disolución. De forma separada, se agitaron 0,30 g del material estratificado (UZM-8) en 37,5 g de Ludox AS-40, para formar una segunda disolución. La segunda disolución se añadió a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. De forma separada, se mezclaron 8,18 g de 1,4-dibromobutano (99% en peso) con 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97% en peso), para formar una tercera disolución. La tercera disolución se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave agitado de 300 cc. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 144 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló mediante filtración. El producto se identificó como UZM-39 mediante XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tiene las siguientes relaciones molares, Si/Al de 12,07, Na/Al de 0,124, N/Al de 0,90, C/N de 6,85.

Ejemplo 5

Se disolvieron 7,19 g de NaOH (99%) en 90,1 g de agua. Se añadieron 1,56 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,32% en peso Al) a la disolución de hidróxido sódico, para crear una primera disolución. De forma separada, se agitaron 0,405 g del material estratificado (UZM-8) en 50,62 g de Ludox AS-40, para formar una segunda disolución. La segunda disolución se añadió a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. De forma separada, se mezclaron 11,04 g de 1,4-dibromobutano (99% en peso) con 12,90 g de 1-metilpirrolidina (97% en peso), para formar una tercera disolución. La tercera disolución se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente durante 5 minutos, y se transfirió a un autoclave agitado de 300 cc. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 144 horas con agitación a 100 rpm. 16,5 g del producto se aislaron mediante filtración. Se identificó mediante XRD que el

producto es UZM-39, con una impureza de MOR muy ligera. Los resultados analíticos mostraron que este material tiene las siguientes relaciones molares, Si/Al de 14,14, Na/Al de 0,16, N/Al de 1,02, C/N de 7,33

Ejemplo 6

- 5 Se disolvieron 37,62 g de NaOH (97% en peso) en 600 g de agua para formar una disolución de hidróxido sódico. Se añadieron 6,96 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,32% en masa de Al) a la disolución de hidróxido sódico, para crear una primera disolución. Separadamente, se agitaron 1,80 g del material estratificado (UZM-8) en 225 g de Ludox AS-40, para formar una segunda disolución. La segunda disolución se añadió a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 49,08 g de 1,4-dibromobutano (99% en peso) con 57,36 g de 1-metilpirrolidina (97% en peso) durante 1-5 minutos, para formar una tercera disolución. La tercera disolución se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 5 minutos, y se transfirió a un autoclave agitado de 2 litros. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 144 horas con agitación a 250 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 11,62, Na/Al de 0,12, N/Al de 0,88, C/N de 7,36.
- 10
- 15 El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600°C durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH_4^+ en H^+ . El análisis de la forma H^+ de este material mediante refinamiento de XRD de Rietveld produjo los resultados mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 7

- 20 Se disolvieron 505,68 g de NaOH (99% en peso) en 10542 g de agua. Se añadieron 52,08 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,3% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico, para crear una primera disolución. Separadamente, se agitaron 20,16 g del material estratificado (UZM-8) en 2,520 g de Ludox AS-40, para formar una segunda disolución. La segunda disolución se añadió a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 549,36 g de 1,4-dibromobutano (99% en peso) con 642,6 g de 1-metilpirrolidina (97% en peso) durante 3-5 minutos, para formar una tercera disolución. La tercera disolución se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente durante 5 minutos, y se bombeó a un autoclave de 18,93 litros (5 galones) agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 150 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó mediante XRD como UZM-39. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al=13,35, Na/Al=0,087, N/Al=0,96, C/N=7,12.
- 25
- 30

Ejemplo 8

Se siguió la preparación del Ejemplo 4, excepto que UZM-8 se sustituyó por 0,30 g de UZM-26. El producto se identificó mediante XRD como UZM-39. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al=12,88, Na/Al=0,25, N/Al=0,88, C/N=7,31.

Ejemplo 9

- Se disolvieron 6,27 g de NaOH, (99%), en 111,88 g de agua para formar una disolución de hidróxido sódico. Se añadieron 1,16 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,32% en masa de Al) a la disolución de hidróxido sódico, para crear una primera disolución. Se añadieron 37,5 g de Ludox AS-40 y, después, 0,22 g del material estratificado UZM-5 a la primera disolución. La primera disolución se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 8,18 g de 1,4-dibromobutano (99%) con 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97%) durante 1-5 minutos, para formar una segunda disolución. La segunda disolución se añadió a la primera disolución enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente durante 5 minutos, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 144 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó mediante XRD como UZM-39, con muy pocos contaminantes de EUO o NES.
- 40
- 45

Ejemplo 10 comparativo

Este ejemplo es idéntico al ejemplo 4, excepto que UZM-8 se sustituyó por 0,30 g de UZM-39. El producto se identificó como una composición que comprende MTW, UZM-39, ANA y MOR.

Ejemplo 11

- 50 Se disolvieron 6,27 g de NaOH (97% en peso) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,16 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,32% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico, para crear una primera disolución. Separadamente, se agitaron 0,30 g del material estratificado (UZM-8) en 37,5 g de Ludox AS-40, para formar una segunda disolución. La segunda disolución se añadió a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 12,27 g de 1,4-dibromobutano (99% en peso) con 14,34 g de 1-metilpirrolidina (97% en peso), para formar una tercera disolución. La tercera disolución se añadió a la mezcla
- 55

enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 144 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó mediante XRD como UZM-39, con una impureza ESV. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al=13,17, Na/Al=0,126, N/Al=1,03, C/N=7,22.

Ejemplo 12

Se siguió la preparación del Ejemplo 4, excepto que se sustituyeron 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97% en peso) por 8,05 g de dimetiletilamina (97% en peso). El producto se identificó como una composición que comprende mordenita y UZM-39.

Ejemplo 13

Se disolvieron 6,27 g de NaOH (99% en peso) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,16 g de Al(OH)₃ (29,32% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico, para crear una primera disolución. Se añadieron 0,30 g del material estratificado UZM-8 y 37,5 g de Ludox AS-40 a la primera disolución. La primera disolución se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La primera disolución se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 4,02 g de dimetiletilamina (97% en peso) con 4,78 g de 1-metilpirrolidina (97% en peso) durante 1-2 minutos, para formar una disolución de amina. Se añadieron 8,18 g de 1,4-dibromobutano (99% en peso) a la disolución de amina, y luego se mezcló durante 1-2 minutos, para formar una segunda disolución. La segunda disolución se añadió a la primera disolución enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente durante 5 minutos, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 192 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó mediante XRD como UZM-39. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al=12,42, Na/Al=0,175, N/Al=0,91, C/N=6,92.

El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600° durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH₄⁺ en H⁺. El análisis de las muestras calcinadas e intercambiadas iónicamente mostró 38,7% de Si, 2,97% de Al, 0,0089% de Na, con superficie específica de BET de 375 m²/g, un volumen de poros de 0,238 cm³/g, y un volumen de microporos de 0,184 cm³/g. El análisis de la forma H⁺ de este material mediante refinamiento de XRD de Rietveld produjo los resultados mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 14

Se disolvieron 6,21 g de NaOH, (99%), en 111,88 g de agua, para crear una disolución de hidróxido sódico. Se añadieron 1,16 g de Al(OH)₃ (29,32% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico, para crear una primera disolución. Se añadieron 0,30 g del material estratificado (UZM-8) y 37,5 g de Ludox AS-40 a la primera disolución. La primera disolución se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La primera disolución se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 8,18 g de 1,4-dibromobutano (99% en peso) con 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97% en peso) durante 1-5 minutos, para formar una segunda disolución. La segunda disolución se añadió a la primera disolución enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente durante 5 minutos, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 170°C durante 96 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 12,76, Na/Al de 0,116, N/Al de 0,94, C/N de 6,98.

Ejemplo 15

Se disolvieron 6,21 g de NaOH, (99%), en 111,88 g de agua, para crear una disolución de hidróxido sódico. Se añadieron 1,16 g de Al(OH)₃ (29,32% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico, para crear una primera disolución. Se añadieron 0,30 g del material estratificado (UZM-8) y 37,5 g de Ludox AS-40 a la primera disolución. La primera disolución se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La primera disolución se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 8,18 g de 1,4-dibromobutano (99% en peso) con 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97% en peso) durante 1-5 minutos, para formar una segunda disolución. La segunda disolución se añadió a la primera disolución enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente durante 5 minutos, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 175°C durante 44 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 12,97, Na/Al de 0,20, N/Al de 0,95, C/N de 6,98.

Ejemplo 16

Se disolvieron 5,96 g de NaOH (97%) y 0,25 g de KOH (86%) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,22 g de Al(OH)₃ (27,9% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico. Se añadieron 37,5 g de Ludox AS-40 y, después, 0,30 g del material estratificado UZM-8 a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 8,18 g de 1,4-dibromobutano (99% en peso) con 9,56 g de 1-

metilpirrolidina, (97% en peso), para formar una tercera mezcla. La tercera mezcla se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 144 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. El patrón de difracción de rayos X se muestra en la FIG. 3. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 11,69, Na/Al de 0,137, K/Al de 0,024, N/Al de 0,848, C/N de 7,16.

El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600° durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH_4^+ en H^+ . El análisis de las muestras calcinadas y con intercambio de iones mostró 39,4% de Si, 3,23% de Al, 0,011% de Na, 0,005% de K, con una superficie específica de BET de 362 m²/g, un volumen de poros de 0,231 cm³/g, y un volumen de microporos de 0,176 cm³/g. El patrón de difracción de rayos X se muestra en la FIG. 4.

Ejemplo 17

Se disolvieron 5,96 g de NaOH (99%) y 0,50 g de KOH (86%) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,16 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,32% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico. Se añadieron 37,5 g de Ludox AS-40 y, después, 0,30 g del material estratificado UZM-8 a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 4,09 g de 1,4-dibromobutano (99%) con 11,15 g de 1-metilpirrolidina (97%), para formar una tercera mezcla. La tercera mezcla se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 144 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 11,98, Na/Al de 0,114, K/Al de 0,0375, N/Al de 0,84, C/N de 7,50.

El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600°C durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH_4^+ en H^+ . El análisis de las muestras calcinadas y con intercambio de iones mostró 37,7% de Si, 3,01% de Al, 0,012% de Na, 0,006% de K. El análisis de la forma H^+ de este material mediante refinamiento de XRD de Rietveld produjo los resultados mostrados en la Tabla 1. El análisis mediante TEM mostró que UZM-39 es una estructura compuesta que crece coherentemente de zeotipos TUN e IMF, y los resultados de tal análisis se muestran en las Figuras 10 y 11.

Ejemplo 18

Se disolvieron 5,64 g de NaOH (97%) y 1,00 g de KOH (86%) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,22 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (27,9% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico. Se añadieron 37,5 g de Ludox AS-40 y, después, 0,30 g del material estratificado UZM-8 a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 8,18 g de 1,4-dibromobutano (99%) con 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97%), para formar una tercera mezcla. La tercera mezcla se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 144 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 11,29, Na/Al de 0,078, K/Al de 0,053, N/Al de 0,88, C/N de 6,92. En la FIG. 8 se muestra la imagen de SEM del producto.

El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600° durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH_4^+ en H^+ . El análisis de las muestras calcinadas y con intercambio de iones mostró 42,6% de Si, 3,65% de Al, 0,0018% de Na, 0,02% de K, con una superficie específica de BET de 351 m²/g, un volumen de poros de 0,218 cm³/g, y un volumen de microporos de 0,170 cm³/g. El análisis de la forma H^+ de este material mediante refinamiento de XRD de Rietveld produjo los resultados mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 19

Se disolvieron 5,02 g de NaOH (97%) y 2,00 g de KOH (86%) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,22 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (27,9% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico. Se añadieron 37,5 g de Ludox AS-40 y, después, 0,30 g de material estratificado UZM-8 a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 8,18 g de 1,4-dibromobutano (99%) con 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97%), para formar una tercera mezcla. La tercera mezcla se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 136 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD, con una cantidad posiblemente reducida de contaminante de NES. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 10,99, Na/Al de 0,088, K/Al de 0,11, N/Al de 0,84, C/N de 7,36.

Ejemplo 20

Se disolvieron 5,96 g de NaOH (99%) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,22 g Al(OH)₃ (27,9% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico. Después, se añadieron 0,24 g de Mg(OH)₂ (95%), 37,5 g de Ludox AS-40 y 0,30 g del material estratificado UZM-8, en el orden indicado, a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 8,18 g de 1,4-dibromobutano (99%) con 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97%) y se añadieron a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 144 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 12,12, Na/Al de 0,148, Mg/Al de 0,38 N/Al de 0,91, C/N de 6,96.

El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600° durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH₄⁺ en H⁺. El análisis de las muestras calcinadas y con intercambio de iones mostró 39,6% de Si, 2,99% de Al, 83 ppm Na, 0,14% Mg, con una superficie específica de BET de 351 m²/g, un volumen de poros de 0,218 cm³/g, y un volumen de microporos de 0,170 cm³/g.

Ejemplo 21

Se disolvieron 5,96 g de NaOH (99%) y 0,51 g de La(OH)₃ (99,9%) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,16 g de Al(OH)₃, (29,32% en peso de Al), a la disolución de hidróxido sódico. Se añadieron 37,5 g de Ludox AS-40 y, después, 0,30 g del material estratificado UZM-8 a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 8,18 g de 1,4-dibromobutano (99%) con 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97%), y se añadieron a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 168 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 12,22, Na/Al de 0,20, La/Al de 0,18, N/Al de 0,89, C/N de 7,13.

El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600° durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH₄⁺ en H⁺. El análisis de las muestras calcinadas y con intercambio de iones mostró 39,1% de Si, 3,06% de Al, 60 ppm de Na, 0,25% de La, con una superficie específica de BET de 335 m²/g, un volumen de poros de 0,226 cm³/g, y un volumen de microporos de 0,163 cm³/g.

Ejemplo 22

Se disolvieron 3,14 g de NaOH (97%) en 106,41 g de agua. Se añadieron 1,16 g de Al(OH)₃, (29,32% en peso de Al), a la disolución de hidróxido sódico. Se añadieron 37,5 g de Ludox AS-40 y, después, 0,30 g del material estratificado UZM-8 a la primera disolución. A continuación, se añadieron 26,7 g de disolución de silicato de Na (13,2% en peso de Si; 6,76% en peso de Na) a la disolución anterior, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 8,18 g de 1,4-dibromobutano (99%) con 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97%), para formar una tercera mezcla. La tercera mezcla se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 224 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 11,75, Na/Al de 0,11, N/Al de 0,90, C/N de 6,99.

El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600° durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones tres veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH₄⁺ en H⁺. El análisis de las muestras calcinadas y con intercambio de iones mostró 38,8% de Si, 3,05% de Al, 0,011% de Na, con una superficie específica de BET de 364 m²/g, un volumen de poros de 0,273 cm³/g, y un volumen de microporos de 0,174 cm³/g. El análisis de la forma H⁺ de este material mediante refinamiento de Rietveld de XRD produjo los resultados mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 23

Se disolvieron 5,33 g de NaOH (99%) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,16 g de Al(OH)₃ (29,32% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico. Separadamente, se agitaron 0,30 g de zeolita Beta en 37,5 g de Ludox AS-40, para producir una segunda mezcla. Esta segunda mezcla se añadió a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 8,89 g de 1,5-dibromopentano (97%) con 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97%), para formar una tercera mezcla. La tercera mezcla se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 256 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 13,24, Na/Al de 0,13, N/Al de 0,91, C/N de 7,21.

El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600° durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones tres veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH_4^+ en H^+ . El análisis de la forma H^+ de este material mediante refinamiento de XRD de Rietveld produjo los resultados mostrados en la Tabla 1.

5 Ejemplo 24 comparativo

Se añadieron 10,8 g de Aerosil 200, con agitación, a una disolución de 12,24 g de dibromuro de 1,5-bis(N-metilpirrolidinio)pentano en 114 g de H_2O . Se formó un gel muy espeso. Separadamente, se formó una disolución a partir de 60 g de H_2O , 3,69 g de NaOH (99%), 0,95 g de aluminato de sodio (26,1% de Al, mediante análisis) y 1,86 g de NaBr (99%). Esta segunda disolución se añadió a la mezcla anterior, que se hizo ligeramente más líquida. La mezcla final se dividió en partes iguales en 7 vasijas Parr de 45 cc. Una vasija, que se digirió durante 12 días a 170°C en un horno asador a 15 rpm, produjo un producto cuya estructura se determinó por XRD como IMF. El producto se aisló por filtración. El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600° durante 6 horas. Se llevó a cabo el intercambio de iones cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH_4^+ en H^+ . El análisis de la forma H^+ de este material mediante refinamiento de XRD de Rietveld mostró que el material consistía enteramente en el tipo de estructura IMF. El análisis mediante TEM confirmó que no se había producido crecimiento coherente de cristales TUN.

Ejemplo 25

Se disolvieron 31,98 g de NaOH (99%) en 671,3 g de agua. Se añadieron 6,96 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (29,32% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico. Separadamente, se agitaron 1,80 g del material estratificado UZM-8 en 225,0 g de Ludox AS-40, para producir una segunda mezcla. Esta segunda mezcla se añadió a la primera disolución, y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 53,34 g de 1,5-dibromopentano (97%) con 57,36 g de 1-metilpirrolidina (97%), para formar una tercera mezcla. La tercera mezcla se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave agitado de 2 l. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 256 horas con agitación a 250 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 12,30, Na/Al de 0,13, N/Al de 0,92, C/N de 7,51.

El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600°C durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones tres veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH_4^+ en H^+ . El análisis de las muestras calcinadas y con intercambio de iones mostró 39,0% de Si, 2,93% de Al, 0,008% de Na. El análisis de la forma H^+ de este material mediante refinamiento de XRD de Rietveld produjo los resultados mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 26

Se disolvieron 5,76 g de NaOH (97%) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,22 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (27,9% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico. Cuando se obtuvo una disolución, se añadieron 37,5 g de Ludox AS-40. A continuación, se añadieron 0,30 g del material estratificado UZM-8. La mezcla se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 0,89 g de 1,5-dibromopentano (97%) con 7,36 g de 1,4-dibromobutano (99%), y luego se añadieron 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97%), para formar una segunda mezcla. La segunda mezcla se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 176 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 12,15, Na/Al de 0,15, N/Al de 0,90, C/Al de 7,59.

El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600° durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH_4^+ en H^+ . El análisis de las muestras calcinadas y con intercambio de iones mostró 38,6% de Si, 2,85% de Al, <0,01% de Na. El análisis de la forma H^+ de este material mediante refinamiento de XRD de Rietveld produjo los resultados mostrados en la Tabla 1.

50 Ejemplo 27

Se disolvieron 5,76 g de NaOH (97%) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,22 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (27,9% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico. Cuando se obtuvo una disolución, se añadieron 37,5 g de Ludox AS-40. A continuación, se añadieron 0,30 g del material estratificado UZM-8, y la mezcla se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 1,78 g de 1,5-dibromopentano (97%) con 6,54 g de 1,4-dibromobutano (99%), y se añadieron 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97%), para formar una segunda mezcla. La segunda mezcla se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 176 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se

identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 12,24, Na/Al de 0,107, N/Al de 0,93, C/N de 6,91.

5 El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600° durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH₄⁺ en H⁺. El análisis de las muestras calcinadas y con intercambio de iones mostró 38,7% de Si, 2,98% de Al, 158 ppm de Na, con una superficie específica de BET de 333 m²/g, un volumen de poros de 0,201 cm³/g, y un volumen de microporos de 0,164 cm³/g. El análisis de la forma H⁺ de este material mediante refinamiento de XRD de Rietveld produjo los resultados mostrados en la Tabla 1

Ejemplo 28

10 Se disolvieron 5,76 g de NaOH (97%) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,22 g de Al(OH)₃ (27,9% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico. Cuando se obtuvo una disolución, se añadieron 37,5 g de Ludox AS-40. A continuación, se añadieron 0,30 g del material estratificado UZM-8, y la mezcla se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 2,67 g de 1,5-dibromopentano (97%) con 5,73 g de 1,4-dibromobutano (99%), y se añadieron 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97%), para formar una segunda 15 mezcla. La segunda mezcla se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 176 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD; el patrón se muestra en la FIG. 5. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 12,15, Na/Al de 0,108, N/Al de 0,86, C/N de 7,68.

20 El producto generado por esta síntesis se calcinó con flujo de aire a 600° durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH₄⁺ en H⁺. El análisis de las muestras calcinadas y con intercambio de iones mostró 38,7% de Si, 2,98% de Al, 79 ppm de Na. El patrón de difracción de rayos X se muestra en la FIG. 6. El análisis de la forma H⁺ de este material mediante refinamiento de XRD de Rietveld produjo los resultados 25 mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 29

Se disolvieron 5,80 g de NaOH (97%) en 111,88 g de agua. Se añadieron 1,16 g de Al(OH)₃ (29,32% en peso de Al) a la disolución de hidróxido sódico. Cuando se obtuvo una disolución, se añadieron 37,5 g de Ludox AS-40. A 30 continuación, se añadieron 0,30 g del material estratificado UZM-8, y la mezcla se agitó vigorosamente durante 1-2 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C-4°C. Separadamente, se mezclaron 4,45 g de 1,5-dibromopentano (97%) con 4,09 g de 1,4-dibromobutano (99%), luego se añadieron 9,56 g de 1-metilpirrolidina (97%), para formar una segunda mezcla. La segunda mezcla se añadió a la mezcla enfriada, para crear la mezcla de reacción final. La mezcla de 35 reacción final se agitó vigorosamente, y se transfirió a un autoclave de 300 cc agitado. La mezcla de reacción final se digirió a 160°C durante 224 horas con agitación a 100 rpm. El producto se aisló por filtración. El producto se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 11,75, Na/Al de 0,13, N/Al de 0,86, C/N de 7,59.

El producto generado por esta síntesis se calcinó con aire circulante a 600° durante 6 horas. Entonces se intercambiaron iones cuatro veces con disolución 1 M de nitrato de amonio a 75°C, seguido de la calcinación a 500°C en aire durante 2 horas, para convertir NH₄⁺ en H⁺. El análisis de las muestras calcinadas y con intercambio 40 de iones mostró 40,1% de Si, 3,32% de Al, 90 ppm de Na, con una superficie específica de BET de 305 m²/g, un volumen de poros de 0,224 cm³/g, y un volumen de microporos de 0,146 cm³/g. El análisis de la forma H⁺ de este material mediante refinamiento de XRD de Rietveld produjo los resultados mostrados en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo nº	% de TUN	% de IMF
3	100	0
6	95	5
13	83	17
17	46	54
18	36,5	63,5
23	24	76
24	0	100

Ejemplo nº	% de TUN	% de IMF
25	19	81
26	58	42
27	30	70
28	13	87
29	8	92

Ejemplo 30

5 A fin de determinar las cantidades de estructura TUN o IMF capaces de ser detectadas en un material UZM-39 de estructura compuesta que crece coherentemente, se llevó a cabo un estudio del límite de detección. Se creó electrónicamente una serie de patrones de difracción simulados a partir de los patrones de difracción observados de las formas H^+ de los productos de los Ejemplos 3 y 24, usando el software de análisis JADE XRD (disponible de Materials Data Incorporated). Los niveles de la mezcla oscilaron desde 1% hasta 99% de TUN, y se crearon aumentando la escala del constituyente de menor porcentaje hasta el nivel requerido, sumando los patrones y guardando el patrón compuesto.

10 El análisis de Rietveld pudo cuantificar el nivel de IMF en la estructura compuesta que crece coherentemente de UZM-39 al nivel de 10% o mayor. Sin embargo, visualmente se pueden determinar porcentajes pequeños de IMF en muestras (Figura 12) que consisten principalmente en TUN al nivel de 5% o mayor, a partir de la intensidad del pico a la distancia d de 9,46 Å, en tanto que, a mayores niveles, se pueden seguir otros picos, tal como el incremento en el pico a la distancia d de 11,4 Å, entre otros. En la Figura 12, el espectro 1 es 1% de IMF, 99% de TUN; el espectro 2 es 3% de IMF, 97% de TUN; el espectro 3 es - 5% de IMF, 95% de TUN; y el espectro 4 es - 10% de IMF, 90% de TUN.

20 El análisis de Rietveld pudo cuantificar el nivel de TUN en la estructura compuesta que crece coherentemente de UZM-39 al nivel de 10% o más; no obstante, la Figura 13 muestra que, visualmente, se pueden apreciar porcentajes pequeños de TUN en muestras que consisten principalmente en IMF al nivel de 5% o más a partir de la intensidad del pico a la distancia d 12,25 Å, en tanto que, a mayores niveles, se pueden seguir otros picos, tales como el incremento en el pico a la distancia d de 9,63 Å, entre otros. En la Figura 13, el espectro 1 es - 1% de TUN, 99% de IMF; el espectro 2 es - 3% de TUN, 97% de IMF; el espectro 3 es - 5% de TUN, 95% de IMF; y el espectro 4 es - 10% de TUN, 90% de IMF.

Ejemplo 31

25 Se disolvieron 44,9 g de NaOH (97%) en 1122,3 g de agua. A esta disolución se añadieron 10,8 g de aluminato de sodio líquido (22,9% de Al_2O_3 , 20,2% de Na_2O), seguido de 105,9 g de Ultrasil VN3 (90% de SiO_2 , disponible de Evonik) para formar una primera mezcla. Separadamente, se combinaron 53,5 g de 1,4-dibromobutano (99%) con 62,6 g de 1-metilpirrolidina (97%), para formar una segunda mezcla. La segunda mezcla se añadió a la primera mezcla, para crear la mezcla de reacción final. Finalmente, se añadió 1 g del material estratificado UZM-8, y la mezcla se agitó vigorosamente durante 1-2 horas antes de transferirla a un autoclave agitado de 2 l. La mezcla de reacción final se dirigió a 160°C durante 7 días con agitación a 200 rpm. El producto se aisló por filtración, y se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 12,40, Na/Al de 0,21, N/Al de 1,10, C/N de 7,06.

Ejemplo 32

35 Se combinaron NaOH, $Al(OH)_3$, $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Ludox AS-40, 1,4-dibromobutano, 1-metilpirrolidina, agua y material estratificado UZM-8, para formar una mezcla de composición 0,5 Al_2O_3 : 0,5 Ga_2O_3 : 65,4 SiO_2 : 24,6 Na_2O : 9,9 C_4Br_2 : 29,4 1-MP : 2636 H_2O , y se agitó vigorosamente durante 1-2 horas antes de transferirla a un autoclave agitado de 2 l. La mezcla de reacción final se dirigió a 160°C durante 150 horas, con agitación a 250 rpm. El producto se aisló por filtración, y se identificó como UZM-39 por XRD. Los resultados analíticos mostraron que este material tenía las siguientes relaciones molares: Si/Al de 21,61, Si/Ga de 31,35, Si/(Al+Ga) de 12,79, Na/(Al+Ga) de 0,10, N/(Al+Ga) de 0,91, C/N de 7,39.

Ejemplo 33

45 Una UZM-39, que contiene una cantidad elevada de TUN y una cantidad baja de IMF en la forma H^+ , se cargó en un vaporizador vertical. La UZM-39 se expuso a 100% de vapor a 725°C durante 12 horas o 24 horas. La UZM-39 de partida tuvo una superficie específica de BET de 385 m^2/g , un volumen de poros de 0,248 cm^3/g , y un volumen de microporos de 0,180 cm^3/g . Tras 12 horas de tratamiento con vapor, la UZM-39 todavía se identificó como UZM-39

5 mediante XRD, aunque la intensidad de los primeros 5 picos había aumentado a fuerte, fuerte, muy fuerte, fuerte, y media, respectivamente. Todos los otros picos estaban en posiciones e intensidades descritas en la Tabla B. El material tuvo una superficie específica de BET de 331 m²/g, un volumen de poros de 0,243 cm³/g, y un volumen de microporos de 0,151 cm³/g. Tras 24 horas de tratamiento con vapor, la UZM-39 todavía se identificó como UZM-39 mediante XRD, aunque la intensidad de los primeros 5 picos había aumentado a media-fuerte, fuerte, fuerte, media-fuerte, y media, respectivamente. Todos los otros picos estaban en posiciones e intensidades descritas en la Tabla B. El material tuvo una superficie específica de BET de 327 m²/g, un volumen de poros de 0,241 cm³/g, y un volumen de microporos de 0,150 cm³/g.

Ejemplo 34

10 Una UZM-39, que contiene una cantidad elevada de TUN y una cantidad baja de IMF en la forma H+, se colocó en un matraz de fondo redondo que contiene HNO₃ 6N, y se equipó con un condensador y un agitador. La mezcla que contiene UZM-39 y HNO₃ se hizo hervir a reflujo durante 8 o 16 h. El material resultante se filtró, se lavó, y se secó. El análisis de XRD mostró que el material es UZM-39, consistente con la Tabla B.

Ejemplo 35

15 El producto generado por la síntesis descrita en el Ejemplo 1 se unió con SiO₂ en una relación en peso de 75:25 al combinar 6,71 g de Ludox AS-40, 8,31 g de UZM-39 y 10,79 g de agua. Esta mezcla se evaporó entonces mientras se agitaba, para formar la UZM-39/SiO₂ unida. El material unido se calcinó entonces usando una pendiente de 2°C/minuto hasta 550°C, manteniendo la temperatura durante 3 horas, y enfriando entonces hasta la temperatura ambiente. Se aisló la fracción de malla 20 a 60, y se usó entonces como el material compuesto catalítico en una reacción química para formar etilbenceno y xilenos.

20 Se alimentaron benceno y propano en una relación en moles de 2:1 a un reactor a 2,83 MPa (410 psig) junto con una corriente de hidrógeno, de manera que la relación en moles de hidrógeno a hidrocarburos fue 3,5. Entonces se fijaron múltiples condiciones, comenzando con 425°C y 1,8 LHSV (Tabla 2, Columna 1), y continuando hasta 485°C y 1,8 LSVH (Tabla 2, Columna 2); continuando nuevamente hasta 535°C y 1,8 LHSV (Tabla 2, Columna 3); continuando nuevamente hasta 535°C y 3 LHSV (Tabla 2, Columna 4); y continuando finalmente hasta 575°C y 3 LHSV (Tabla 2, Columna 5). La Tabla 2 muestra el porcentaje de conversión del benceno y del propano en otros compuestos.

TABLA 2

Porcentaje de conversión	Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna 4	Columna 5
Benceno	7,43	16,15	26,19	22,90	26,79
Propano	57,58	61,58	81,35	68,79	86,50

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto que crece coherentemente (UZM-39) de los zeotipos TUN y IMF, que tiene una estructura tridimensional de al menos unidades tetrahédricas de AlO_2 y SiO_2 , y una composición empírica sobre la base sintetizada y anhídra expresada por la fórmula empírica:



en la que "n" es la relación en moles de Na a (Al + E), y tiene un valor de 0,05 a 0,5, M representa al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cinc, Grupo 1 (IUPAC 1), Grupo 2 (IUPAC 2), Grupo 3 (IUPAC 3), y la serie lantánida de la Tabla Periódica, y cualquier combinación de los mismos, "m" es la relación en moles de M a (Al + E), y tiene un valor de 0 a 0,5, "k" es la carga promedio del metal o metales M, T es el agente o agentes directores de la estructura orgánicos derivados de los agentes reaccionantes R y Q, en los que R es un alcano sustituido con A,Ω-dihalógeno que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y Q es al menos una monoamina neutra que tiene 6 o menos átomos de carbono, "t" es la relación en moles de N del agente o agentes directores de la estructura orgánicos a (Al + E), y tiene un valor de 0,5 a 1,5, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro, y sus combinaciones, "x" es la relación en moles de E, y tiene un valor de 0 a 1,0, "y" es la relación en moles de Si a (Al + E), y varía desde mayor que 9 hasta 25, y "z" es la relación en moles de O a (Al + E), y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (n + k \cdot m + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

20 y se caracteriza por que tiene regiones TUN y regiones IMF que están alineadas coherentemente de manera que el eje de la zona $[010]_{\text{TUN}}$ y el eje de la zona $[001]_{\text{IMF}}$ están paralelos entre sí, y hay continuidad de planos cristalinos de tipo $(002)_{\text{TUN}}$ y $(060)_{\text{IMF}}$, en el que la indexación se refiere a células unidad monoclinicas $C_{2/m}$ y ortorrómbicas C_{mcm} para TUN e IMF respectivamente.

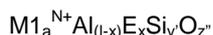
2. El material compuesto que crece coherentemente de los zeotipos TUN y IMF de la reivindicación 1, caracterizado además por tener el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las distancias d e intensidades expuestas en la Tabla A1:

25 TABLA A1

2θ	d (Å)	I/Io %
7,17-7,21	12,25-12,31	vw-m
7,5-8,1*	11,78-10,91	w-m
8,88	9,95	m
9,17	9,63	w-m
12,47-12,62	7,09-7,00	w-m
17,7	5,01	vw-m
22,8-23,2	3,90-3,83	vs
23,39-23,49	3,80-3,78	m-s
25,01-25,31	3,56-3,52	m
28,74-29,25	3,10-3,05	w-m
45,08-45,29	2,01-2,00	w
*pico compuesto que consiste en múltiples reflexiones que se solapan		

3. El material compuesto que crece coherentemente de los zeotipos TUN y IMF de la reivindicación 1, en el que la zeolita es térmicamente estable hasta una temperatura de más de 600°C.

30 4. Un material compuesto que crece coherentemente (UZM-39) de los zeotipos TUN y IMF en la forma hidrogenada y expresada, en base anhídra, mediante una fórmula empírica de



5 y en la que M1 es al menos un catión intercambiable seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metales alcalino-térreos, metales de tierras raras, ion amonio, ion hidrógeno, y combinaciones de los mismos, "a" es la relación en moles de M1 a (Al + E), y varía de 0,05 a 50, "N" es la valencia promedio ponderal de M1, y tiene un valor de +1 a +3, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste en galio, hierro, boro, y combinaciones de los mismos, x es la fracción en moles de E, y varía de 0 a 1,0, y' es la relación en moles de Si a (Al + E), y varía desde más de 9 hasta sílice virtualmente pura, y z" es la relación en moles de O a (Al + E), y tiene un valor determinado mediante la ecuación:

$$z'' = (a \bullet N + 3 + 4 \bullet y')/2$$

10 y se caracteriza por que tiene regiones TUN y regiones IMF que están alineadas coherentemente de manera que el eje de la zona [010]_{TUN} y el eje de la zona [001]_{IMF} están paralelos entre sí, y hay continuidad de planos cristalinos de tipo (002)_{TUN} y (060)_{IMF}, en el que la indexación se refiere a células unidad monoclinicas C_{2/m} y ortorrómbicas C_{mcm} para TUN e IMF respectivamente.

15 5. El material compuesto que crece coherentemente de los zeotipos TUN y IMF de la reivindicación 4, caracterizado además por tener el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las distancias d e intensidades expuestas en la Tabla B1:

TABLA B1

2θ	d (Å)	I/Io %
7,11-7,16	12,42-12,25	vw-m
7,5-8,1*	11,78-10,91	m-s
8,84	10,00	m-s
9,06-9,08	9,75-9,73	w-m
9,24	9,56	vw-m
12,46-12,53	7,10-7,06	w-m
22,56	3,94	vw-m
22,75-23,2	3,90-3,83	vs
23,40	3,80	m-s
24,12-24,23	3,69-3,67	w-m
24,92-25,37	3,57-3,51	m
28,71-29,27	3,11-3,05	w-m
45,32-45,36	2,00	w
*pico compuesto que consiste en múltiples reflexiones que se solapan		

20 6. Un procedimiento para preparar un material compuesto que crece coherentemente de los zeotipos TUN y IMF según la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento formar una mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de Na, R, Q, Al, Si, semillas de un material estratificado L, en el que L no es el mismo zeotipo que el material compuesto que crece coherentemente, opcionalmente E, y opcionalmente M, y calentar la mezcla de reacción a una temperatura de 140°C a 180°C, durante un periodo de tiempo de 1 día a 28 días, teniendo la mezcla de reacción una composición, expresada en términos de relaciones molares de los óxidos, de: a-b Na₂O : bM_{n/2}O: cR: dQ : 1-eAl₂O₃: eE₂O₃: fSiO₂: gH₂O, en los que "a" tiene un valor de 10 a 30, "b" tiene un valor de 0 a 30, "c" tiene un valor de 1 a 10, "d" tiene un valor de 2 a 30, "e" tiene un valor de 0 a 1,0, "f" tiene un valor de 30 a 100, "g" tiene un valor de 100 a 4000, y además comprendiendo la mezcla de reacción de 1 a 10% en peso de una zeolita L de siembra, basado en la cantidad de SiO₂ en la mezcla de reacción, en el que L es UZM-4M, UZM-5, UZM-8, UZM-8HS, UZM-26, UZM-27, BPH, un material FAU/EMT, *BEA, MCM-22P, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30, ERB-1, EMM-10P, EMM-10, SSZ-25, SSZ-70, PREFER (pre-ferrierita), o NU-6.

30 7. El procedimiento de la reivindicación 6, que comprende además modificar el material compuesto que crece coherentemente usando una técnica seleccionada del grupo que consiste en calcinación, intercambio de iones, tratamiento con vapor, tratamiento con ácidos, extracción con ácidos, y combinaciones de los mismos.

- 5 8. Un procedimiento que comprende poner en contacto al menos un primer componente con un material compuesto que crece coherentemente de zeotipos TUN y IMF en condiciones de conversión o separación para producir un producto convertido o separado, seleccionándose el material compuesto catalítico del grupo que consiste en un material compuesto según la reivindicación 1, un material compuesto según la reivindicación 4, y combinaciones de los mismos.
- 10 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el procedimiento se selecciona del grupo que consiste en craqueo, hidro craqueo, alquilación de sustancias aromáticas o isoparafinas, isomerización de parafina, olefinas, o polialquilbencenos, tales como xileno, transalquilación de polialquilbencenos con benceno o monoalquilbenceno, dismutación de monoalquilbenceno, polimerización, reformado, hidrogenación, deshidrogenación, transalquilación, desalquilación, hidratación, deshidratación, hidrotratamiento, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrosulfuración, metanación, procedimiento de desplazamiento de gas de síntesis, y combinaciones de los mismos.
- 15 10. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el procedimiento es un procedimiento de separación que comprende poner en contacto al menos dos componentes con un material, para generar al menos un componente separado.

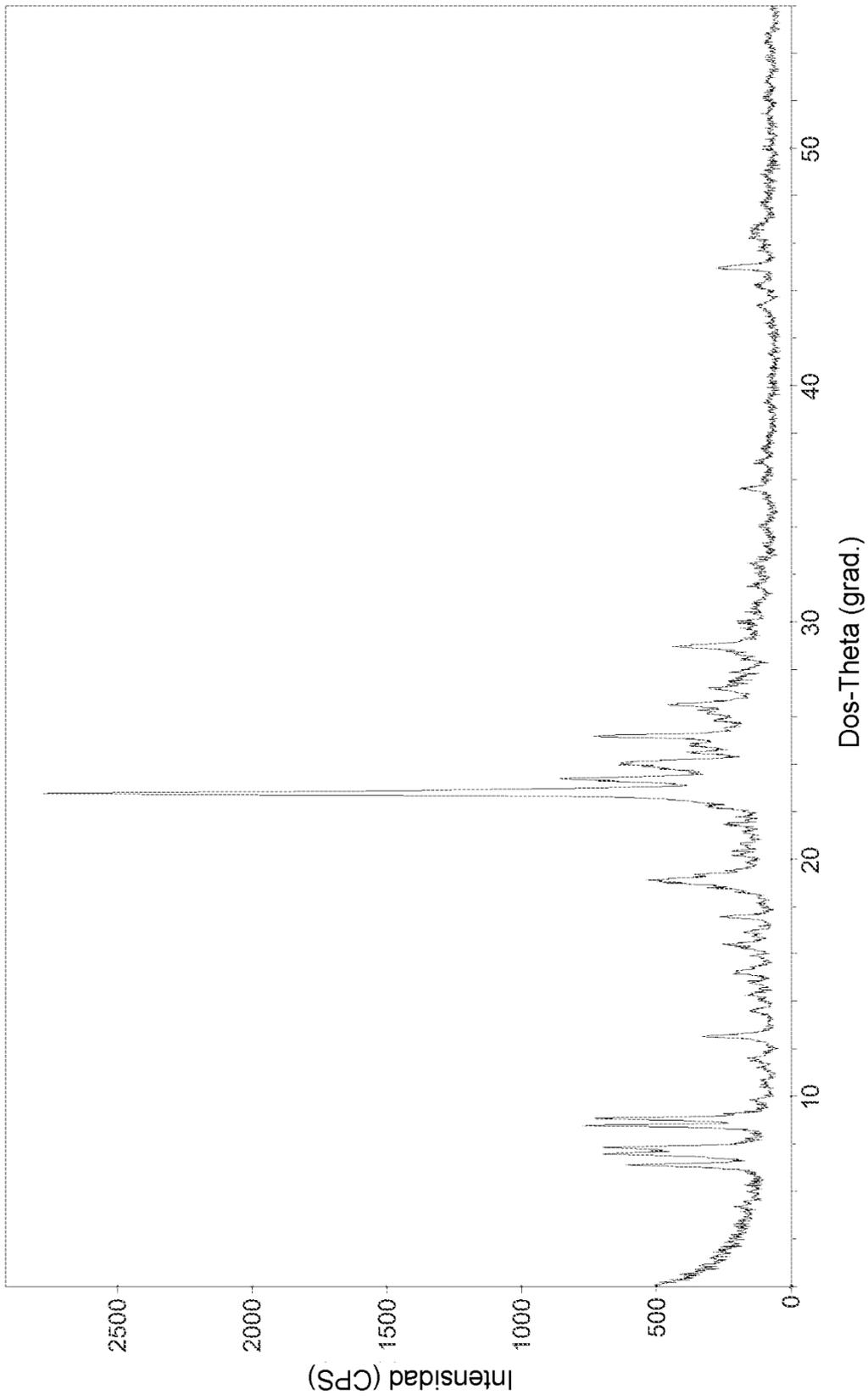


FIG. 1

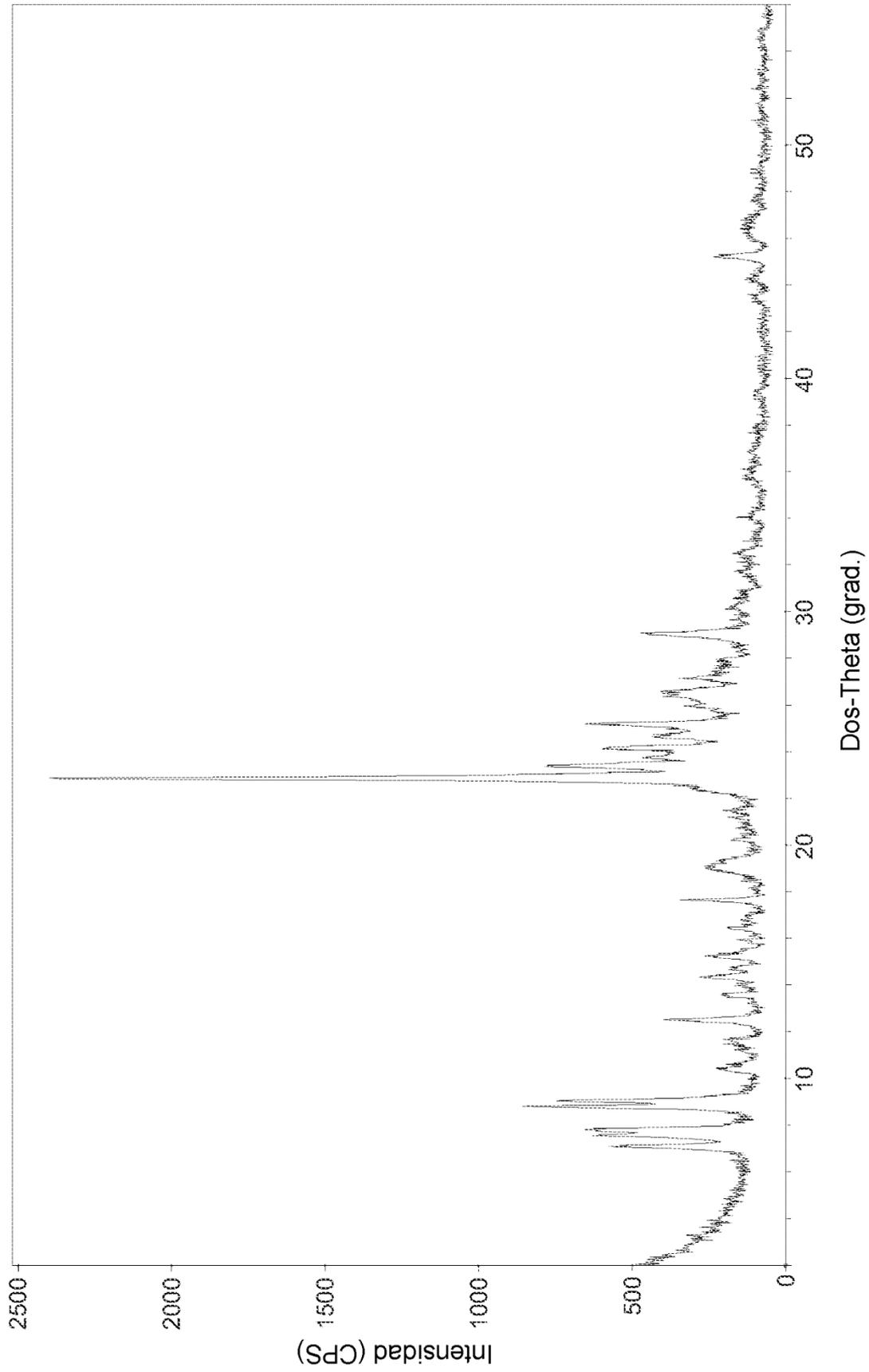


FIG. 2

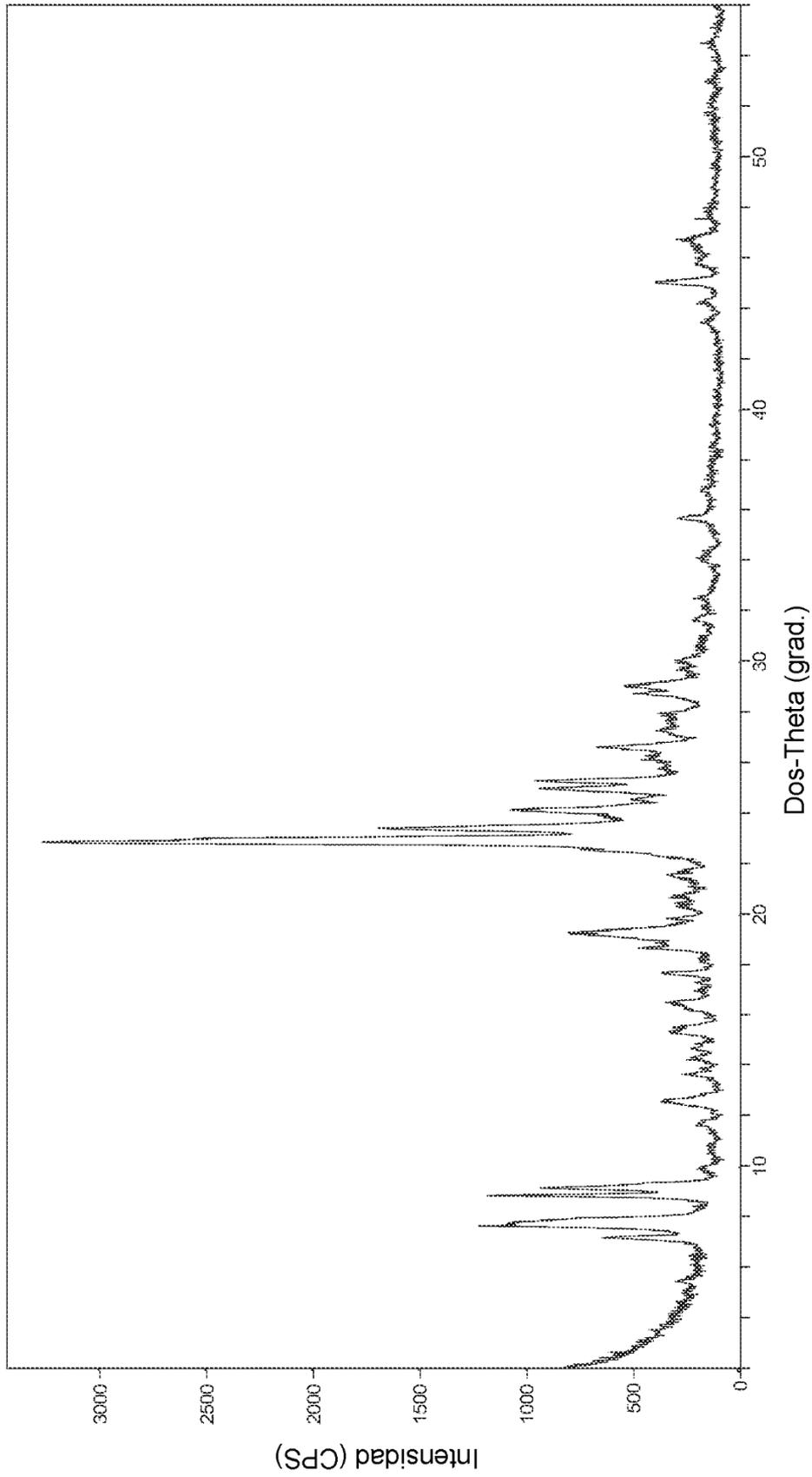


FIG. 3

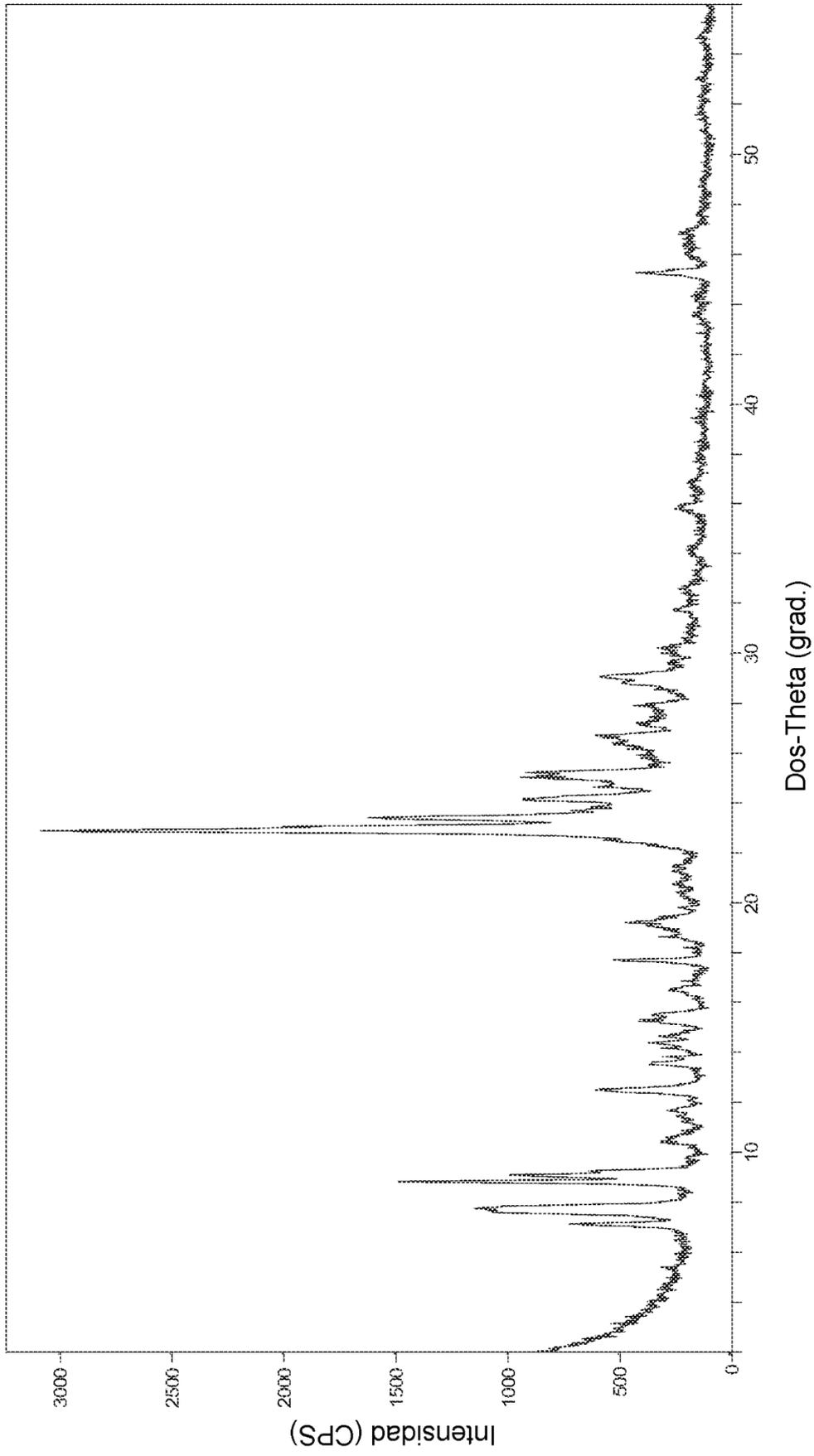


FIG. 4

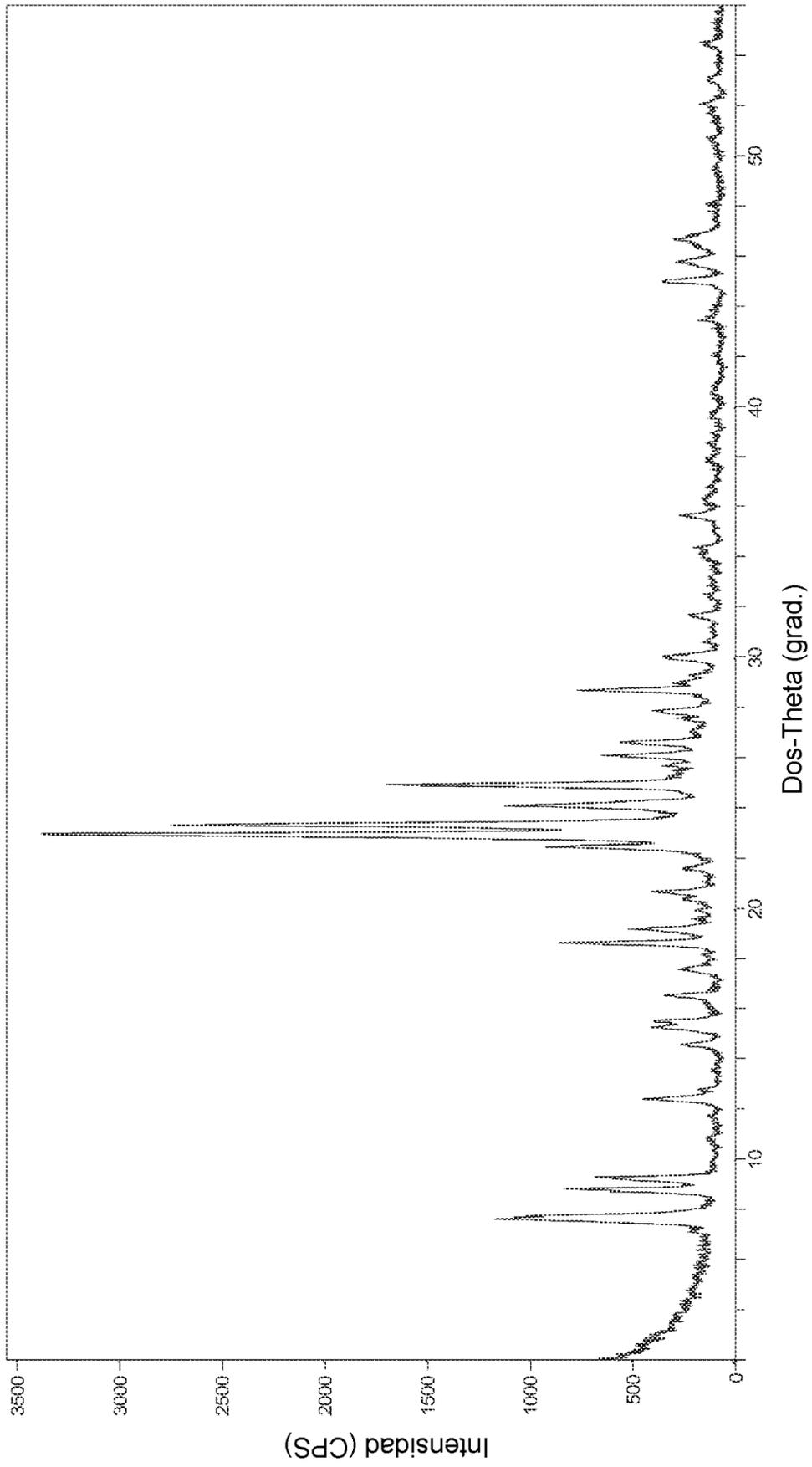


FIG. 5

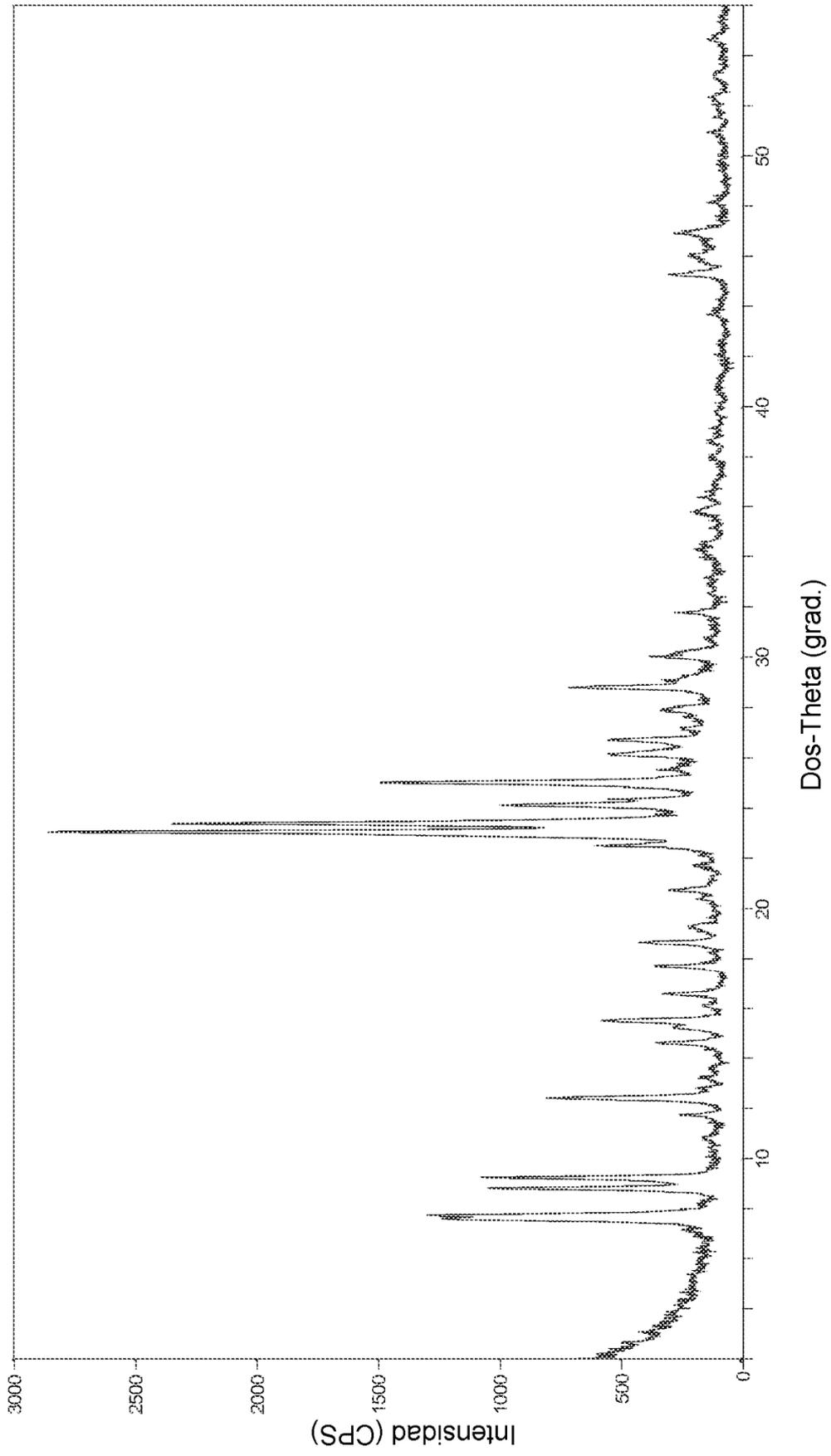


FIG. 6

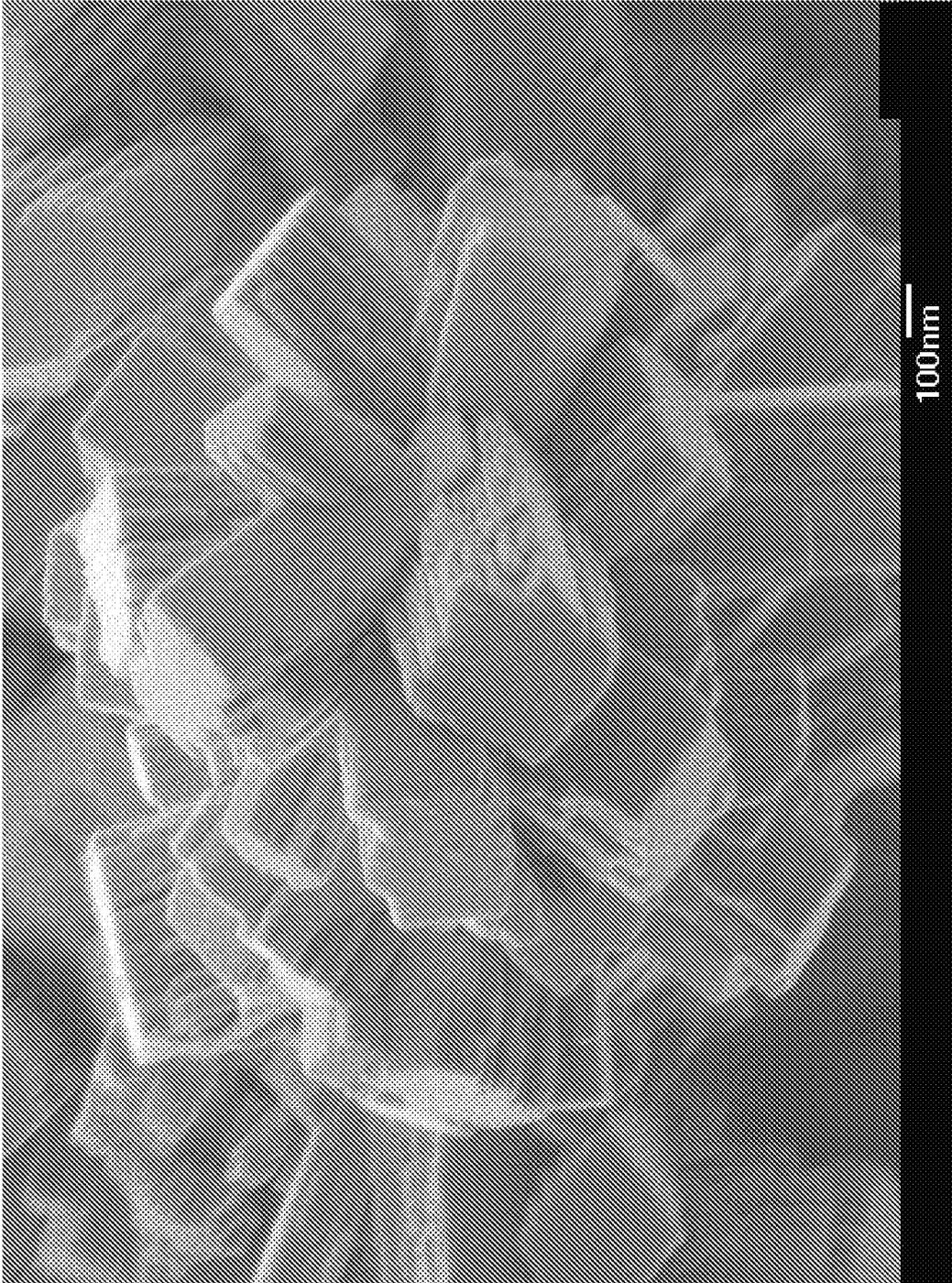


FIG. 7

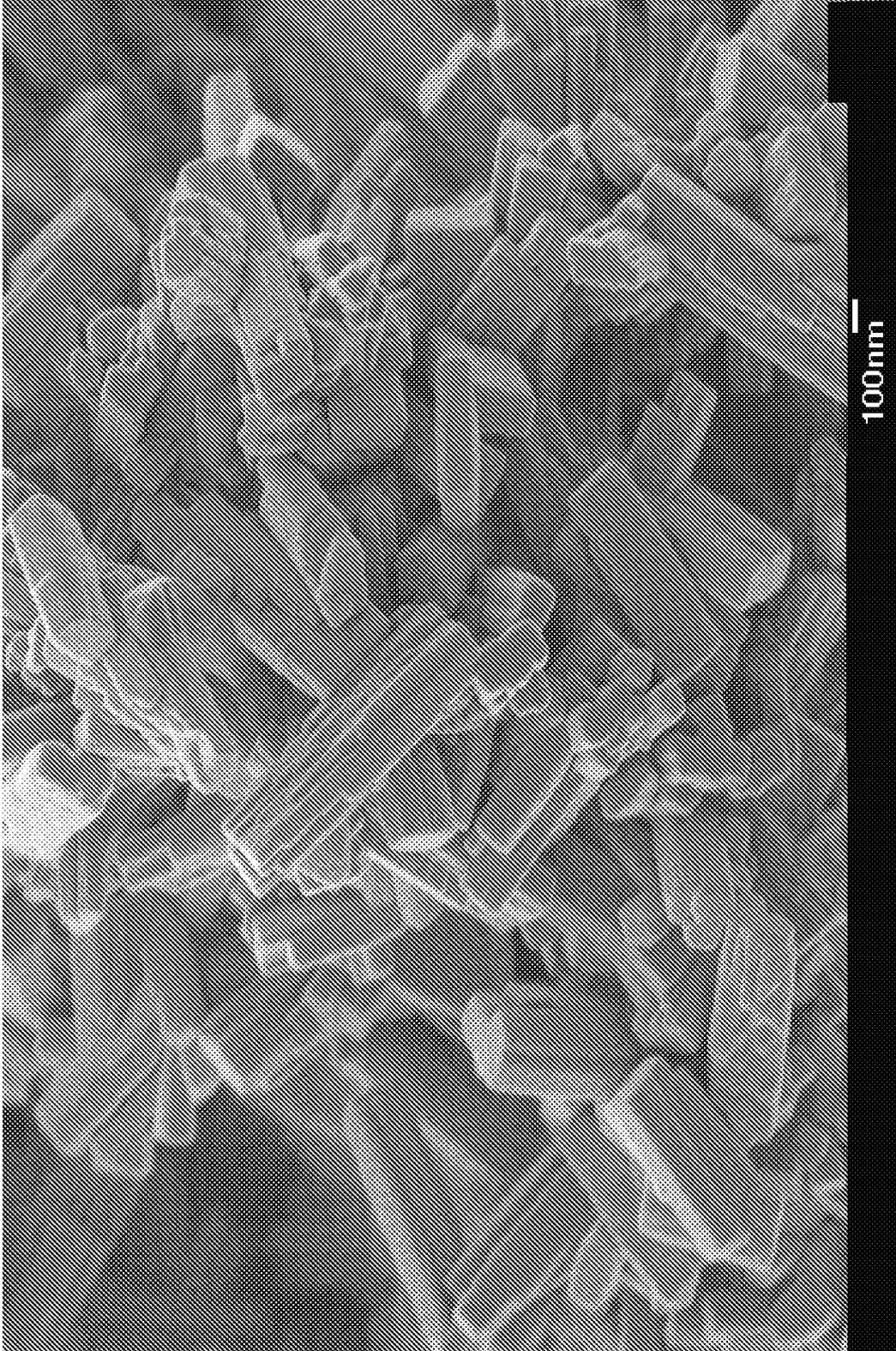


FIG. 8

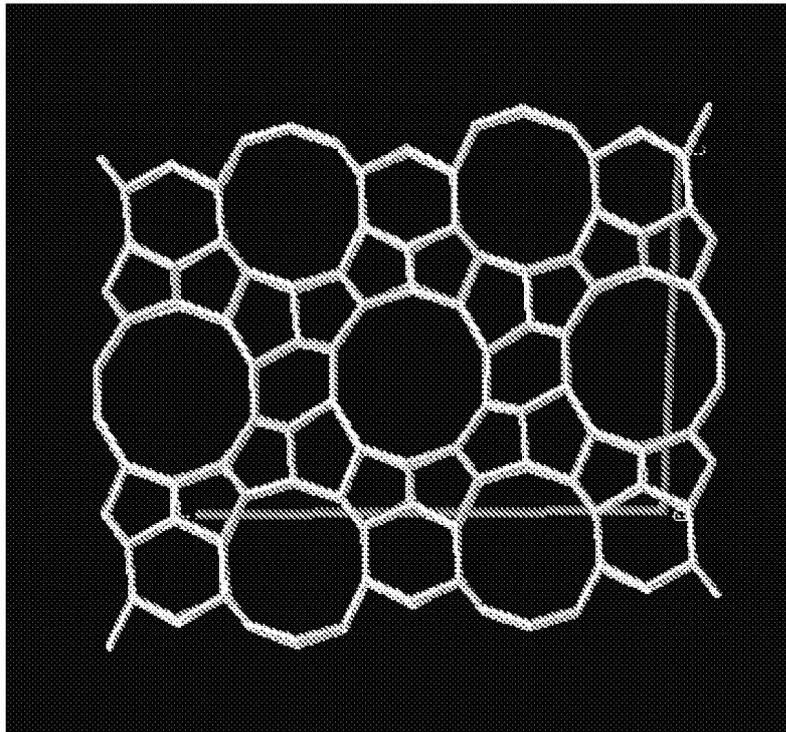
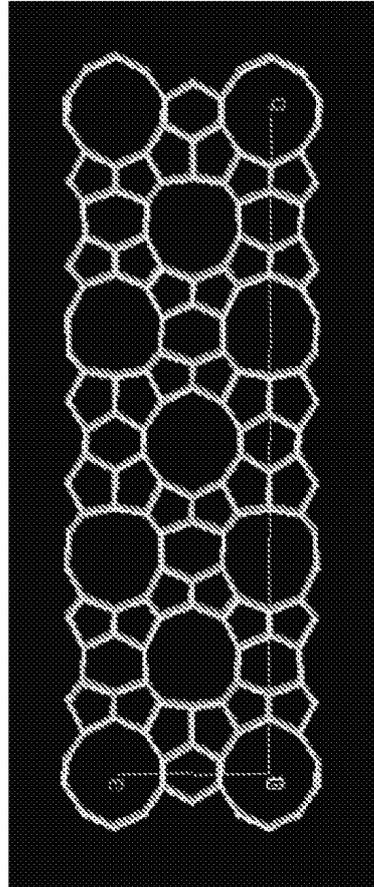


FIG. 9

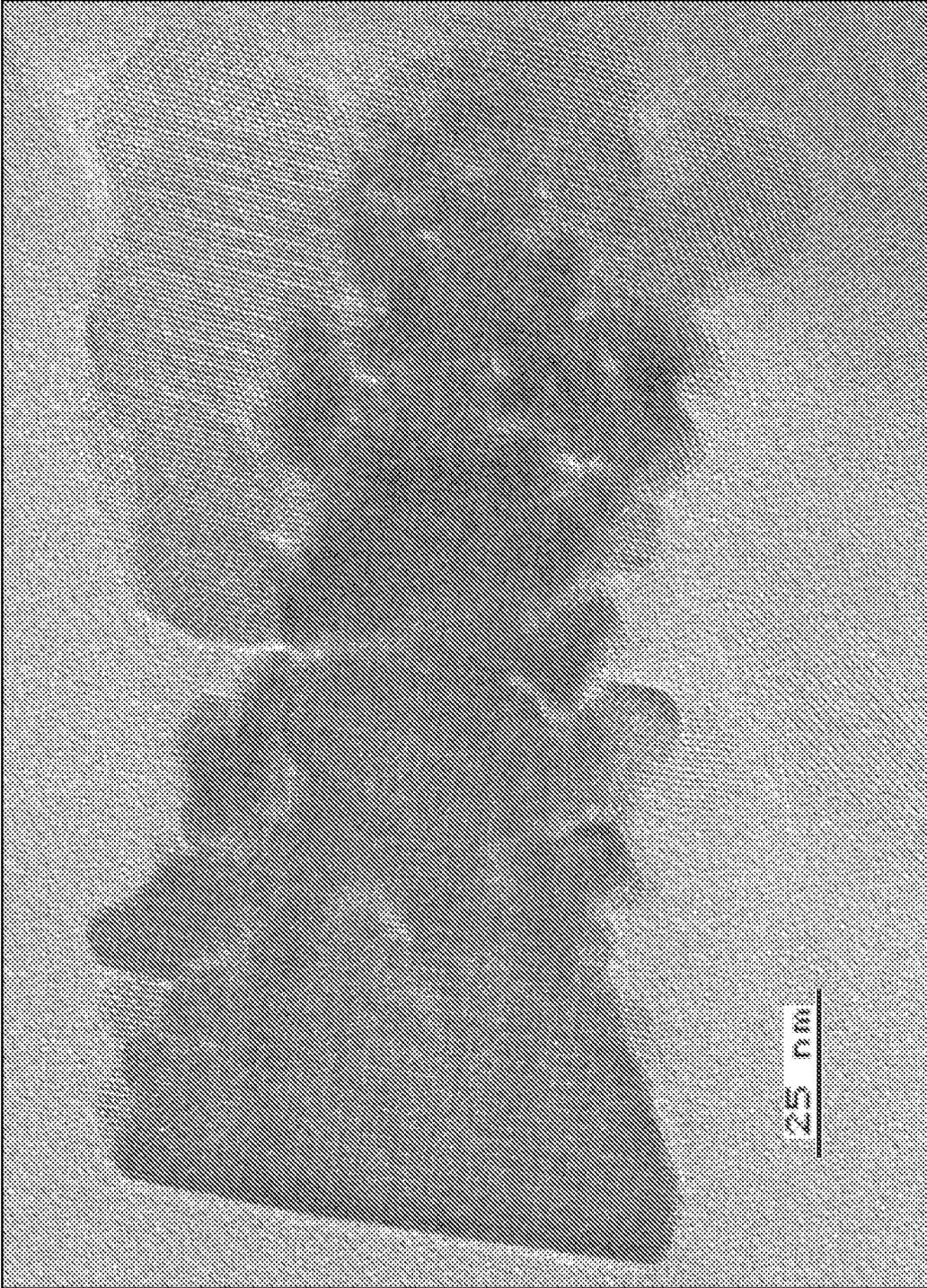


FIG. 10

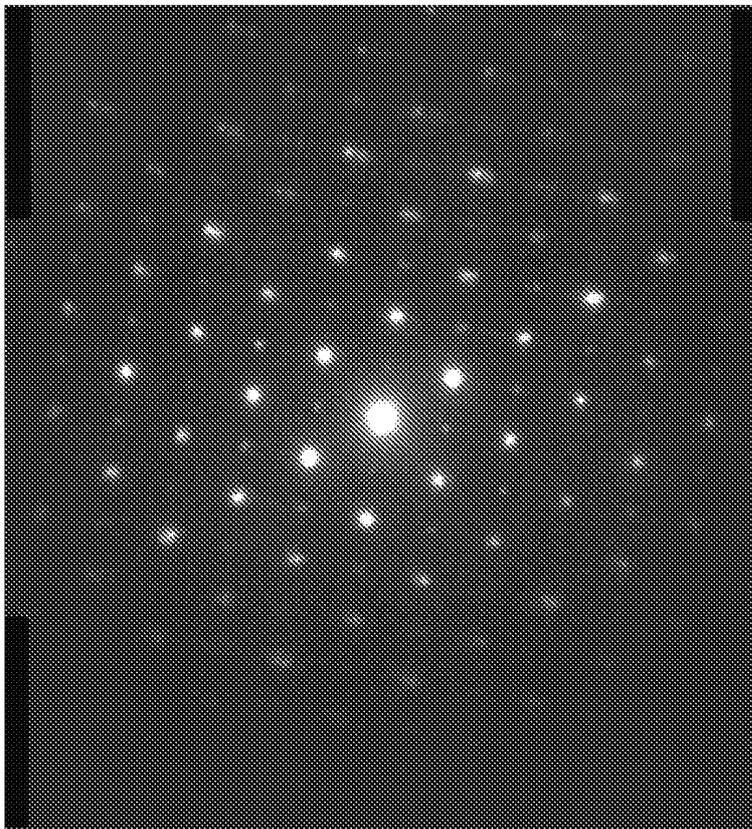
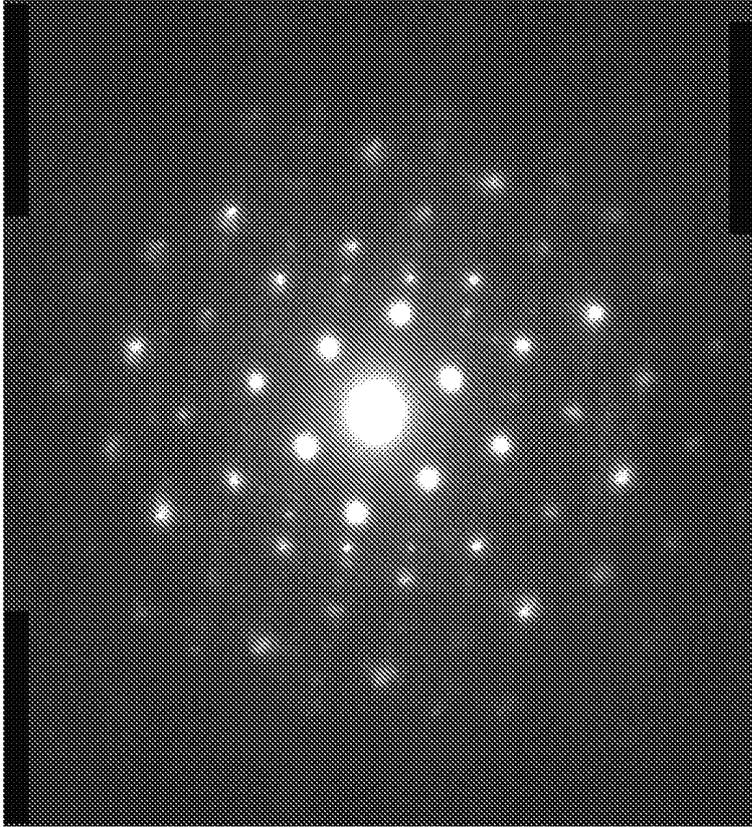


FIG. 11

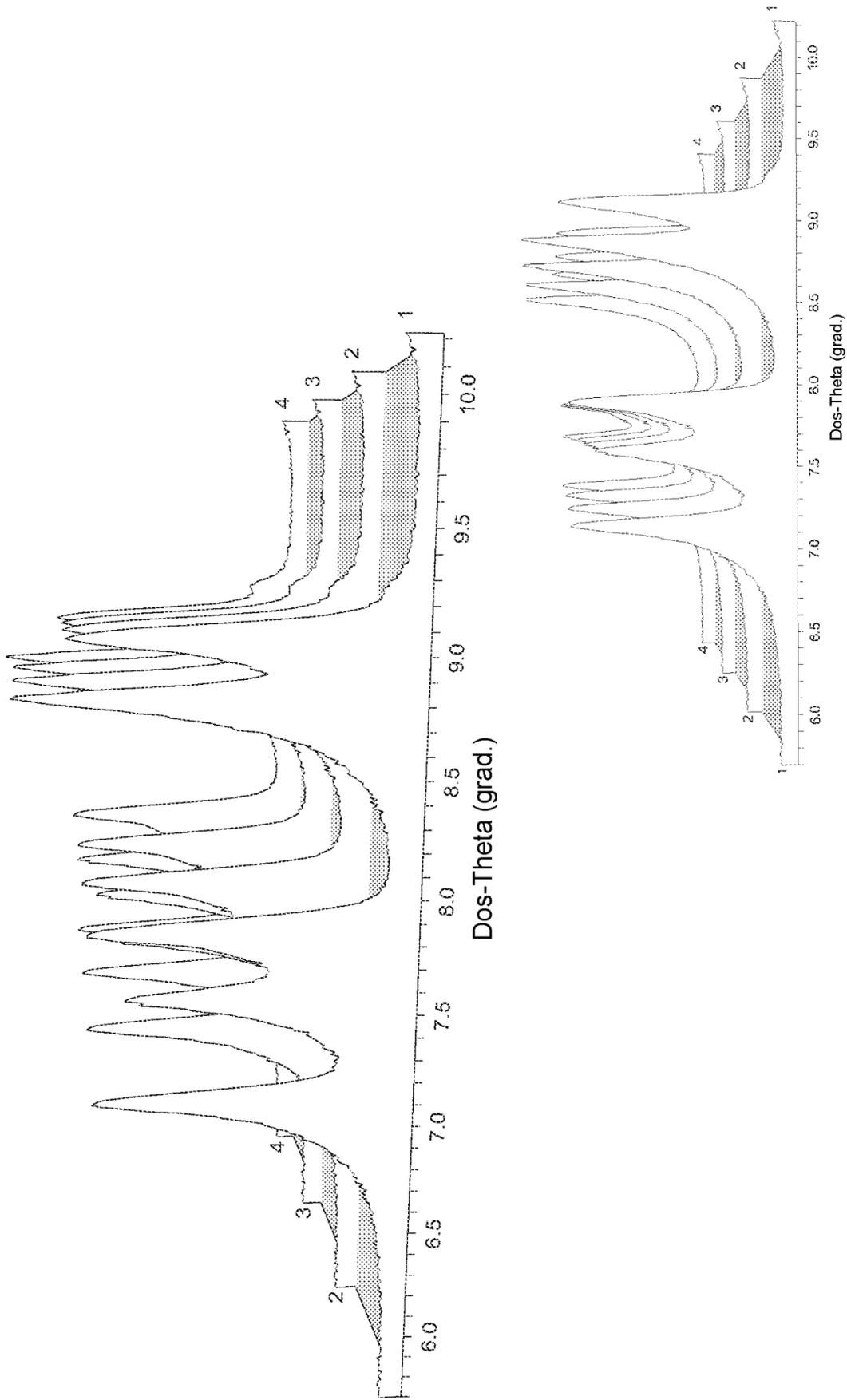


FIG. 12

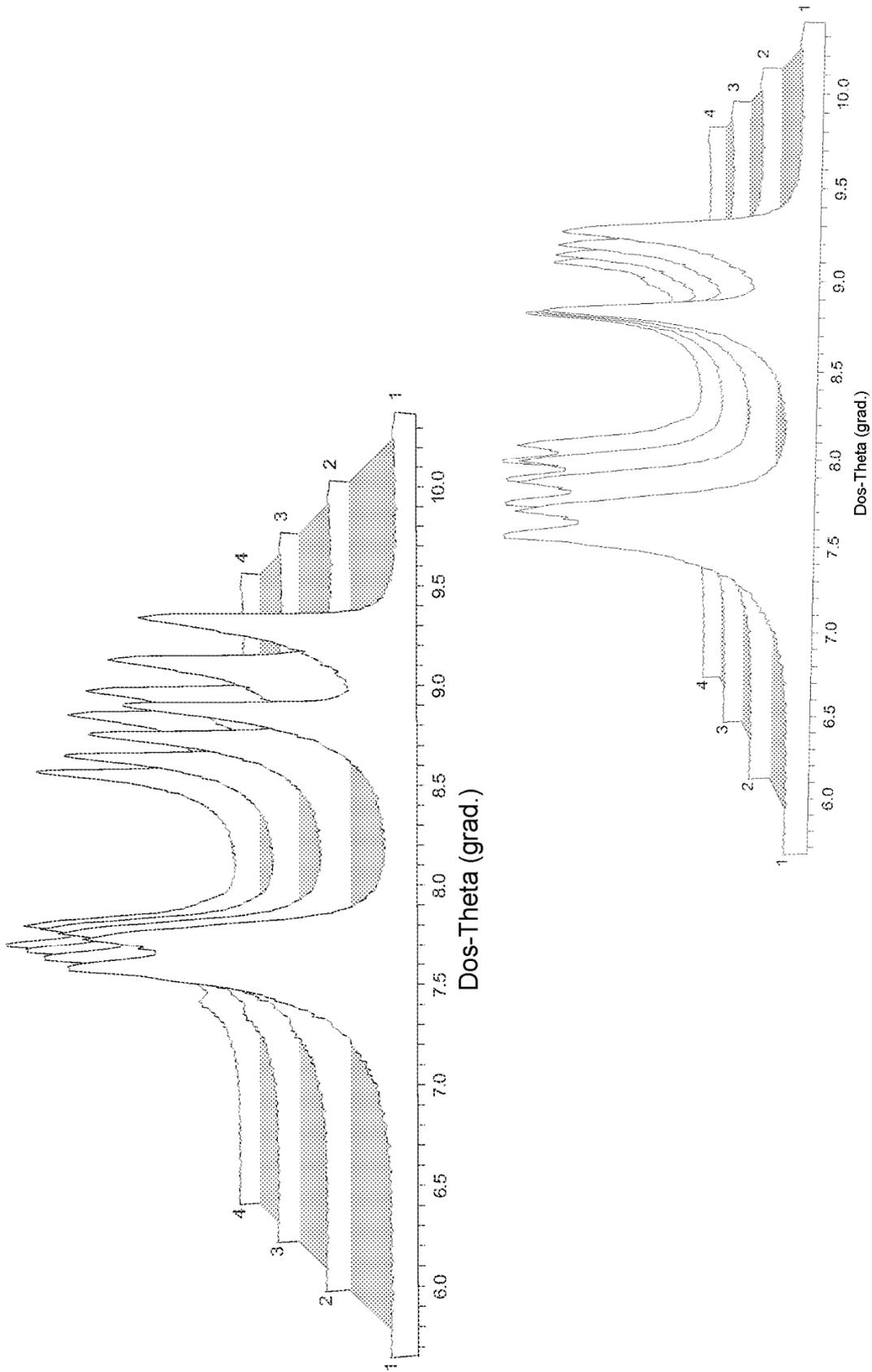


FIG. 13