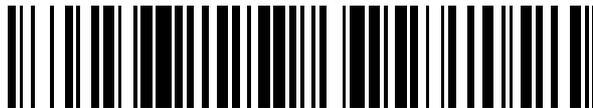


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 650**

21 Número de solicitud: 202030156

51 Int. Cl.:

B01J 29/04 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

24.02.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.03.2020

Fecha de concesión:

10.07.2020

45 Fecha de publicación de la concesión:

17.07.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(100.0%)**

**Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación,
Innovación y Transferencia - i2T Camí de Vera,
s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3
46022 Valencia (Valencia) ES**

72 Inventor/es:

VILLAESCUSA ALONSO, Luis Angel

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Material cristalino de naturaleza zeolítica IDM-1**

57 Resumen:

Material cristalino de naturaleza zeolítica IDM-1.
La presente invención se refiere a un material microporoso de naturaleza zeolítica, denominado IDM-1, a su método de obtención y a sus aplicaciones. Dicho material puede ser puramente silíceo o incorporar diferentes elementos, ya sea en posiciones reticulares o extrareticulares. La presente invención se engloba en los campos de sílices cristalinas, zeolitas y catalizadores.

ES 2 748 650 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

Material cristalino de naturaleza zeolítica IDM-1

5 La presente invención se refiere a un material microporoso de naturaleza zeolítica, denominado IDM-1, a su método de obtención y a sus aplicaciones. Dicho material puede ser puramente silíceo o incorporar diferentes elementos, ya sea en posiciones reticulares o extrareticulares. La presente invención se engloba en los campos de sílices cristalinas, zeolitas y catalizadores.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos de composición variable caracterizados por una red cristalina de tetraedros TO_4 (donde T representa átomos con estado de oxidación formal +3 o +4, como por ejemplo Si, Ti, Al, Ge, B y Ga, que comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Cuando algunos de los átomos T presentan un estado de oxidación inferior a +4, la red cristalina formada presenta cargas negativas que se compensan mediante la presencia en los canales o cavidades de cationes orgánicos o inorgánicos. En dichos canales y cavidades pueden alojarse también moléculas orgánicas y H_2O , por lo que, de manera general, la composición química de las zeolitas puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica:

20



donde M es uno o varios cationes orgánicos o inorgánicos de carga +n, X es uno o varios elementos trivalentes, Y es uno o varios elementos tetravalentes, generalmente Si, y R es una o varias sustancias orgánicas. Aunque la naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z, y w pueden, en general, ser variados mediante tratamientos post-síntesis, la composición química de una zeolita (tal y como se sintetiza o después de su calcinación) posee un rango característico de cada zeolita y de su método de obtención.

30

Por otro lado, una zeolita se caracteriza además por su estructura cristalina, que define un sistema de canales y cavidades y da lugar a un patrón de difracción de rayos X específico. De esta manera, las zeolitas se diferencian entre sí por su rango de composición química más su patrón de difracción de rayos X. Ambas características (estructura cristalina y composición química) determinan además las propiedades fisicoquímicas de cada zeolita y su aplicabilidad en diferentes procesos industriales.

35

Existen actualmente unas 250 redes aceptadas por la IZA (International Zeolite Association, iza-online.org), entre las que se incluyen tanto las redes interrumpidas, en las que no todos los tetraedros de la estructura están conectados, como los materiales que contienen defectos de apilamiento en algunas direcciones cristalográficas.

5

Así, la búsqueda de nuevas propiedades a través del descubrimiento de nuevas estructuras zeolíticas es un área de interés tecnológico.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, denominado IDM-1, a su método de obtención y a sus aplicaciones.

15

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material cristalino caracterizada por que es una zeolita

20

- que tiene una formula química general $\text{SiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$, donde x es igual a un valor de entre 0,02 y 0,12; y
- presenta un difractograma de rayos X registrado con un difractómetro con geometría Bragg-Bentano con una rendija de divergencia fija y utilizando la radiación $\text{K}\alpha_1$ y $\text{K}\alpha_2$ del Cu, y que comprende los siguientes valores de ángulos 2θ (°), e intensidades relativas $(I/I_0) \cdot 100$, donde las intensidades relativas vienen representadas por e, f, m, j y d, con valores de e= 0-100, f = 80-100, m = 20-80, j=0-80 y d = 0-20:

2θ (°) ± 0,30 (°)	$(I/I_0) \cdot 100$
5,00	d
7,06	e
7,92	f
8,31	j
8,79	m
9,01	d
9,16	d
9,38	d
9,84	d
10,05	j
10,96	d
11,28	d
11,60	d

ES 2 748 650 B2

11,86	d
12,48	d
12,84	d
13,22	d
13,94	j
14,20	d
14,80	j
14,95	d
15,12	d
15,42	d
15,64	d
15,91	d
16,12	d
16,5	d
16,64	d
17,23	d
17,66	d
17,89	d
18,39	d
18,92	d
19,25	d
19,43	d
19,57	d
20,08	d
20,24	d
20,37	d
20,58	d
20,87	d
21,03	d
21,46	d
21,80	d
22,14	d
22,34	d
22,69	d
23,14	m
23,35	j
23,73	j
23,99	m
24,15	j
24,43	j
24,77	j
25,38	d
25,6	d
26,02	d
26,36	d
26,69	d
27,04	d

27,48	d
27,65	d
27,93	d
28,16	d
28,45	d
28,73	d
28,94	d
29,37	d
29,67	d
29,98	d

En la presente invención se entiende por “zeolita o material zeolítico” a materiales cristalinos microporosos de composición variable caracterizados por una red cristalina de tetraedros TO_4 (donde T representa átomos con estado de oxidación formal +3 o +4 que comparten sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. También es posible que el material presente una red interrumpida en los que no todos los átomos de O estén conectados a átomos de Silicio y formen parte de grupos Si-OH (silanoles), ya sean estructurales o por la presencia de defectos de conectividad. La aparición de estos últimos puede variar en función del método de síntesis y de su calcinación o tratamientos posteriores y pueden jugar un papel en sus propiedades de adsorción y no se han tenido en cuenta en las composiciones expresadas anteriormente.

En la presente invención se entiende por “intensidad relativa o $(I/I_0) \cdot 100$ ” a la relación obtenida al dividir la intensidad obtenida para un ángulo 2θ en el diagrama de difracción de rayos x entre la intensidad más alta obtenida en dicho diagrama y el resultado multiplicado por 100, dicha operación se realiza para todas las intensidades y de manera independiente en todos los diagramas obtenidos, de tal manera que cada intensidad de cada diagrama queda en un rango de 0 a 100.

En una realización preferida el material cristalino tiene un volumen de microporo, medido a partir del valor del volumen de N_2 adsorbido a P/P^0 (presión relativa) 0,3 y su densidad en estado líquido, de entre 0,15 mL/g y 0,25 mL/g. La microporosidad en materiales cristalinos proporciona canales y cavidades regulares de tamaño molecular y esta distribución de espacio vacío es diferente para cada zeolita. Así, son capaces de actuar como tamices moleculares y ser utilizados en procesos de separación altamente selectivos. También son importantes en catálisis, ya que esas cavidades actúan como microreactores capaces de influir en la distribución de productos, proporcionando

diferentes selectividades dependiendo de la zeolita usada.

En la presente invención se entiende por “microporo” a aquellos poros de tamaño inferior a 2 nm. Y se entiende por “material microporoso” a aquellos materiales que presentan
5 poros de tamaño inferior a 2 nm.

En otra realización preferida el material cristalino tiene un volumen de mesoporo, medido a partir del valor del volumen de N₂ adsorbido a P/P⁰ 0.3 y su densidad en estado líquido, de entre 0,040 mL/g y 0,300 mL/g. El volumen de mesoporo se calcula como diferencia
10 entre el volumen total adsorbido y el de microporo. Estos tamaños de mesoporo son adecuados ya que facilitan el acceso a los microporos de los reactivos y la salida de los productos. Además, también son adecuados para las denominadas reacciones de alta velocidad en las que los tamaños de poro inferiores como son los microporos, debido a su pequeño tamaño son inadecuados para dichas reacciones ya que la velocidad a la
15 que ocurren los procesos catalíticos impide el aprovechamiento de los posibles centros activos del material por impedimentos estéricos debidos al tamaño.

En la presente invención se entiende por “mesoporo” a aquellos poros de tamaño de entre 2 nm y 50 nm. Y se entiende por “material mesoporoso” a aquellos materiales que
20 presentan poros de tamaño de entre 2 nm y 50 nm.

En otra realización preferida del material cristalino de la presente invención el silicio está sustituido isomórficamente por un elemento seleccionado de entre Al, B, Ga, Fe, Ti, Sn, Zn, V, y cualquier combinación de los mismos
25

En otra realización preferida del material cristalino de la presente invención el silicio está sustituido por Al en una relación Si/Al de más de 12. Más preferiblemente el valor de la relación Si/Al es de más de 30. Y aún más preferiblemente el valor de la relación Si/Al es de entre 30 y 60. De esta manera la red adquiere cargas negativas que son
30 compensadas por cationes móviles e intercambiables en posiciones extrareticulares.

En otra realización preferida el material cristalino de la presente invención el silicio está sustituido por Ti en una relación Si/Ti de más de 10. Más preferiblemente el valor de la relación Si/Ti es de más de 30. Y aún más preferiblemente el valor de la relación Si/Ti
35 es de entre 30 y 60.

Otro aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención del material cristalino caracterizado por que comprende las siguientes etapas

- a) añadir a una disolución acuosa de una sal del dicatión (p-Fenilendimetilen)bis (tripropilamonio) al menos una fuente de sílice;
- 5 b) añadir sobre la mezcla obtenida en la etapa (a) una fuente de flúor F- seleccionado de entre ácido fluorhídrico y una sal de flúor, más preferentemente NH_4F , hasta un pH de entre 12 y 5, más preferentemente de entre 10 y 6, y aún más preferentemente de entre 9 y 7, homogenizando, donde la relación molar de la mezcla es de SiO_2 : **a** TF_2 : **b** H_2O , donde T representa el catión (p-Fenilendimetilen)bis (tripropilamonio) y $a=0,05-2$ y más preferiblemente $a=0,2-1,5$, y donde $b=2-100$, más preferiblemente $b=5-50$, y aún más preferiblemente $b=7-50$, y todavía aún más preferiblemente $b=7-17$; y
- 10 c) se introduce la mezcla en una bomba de digestión y se deja con o sin agitación en una estufa a una temperatura de entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, durante un tiempo de entre 1 h y 50 días;
- 15 d) enfriar la mezcla y obtener el sólido por filtrado o por centrifugado, lavar con agua y secar,
- 20 e) calcinar en presencia de un agente oxidante el producto seco obtenido en la etapa (d) a una temperatura de entre 300 °C y 1000 °C durante un tiempo de entre 0,5 h y 2 días.

El dicatión (p-Fenilendimetilen)bis (tripropilamonio) (Figura 1) es el denominado agente orgánico director de estructura. A través de su geometría molecular y distribución de densidad electrónica organiza la sílice incorporándose a la red determinando, en gran medida, la distribución del espacio vacío del material cristalizado al ser posteriormente eliminado de la red.

30 En una realización preferida del procedimiento, la fuente de silicio de la etapa (a) es seleccionada de entre tetraetilortosilicato (TEOS), sílice coloidal, sílice amorfa y cualquier otra fuente de sílice, como son otros alcóxidos o vidrios solubles.

La etapa de la calcinación desaloja los agentes huésped de la red y proporciona espacio vacío para las aplicaciones correspondientes. Previamente a esta etapa, la composición

de las zeolitas sin calcinar preparadas en medio fluoruro (como es el caso) suele contener los cationes orgánicos (T) con las que se ha preparado ocluidos en los canales y aniones fluoruros (F), ocluidos en los huecos que las zeolitas presentan en su estructura. En general, las cargas aportadas por el catión son compensadas por los
5 aniones fluoruro y por la sustitución isomórfica de elementos en estado de oxidación +4 por elementos en estado de oxidación +3

En una realización preferida del procedimiento el dicatión (p-Fenilendimetilen)bis (tripropilamonio) se encuentra como hidróxido de (p-Fenilendimetilen)bis
10 (tripropilamonio), y es obtenido mediante intercambio aniónico a partir del haluro correspondiente.

En otra realización preferida del procedimiento se usan alcóxidos como fuente de sílice, tras la etapa (a) y antes de la etapa (b) y se deja reposar la mezcla obtenida durante un
15 tiempo de entre 1h y 5 días. En una realización más preferida durante este período se aplica una agitación, de esta manera se favorece tanto la hidrólisis de la fuente de silicio en el medio de reacción y la evaporación tanto del etanol generado en dicha hidrólisis como de cierta cantidad de agua. Estas cantidades se conocen como la masa perdida por evaporación (Δm). La cantidad de agua se reajusta hasta una relación de $H_2O:SiO_2$
20 de entre 2 y 100, preferiblemente de entre 5 y 50, y más preferiblemente de entre 7 y 50, y aún más preferiblemente de entre 7 y 17.

En otra realización preferida del procedimiento el calentamiento en una bomba de digestión de la etapa (c) se seleccionada de entre un autoclave en estático o un
25 autoclave en agitación.

En otra realización preferida del procedimiento, la etapa (e) es sustituida por una etapa en la que se trata químicamente el producto obtenido en la etapa (d) para desalojar el compuesto orgánico de la estructura.
30

En otra realización preferida del procedimiento, la etapa (e) es sustituida por una etapa en la que se trata fotoquímicamente el producto obtenido en la etapa (d) para desalojar el compuesto orgánico de la estructura.

35 En otra realización preferida del procedimiento de obtención del material cristalino para

la obtención del haluro del dicatión (p-Fenilendimetilen)bis (tripropilamonio) de la etapa (a) comprende añadir gota a gota y en baño de hielo tripropilamina a una disolución de 1,4-bis(clorometil)benceno, dejando a reflujo y agitación durante un tiempo de entre 3 h y 7 días y separar el disolvente para la obtención de un sólido y lavarlo.

5

En otra realización preferida del procedimiento de obtención del material cristalino para la obtención del haluro del dicatión (p-Fenilendimetilen)bis (tripropilamonio) de la etapa (a) comprende disolver 1,4-bis(clorometil)benceno en un disolvente orgánico seleccionado de entre un disolvente alcohólico, cloroformo, acetontirilo y tetrahidrofurano, más preferiblemente etanol, en una cantidad de entre 1.5% y 2% en peso con respecto al disolvente orgánico y sobre esa disolución se añade tripropilamina gota a gota y en baño de hielo, dejando a reflujo y agitación durante un tiempo de entre 3 h y 7 días y separar el disolvente para la obtención de un sólido que se lava con acetona.

10

En otra realización preferida del procedimiento de obtención del material cristalino en la etapa (c) además se añade una fuente de un elemento seleccionado de entre Al, B, Ga, Fe, Ti, Sn, Zn, V y cualquier combinación de los anteriores, en una relación molar entre dichos elemento y silicio de entre 0,001 y 0,2000, y preferiblemente de entre 0,001 y 0,100.

15

En una realización más preferida el precursor es de aluminio y donde dicho precursor es seleccionado de entre isopropóxido de aluminio, nitrato de aluminio o cualquier otra sal o alcóxido de aluminio, en una relación molar de entre el precursor en su forma de óxido equivalente, el Al_2O_3 y el SiO_2 de entre 0,0005 y 0,1000, y preferiblemente de entre 0,0005 y 0,0500.

20

La sustitución isomórfica de Silicio por Aluminio incorpora una carga negativa en la red. Así, la cantidad máxima de Aluminio depende de la cantidad de cargas que proporciona el catión orgánico en su interior.

25

En una realización más preferida el precursor es de titanio y donde dicho precursor es seleccionado de entre isopropóxido de titanio, tetraetilortotitanato, o cualquier otro compuesto de titanio, en una relación molar de entre el precursor en su forma de óxido equivalente, el TiO_2 y el SiO_2 de entre 0,0005 y 0,1000, y preferiblemente de entre

30

0,0005 y 0,0500.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del material cristalino previamente descrito como catalizador. En una realización más preferida el material
5 cristalino donde el Si es sustituido por Al es usado como un catalizador ácido.

En una realización más preferida, el uso del material cristalino de la presente invención es como catalizador redox. Se consigue de dos formas, (1) introduciendo centros activos redox en la red, por ejemplo, Titanio y (2) aprovechar la presencia de Aluminio reticular
10 para incorporar especies catiónicas en posiciones extrareticulares asociadas a ese aluminio reticular (Cu, Co, Fe, etc).

En una realización más preferida, el uso del material cristalino de la presente invención es como catalizador básico.

15

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del material cristalino de la presente invención para la separación de moléculas como tamiz molecular o por diferencias de difusión a través de su espacio vacío.

20 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende
25 que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Cation usado como agente director de estructura en la síntesis de la zeolita IDM-
30 1.

Fig. 2. Difractogramas de los materiales IDM-1 obtenidos en los experimentos de las zeolitas en los ejemplos (de arriba hacia abajo) 2, 3 y 4. La reflexión a 28.44 corresponde a Si, utilizado como patrón interno.

35

Fig. 3. Isotermas de adsorción y desorción de los sólidos IDM-1 calcinados a 550 °C preparados en los ejemplos 2 y 3 (arriba y abajo, respectivamente).

Fig. 4. Imágenes de SEM de las zeolitas IDM-1 obtenidas en los ejemplos 2, 3 y 4.

5

Fig. 5. Difractogramas de los sólidos calcinados obtenidos en los experimentos del ejemplo 6.

EJEMPLOS

10

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

Ejemplo 1.

15

Este ejemplo ilustra la preparación de hidróxido de (p-Fenilendimetilen)bis(tripropilamonio) (Figura 1).

20

En un matraz de 500 ml se introduce 5 g de g de 1,4-bis(clorometil)benceno, 300 g de etanol. Sobre esta mezcla se añade con agitación, gota a gota y en baño de hielo, unos 24,5 g de tripropilamina. Después 3 días a reflujo y en agitación, la mezcla se evapora en el rotavapor hasta la obtención de un sólido blanco. Después de lavar el sólido obtenido con acetona, la masa final obtenida de producto es 13,1 g. El espectro de resonancia magnética nuclear indica que el sólido obtenido es el cloruro del dicatión (p-Fenilendimetilen)bis(tripropilamonio).

25

La forma hidróxido del dicatión se obtiene mediante intercambio aniónico usando una resina de intercambio (Dowex Monosphere 550A hydroxyde form, Sigma-Aldrich)

30

A una disolución de 13 g del producto anterior en 194,02 g de agua se le añade 100 g de resina y se deja en agitación unas 12 horas. Después de filtrar la resina, la disolución se valora con HCl (aq.) usando fenolftaleína como indicador, encontrándose una eficiencia en el intercambio del 82 %. Esta disolución puede concentrarse en el rotavapor para su utilización en síntesis de IDM-1, y su concentración final se obtiene mediante una nueva valoración.

35

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de IDM-1 puramente silíceo, utilizando hidróxido de (p-Fenilendimetileno)bis(tripropilamonio) como agente orgánico director de estructura.

5 A 7,17 de una disolución que contiene 1,16 mmoles de hidróxido de (p-Fenilendimetileno)bis(tripropilamonio) por gramo de disolución, obtenida de la forma descrita en el ejemplo 1, se le añade 3,47g de tetraetilortosilicato (TEOS) y se agita, permitiéndose la evaporación del etanol producido en la hidrólisis del TEOS junto con

10

Cuando la pérdida por evaporación es de 5,51 g, se añaden 0,35 g de HF (aq.) (48%, Aldrich) y se homogeniza a mano con la espátula. La pasta obtenida se introduce en un autoclave recubierto internamente de politetrafluoretileno y permanece a 150°C durante 10 días. Entonces, el autoclave se enfría, el sólido producido se separa por filtración, se

15 lava con agua y se seca a 60 °C.

Por último, el producto obtenido y caracterizado se calcinan a 550°C durante 5 horas, obteniendo así un sólido de color blanco que indica que la calcinación ha desalojado los agentes huésped de la red y ha proporcionado espacio vacío para las aplicaciones

20 correspondientes y que se caracteriza mediante difracción de rayos X, diagrama inferior de la figura 2, donde presenta un difractograma de rayos X registrado con un difractómetro Bruker con geometría Bragg-Bentano con una rendija de divergencia fija y utilizando la radiación $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu que comprende los siguientes valores de ángulos 2θ (°), e intensidades relativas $(I/I_0)\cdot 100$, donde las intensidades relativas

25 vienen representadas por f, m y d, con valores de f = 80-100, m = 20-80 y d = 0-20:

2θ (°) \pm 0,30 (°)	$(I/I_0)\cdot 100$
4,87	d
7,06	d
7,88	f
8,33	d
8,75	m
9,03	d
9,73	d
10,93	d
11,84	d

ES 2 748 650 B2

12,45	d
13,17	d
13,89	d
14,73	d
15,43	d
15,85	d
16,46	d
17,22	d
17,6	d
17,79	d
18,16	d
18,86	d
19,19	d
19,97	d
20,31	d
20,81	d
21,25	d
21,74	d
22,13	d
23,03	m
23,38	d
23,89	m
24,28	d
24,5	d
25,48	d
25,79	d
26,59	d
26,95	d
27,39	d
28,12	d
29,3	d
29,86	d
30,22	d
30,5	d
31,24	d
32,64	d
33,4	d
33,7	d
34,53	d

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de IDM-1 puramente silíceo, utilizando el dication de (p-Fenilendimetileno)bis(tripropilamonio) como agente orgánico director de estructura en su forma de hidróxido de (p-Fenilendimetileno)bis(tripropilamonio).

5

Sigue el ejemplo 2 exactamente, excepto la pérdida por evaporación en masa es de 5,81 g y que el tiempo de reacción en el autoclave es de 17 días a 150 °C.

Se caracteriza mediante difracción de rayos X, diagrama intermedio de la figura 2, donde presenta un difractograma de rayos X registrado con un difractómetro Bruker con geometría Bragg-Bentano con una rendija de divergencia fija y utilizando la radiación $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu que comprende los siguientes valores de ángulos 2θ (°), e intensidades relativas $(I/I_0) \cdot 100$, donde las intensidades relativas vienen representadas por f, m y d, con valores de f = 80-100, m = 20-80 y d = 0-20:

15

2θ (°) \pm 0,30 (°)	$(I/I_0) \cdot 100$
4,93	d
7,05	d
7,90	f
8,35	d
8,77	m
9,03	d
9,92	d
10,95	d
11,86	d
13,20	d
13,92	d
14,19	d
14,76	d
15,01	d
15,49	d
15,89	d
16,51	d
17,22	d

ES 2 748 650 B2

17,62	d
17,81	d
18,91	d
19,23	d
19,57	d
20,07	d
20,37	d
20,85	d
21,38	d
21,79	d
22,18	d
23,10	m
23,44	d
23,66	d
23,95	m
24,25	d
24,47	d
25,62	d
25,94	d
26,22	d
26,64	d
27,00	d
27,44	d
28,20	d
29,40	d
29,90	d
30,26	d
30,63	d
31,23	d
31,58	d
32,68	d
33,45	d
33,74	d
34,62	d

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de IDM-1 puramente silíceo, utilizando hidróxido de (p-Fenilendimetileno)bis(tripropilamonio) como agente orgánico director de estructura.

- 5 Sigue el ejemplo 2 exactamente, excepto que la pérdida por evaporación es de 6,11 g y el tiempo de reacción es de 10 días en el autoclave a 150 °C.

10 Se caracteriza mediante difracción de rayos X, diagrama superior de la figura 2, donde presenta un difractograma de rayos X registrado con un difractómetro Bruker con geometría Bragg-Bentano con una rendija de divergencia fija y utilizando la radiación $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu que comprende los siguientes valores de ángulos 2θ (°), e intensidades relativas $(I/I_0) \cdot 100$, donde las intensidades relativas vienen representadas por f, m y d, con valores de f = 80-100, m = 20-80 y d = 0-20:

2θ (°) \pm 0,30 (°)	$(I/I_0) \cdot 100$
5,00	d
7,06	m
7,92	f
8,31	d
8,79	m
9,01	d
9,16	d
9,38	d
10,05	d
10,96	d
11,28	d
11,60	d
12,84	d
13,22	d
13,94	d
14,20	d
14,80	d
14,95	d
15,12	d
15,42	d
15,64	d
15,91	d
16,12	d
16,64	d
17,23	d
17,66	d
17,89	d

18,39	d
18,92	d
19,25	d
19,43	d
19,57	d
20,08	d
20,24	d
20,37	d
20,58	d
20,87	d
21,03	d
21,46	d
21,80	d
22,14	d
22,34	d
22,69	d
23,14	m
23,73	m
23,99	m
24,15	d
24,53	d
25,38	d
25,60	d
26,02	d
26,36	d
26,69	d
27,04	d
27,48	d
27,65	d
27,93	d
28,16	d
28,73	d
28,94	d
29,37	d
29,67	d
29,98	d

Ejemplo 5

Isotermas de adsorción de N₂ en las muestras calcinadas de los ejemplos 2 y 3.

- Las isotermas (Figura 3) muestran las características propias de la presencia del espacio microporoso de zeolitas a presiones bajas. Sin embargo, muestran también un ciclo de histéresis a presiones relativamente altas, sugiriendo la presencia de espacio mesoporoso. Este espacio mesoporoso está probablemente relacionado con la

presencia de láminas de unas decenas de nanómetros de espesor de las que constan sus partículas tal y como se puede ver en la figura 4, donde además, se muestra una única morfología en cada imagen, que apoya que el material IDM-1 no sea una mezcla de partículas con diferentes estructuras. La tabla 1 resume la información obtenida a partir de las isotermas.

Tabla 1. Volúmenes de micro y mesoporo de los sólidos calcinados obtenidos en los ejemplos correspondientes.

ejemplo	V _{micro} (mL/g)	V _{meso} (mL/g)
2	0,20	0,07
3	0,21	0,09

10 **Ejemplo 6**

Se sigue el mismo procedimiento que para preparar la zeolita IDM-1 en el ejemplo 2 excepto en la adición de isopropóxido de aluminio (Al(O-*i*-Pr)₃) junto con el tetraetilortosilicato (TEOS) en las cantidades reflejadas a continuación:

15 Tabla 2. Cantidades relevantes en la preparación de la zeolita IDM-1 en presencia de aluminio.

ejemplo	m(dis OH)(g)	c(OH) (mmol/g)	m(TEOS) (g)	m(Al(O- <i>i</i> -Pr) ₃) (g)	Δm(g)	m(dis HF 48%) (g)
IDM-1-AI1	12,46	0,57	2,77	0,091	9,70	0,28
IDM-1-AI2	12,07	0,57	2,77	0,045	9,30	0,28

Se caracterizan mediante difracción de rayos X, diagramas de la figura 5 (IDM-1-AI arriba e IDM-1-AI2 abajo), donde presentan cada uno de los materiales un difractograma de rayos X registrado con un difractómetro Bruker con geometría Bragg-Bentano con una rendija de divergencia fija y utilizando la radiación Kα₁ y Kα₂ del Cu y que comprende los siguientes valores de ángulos 2θ (°), e intensidades relativas (I/I₀)·100, donde las intensidades relativas vienen representadas por e, f, m, j y d, con valores de e= 0-100, f = 80-100, m = 20-80, j=0-80 y d = 0-20:

- 25 • IDM-1-AI1

2θ (°) ± 0,30 (°)	(I/I ₀)·100
5,01	d
7,07	d

ES 2 748 650 B2

7,95	f
8,35	d
8,85	m
9,12	d
9,91	d
10,17	d
11,00	d
11,96	d
12,58	d
13,30	d
14,03	d
14,28	d
14,90	d
15,62	d
16,03	d
16,65	d
17,40	d
17,80	d
17,93	d
18,36	d
19,07	d
19,41	d
19,66	d
20,15	d
20,54	d
21,06	d
21,65	d
21,97	d
22,39	d
23,31	m
23,50	m
23,91	d
24,18	m
24,64	d

ES 2 748 650 B2

25,03	d
25,51	d
25,83	d
26,15	d
26,48	d
26,64	d
26,91	d
27,06	d
27,25	d
27,72	d
28,37	d
28,74	d
29,19	d
29,56	d
30,23	d
30,66	d
31,08	d
31,56	d
31,91	d
32,22	d
32,47	d
32,89	d
33,11	d
33,78	d
34,06	d
34,74	d

- IDM-1-AI2

$2\theta (^{\circ}) \pm 0,30 (^{\circ})$	$(I/I_0) \cdot 100$
4,95	d
6,98	m
7,83	f
8,28	d
8,72	m

ES 2 748 650 B2

8,99	d
9,34	d
9,80	d
10,03	d
10,90	d
11,80	d
12,42	d
12,77	d
13,15	d
13,86	d
14,14	d
14,73	d
15,42	d
15,84	d
16,48	d
17,20	d
17,61	d
17,80	d
18,14	d
18,32	d
18,84	d
19,19	d
19,48	d
19,97	d
20,31	d
20,79	d
21,35	d
21,73	d
22,13	d
23,07	m
23,61	d
23,89	m
24,32	d
24,73	d

ES 2 748 650 B2

25,19	d
25,52	d
25,85	d
26,20	d
26,61	d
26,94	d
27,38	d
28,03	d
28,41	d
28,79	d
29,18	d
29,58	d
29,86	d
30,27	d
30,67	d
31,17	d
31,53	d
31,87	d
32,10	d
32,53	d
32,70	d
33,42	d
33,71	d
34,33	d
34,61	d
34,83	d

REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino caracterizado por que es una zeolita
- que tiene una fórmula química general $\text{SiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$, donde x es igual a un valor de entre 0,02 y 0,12; y
 - presenta un difractograma de rayos X registrado con un difractómetro con geometría Bragg-Bentano con una rendija de divergencia fija y utilizando la radiación $\text{K}\alpha_1$ y $\text{K}\alpha_2$ del Cu, y que comprende los siguientes valores de ángulos 2θ ($^\circ$), e intensidades relativas $(I/I_0)\cdot 100$, donde las intensidades relativas vienen representadas por e, f, m, j y d, con valores de e= 0-100, f = 80-100, m = 20-80, j=0-80 y d = 0-20:

2θ ($^\circ$) \pm 0,30 ($^\circ$)	$(I/I_0)\cdot 100$
5,00	d
7,06	e
7,92	f
8,31	j
8,79	m
9,01	d
9,16	d
9,38	d
9,84	d
10,05	j
10,96	d
11,28	d
11,60	d
11,86	d
12,48	d
12,84	d
13,22	d
13,94	j
14,20	d
14,80	j
14,95	d
15,12	d
15,42	d
15,64	d
15,91	d
16,12	d
16,5	d
16,64	d
17,23	d

ES 2 748 650 B2

17,66	d
17,89	d
18,39	d
18,92	d
19,25	d
19,43	d
19,57	d
20,08	d
20,24	d
20,37	d
20,58	d
20,87	d
21,03	d
21,46	d
21,80	d
22,14	d
22,34	d
22,69	d
23,14	m
23,35	j
23,73	j
23,99	m
24,15	j
24,43	j
24,77	j
25,38	d
25,6	d
26,02	d
26,36	d
26,69	d
27,04	d
27,48	d
27,65	d
27,93	d
28,16	d
28,45	d
28,73	d
28,94	d
29,37	d
29,67	d
29,98	d

2. Material cristalino según la reivindicación 1, donde tiene un volumen de microporo, medido a partir del valor del volumen de N₂ adsorbido a una presión relativa de 0,3 y su densidad en estado líquido, de entre 0,15 mL/g y 0,25 mL/g.

3. Material cristalino según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde tiene un volumen de mesoporo medido a partir del valor del volumen de N₂ adsorbido a presión relativa 0,3 y su densidad en estado líquido, de entre 0,060 mL/g y 0,250 mL/g.
- 5
4. Material cristalino según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el silicio está sustituido isomórficamente por un elemento seleccionado de entre Al, B, Ga, Fe, Ti, Sn, Zn, V, y cualquier combinación de los mismos.
- 10
5. Material cristalino según la reivindicación 4, donde el silicio está sustituido por Al en una relación Si/Al de más de 12, más preferiblemente más de 30 y aún más preferiblemente el valor de la relación Si/Al es de entre 30 y 60.
- 15
6. Material cristalino según cualquiera de la reivindicación 4, donde el silicio está sustituido por Ti en una relación Si/Ti de más de 10, más preferiblemente más de 30 y aún más preferiblemente el valor de la relación Si/Ti es de entre 30 y 60.
7. Procedimiento de obtención del material cristalino caracterizado por que comprende las siguientes etapas
- 20
- a) añadir a una disolución acuosa de haluro del dicatión (p-Fenilendimetilen)bis (tripropilamonio) al menos una fuente de silice;
- b) añadir sobre la mezcla obtenida en la etapa (a) una fuente de flúor F⁻ seleccionado de entre ácido fluorhídrico y una sal de flúor, más preferentemente NH₄F, hasta un pH de entre 12 y 5, más preferentemente de entre 10 y 6, y aún más preferentemente de entre 9
- 25
- y 7, homogenizando, donde la relación molar de la mezcla es de SiO₂: a TF₂: b H₂O, donde T representa el catión (p-Fenilendimetilen)bis (tripropilamonio) y a=0,05-2 y más preferiblemente a=0,2-1,5, y donde b=2-100, más preferiblemente b=5-50, y aún más preferiblemente b= 7-50, y todavía aún más preferiblemente b= 7-17;
- 30
- c) introducir la mezcla obtenida en (b) en una bomba de digestión y dejar con o sin agitación en una estufa a una temperatura de entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, durante un tiempo de entre 1 h y 50 días;
- 35
- d) enfriar la mezcla obtenida en (c) y obtener el sólido por filtrado o por centrifugado, lavar con agua y secar; y

e) calcinar en presencia de un agente oxidante el producto seco obtenido en la etapa (d) a una temperatura de entre 300 °C y 1000 °C durante un tiempo de entre 0.5 h y 2 días.

- 5 8. Procedimiento de obtención del material cristalino según la reivindicación 7, donde el haluro del dicatión (p-Fenilendimetilen)bis (tripropilamonio) se encuentra como hidróxido de (p-Fenilendimetilen)bis (tripropilamonio), y es obtenido mediante un intercambio aniónico a partir del haluro correspondiente.
- 10 9. Procedimiento de obtención del material cristalino según cualquiera de las reivindicaciones 7 o 8, donde tras la etapa (a) y antes de la etapa (b) se deja reposar la mezcla obtenida durante un tiempo de entre 1h y 5 días, preferiblemente durante este reposo se aplica una agitación, hasta una relación de H₂O:SiO₂ de entre 2 y 100, preferiblemente de entre 5 y 50, y más
15 preferiblemente de entre 7 y 50, y aún más preferiblemente de entre 7 y 17, mediante evaporación de los disolventes.
- 20 10. Procedimiento de obtención del material cristalino según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde el calentamiento en una bomba de digestión de la etapa (c) es seleccionada de entre un autoclave en estático o un autoclave en agitación.
- 25 11. Procedimiento de obtención del material cristalino según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde para la obtención del haluro del dicatión (p-Fenilendimetilen)bis (tripropilamonio) de la etapa (a) comprende añadir gota a gota y en baño de hielo tripropilamina a una disolución de 1,4-bis(clorometil)benceno, dejando a reflujo y agitación durante un tiempo de entre 3 h y 7 días y separar el disolvente para la obtención de un sólido y lavarlo.
- 30 12. Procedimiento de obtención del material cristalino según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, donde en la etapa (b) además se añade un precursor de un elemento seleccionado de entre Al, B, Ga, Fe, Ti, Sn, Zn, V y cualquier combinación de los anteriores en una relación molar entre dichos elemento y silicio de entre 0,001 y 0,2000, y preferiblemente de entre 0,001 y 0,100.
- 35 13. Procedimiento de obtención del material cristalino según la reivindicación 12, donde el precursor es de aluminio y donde dicho precursor es seleccionado de

entre isopropóxido de aluminio nitrato de aluminio o cualquier otra sal de aluminio, en una relación molar de entre el precursor en su forma de óxido equivalente, el Al_2O_3 y el SiO_2 de entre 0,0005 y 0,1000, y preferiblemente de entre 0,0005 y 0,0500.

5

14. Uso del material cristalino descrito según las reivindicaciones 1 a 6 como catalizador.

10

15. Uso del material cristalino descrito según la reivindicación 5, como catalizador ácido.

16. Uso del material cristalino descrito según la reivindicación 4 o 5, como catalizador redox.

15

17. Uso del material cristalino descrito según las reivindicaciones 1 a 6 para la separación de moléculas como tamiz molecular o por diferencias de difusión a través de su espacio vacío.

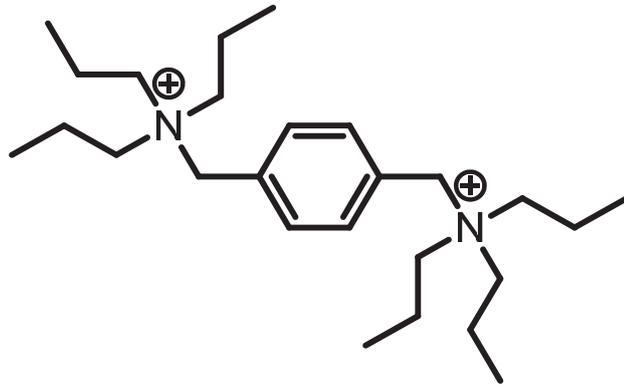


Fig. 1

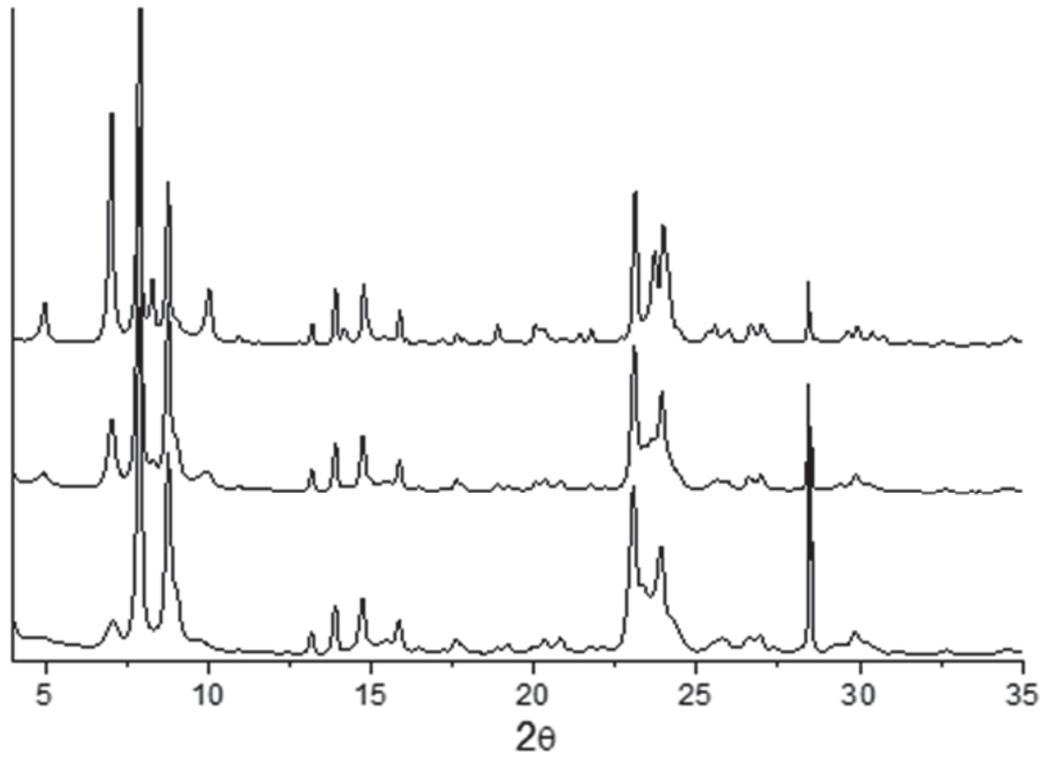


Fig. 2

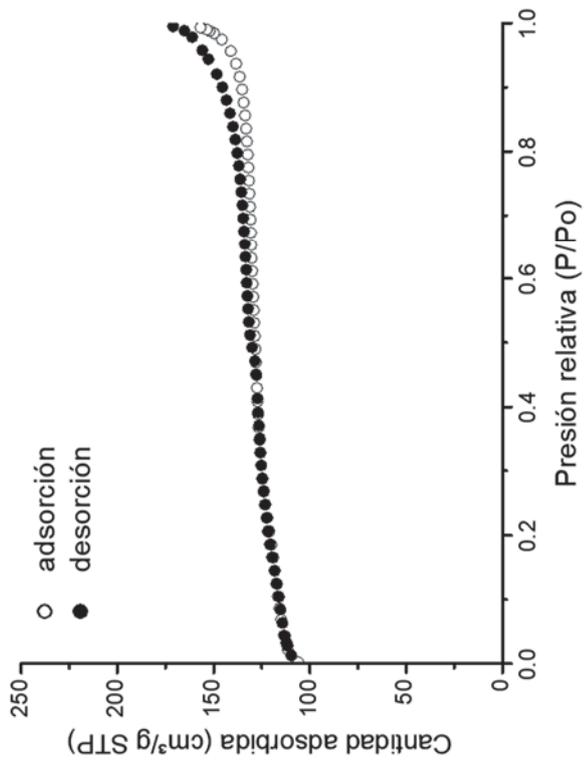
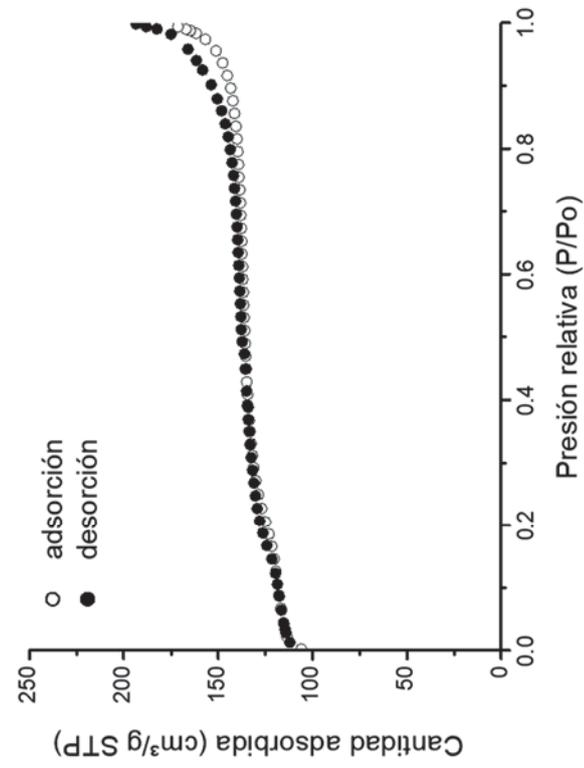


Fig. 3

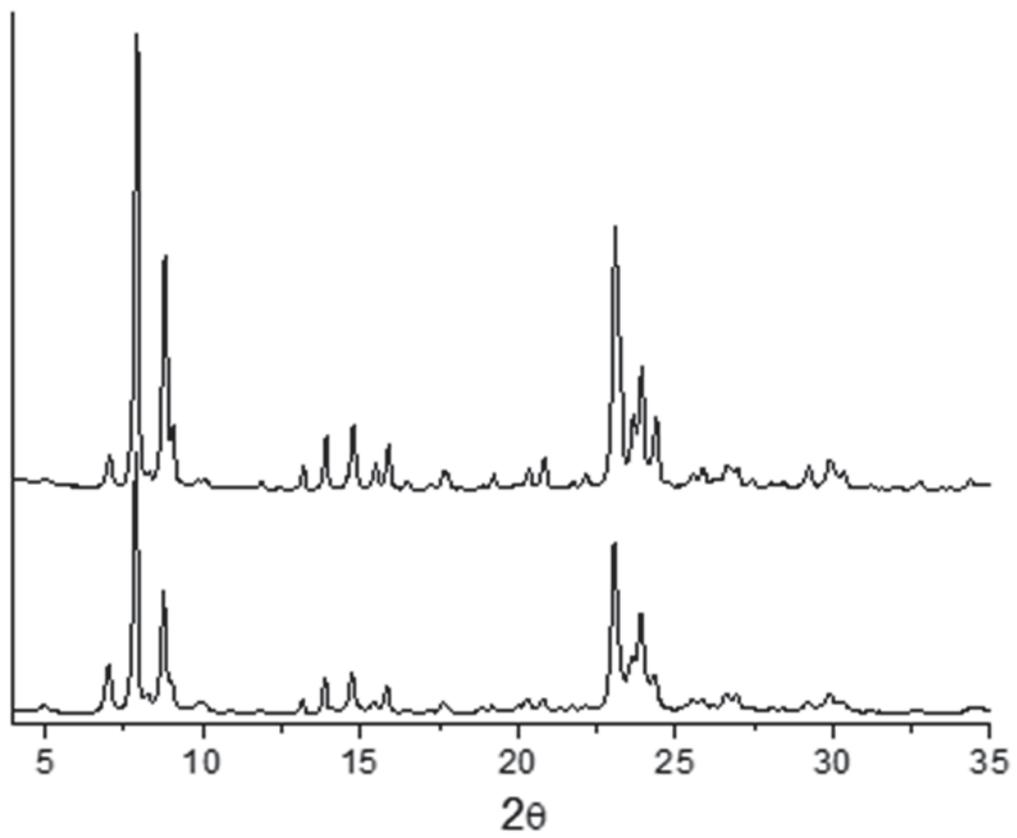


Fig. 5