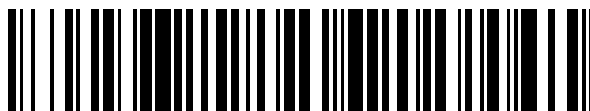


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 592**

51 Int. Cl.:

B01J 29/86 (2006.01)

C01B 39/12 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2016 E 16197927 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3165281**

54 Título: **Procedimiento para producir un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE, un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE y uso del mismo**

30 Prioridad:

09.11.2015 CN 201510753821

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

26.03.2020

73 Titular/es:

**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)
22 Chaoyangmen North Street Chaoyang District
Beijing 100728, CN y
SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF
PETROCHEMICAL TECHNOLOGY, SINOPEC
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**YANG, WEIMIN;
WANG, ZHENDONG;
SUN, HONGMIN;
ZHANG, BIN y
LUO, YI**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 750 592 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

Procedimiento para producir un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE, un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE y uso del mismo

Campo técnico

La presente invención se refiere a un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE (*stacking-fault energy*, energía de defecto de apilamiento), a un procedimiento para producir el mismo y al uso del mismo.

Antecedentes de la técnica

En la industria, los materiales inorgánicos porosos se han usado ampliamente como catalizadores y soportes de catalizador. Estos materiales porosos incluyen generalmente materiales porosos amorfos, tamices moleculares cristalinos y materiales en capas modificados. La mínima diferencia en la estructura entre cualesquiera dos materiales puede indicar una diferencia significativa en propiedades como rendimiento catalítico y capacidad de adsorción entre los mismos, y además una diferencia en parámetros disponibles usados para caracterizar la misma, tales como morfología, área superficial específica o tamaño de poro.

La estructura de un tamiz molecular se confirma específicamente mediante el patrón de difracción de rayos X (DRX), mientras que el patrón de difracción de rayos X (DRX) se determina mediante difracción de rayos X en polvo con una fuente de rayos Cu-K α y un filtro de Ni. Tamices moleculares diferentes tienen patrones de DRX característicos diferentes. Los tamices moleculares conocidos, como zeolita de tipo A, zeolita de tipo Y, tamiz molecular MCM-22 y así sucesivamente, tienen sus patrones de DRX característicos respectivamente.

Al mismo tiempo, dos tamices moleculares, si comparten el mismo patrón de DRX característico pero comprenden diferentes combinaciones de elementos del esqueleto, se identificarán como tamices moleculares diferentes. Por ejemplo, el tamiz molecular TS-1 (documento US4410501) y el tamiz molecular ZSM-5 (documento US3702886) comparten el mismo patrón de DRX característico pero comprenden diferentes combinaciones de elementos del esqueleto. Específicamente, el tamiz molecular TS-1 comprende Si y Ti como elementos del esqueleto, mostrando una capacidad de oxidación catalítica, mientras que el tamiz molecular ZSM-5 comprende Si y Al como elementos del esqueleto, mostrando una capacidad catalítica ácida.

Además, dos tamices moleculares, si comparten el mismo patrón de DRX característico y la misma combinación de elementos del esqueleto pero con cantidades relativas diferentes de los elementos del esqueleto, también se identificarán como tamices moleculares diferentes. Por ejemplo, la zeolita X (documento US2882244) y la zeolita Y (documento US3130007), comparten el mismo patrón de DRX característico y la misma combinación de elementos del esqueleto (Si y Al), pero con cantidades relativas diferentes de Si y Al. Específicamente, la zeolita X tiene una razón molar de Si/Al de menos de 1,5, mientras que la zeolita Y tiene una razón molar de Si/Al de más de 1,5.

Entre los tamices moleculares conocidos, los tamices moleculares que tienen la estructura de SFE comparten el mismo patrón de DRX tal como se ilustra en la siguiente tabla. El tamiz molecular típico que tiene la estructura de SFE es el tamiz molecular SSZ-48 (que tiene una composición química de $40 < X O_2 / Y_2 O_3 < 100$), que se sintetizó por la empresa Chevron en el año 1997 (documento US6080382).

2θ ($^\circ$) ^(a)	espaciado d (\AA) ^(b)	Intensidad relativa ($I/I_0 \times 100$)
6,50	13,59	w-s
7,98	11,07	s-vs
9,36	9,45	m
11,27	7,85	w-m
20,02	4,43	s
22,65	3,92	vs
24,13	3,69	vs
26,45	3,37	w-m
27,92	3,19	w-m
35,95	2,50	m

a: $\pm 0,3^\circ$, b: cambiado con 2θ .

La publicación J. Phys. Chem. B 1999, 103, 8245-8250 informó un procedimiento para producir el tamiz molecular

SSZ-48, en el que $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=63$ y la duración de la cristalización es de 49 días. La publicación Microporous and Mesoporous Materials 52 (2002) 19-28 informó un procedimiento para producir el tamiz molecular SSZ-48, en el que $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=42$ y la duración de la cristalización es de 60 días, o $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=50$ y una duración de la cristalización de 42 días.

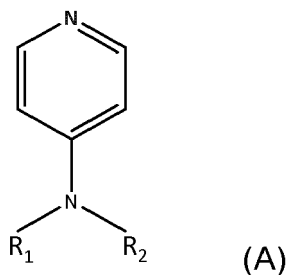
El documento US 2011/0011810 A1 divulga un sólido cristalino IM-18 que tiene un diagrama de difracción de rayos X específico y que contiene Si y Ge como elementos esenciales.

Sumario de la invención

Los presentes inventores, sobre la base de la técnica anterior, encontraron un nuevo procedimiento para producir un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE, en comparación con la técnica anterior, que muestra al menos tales méritos como duración de la cristalización significativamente reducida, lográndose así la presente invención.

Específicamente, esta invención se refiere a los siguientes aspectos.

1. Un procedimiento para producir un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE, que incluye una etapa de cristalización de una mezcla que comprende una primera fuente de óxido, una segunda fuente de óxido, una plantilla orgánica y agua para obtener un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE, y opcionalmente, una etapa de calcinación del tamiz molecular obtenido, en el que la plantilla orgánica se selecciona de un compuesto representado por la siguiente fórmula (A), una sal de amonio cuaternario de la misma y un hidróxido de amonio cuaternario de la misma, preferiblemente 4-dimetilaminopiridina,



en la que R_1 y R_2 pueden ser idénticos o diferentes entre sí, representando cada uno independientemente un alquilo C_{1-2} , en la que el procedimiento es tal como se define en la reivindicación 1, en la que la razón molar entre la primera fuente de óxido (como el primer óxido), la segunda fuente de óxido (como el segundo óxido), la plantilla orgánica y el agua es de $1:(0,001-1/3):(0,01-1,6):(4-40)$.

3. El procedimiento según cualquiera de los aspectos precedentes, en el que la razón molar entre la primera fuente de óxido (como el primer óxido), la segunda fuente de óxido (como el segundo óxido), la plantilla orgánica y el agua es de $1:(0,002-0,25):(0,01-1,0):(4-40)$, preferiblemente de $1:(0,004-0,1):(0,01-1,0):(4-30)$, más preferiblemente de $1:(0,004-0,05):(0,01-0,9):(4-30)$, aún más preferiblemente de $1:(0,004-0,025):(0,01-0,8):(4-30)$, aún más preferiblemente de $1:(0,005-0,02):(0,02-0,8):(4-30)$, aún más preferiblemente de $1:(0,01-0,02):(0,04-0,7):(4-26)$.

4. El procedimiento según cualquiera de los aspectos precedentes, en el que la cristalización se realiza en condiciones de cristalización, y las condiciones de cristalización incluyen: una temperatura de cristalización de 130-210°C, preferiblemente de 140-190°C, una duración de la cristalización de 10 h a 10 días, preferiblemente de 10 h a 5 días, más preferiblemente de 1-3 días.

5. El procedimiento según cualquiera de los aspectos precedentes, en el que la mezcla comprende una fuente de flúor, y la razón molar de la fuente de flúor con respecto a la primera fuente de óxido (como el primer óxido) es de $(0,1-2,0):1$, preferiblemente de $(0,1-1,0):1$, más preferiblemente de $(0,1-0,6):1$.

6. El procedimiento según cualquiera de los aspectos precedentes, en el que la primera fuente de óxido y la segunda fuente de óxido se derivan del mismo tamiz molecular que comprende simultáneamente el primer óxido y el segundo óxido.

7. El procedimiento según cualquiera de los aspectos precedentes, en el que el tamiz molecular que tiene la estructura de SFE tiene una composición química empírica tal como se ilustra mediante la fórmula "el primer óxido · el segundo óxido", en el que la razón molar del primer óxido con respecto al segundo óxido es de 2-500, preferiblemente de 3-500, más preferiblemente de 10-400, más preferiblemente de 20-250, más preferiblemente más de 40 menos de 250, más preferiblemente de 50-200, más preferiblemente de 50-100, el primer óxido es sílice, el segundo óxido es óxido de boro o una combinación de óxido de boro y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en alúmina, óxido de hierro, óxido de titanio y óxido de vanadio, más preferiblemente óxido de boro, una combinación de óxido de boro y alúmina o una combinación de óxido de boro y óxido de titanio, el tamiz molecular

que tiene la estructura de SFE es preferiblemente un tamiz molecular SSZ-48.

8. Un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE, preparado mediante un procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que tiene una composición química empírica tal como se ilustra mediante la fórmula "SiO₂·B₂O₃·Al₂O₃", o una composición química empírica tal como se ilustra mediante la fórmula "SiO₂·B₂O₃·TiO₂", en la que SiO₂/Al₂O₃=1:(0,002-0,1), más preferiblemente SiO₂/Al₂O₃=1:(0,004-0,05), más preferiblemente SiO₂/Al₂O₃=1:(0,004-0,025), más preferiblemente SiO₂/Al₂O₃=1:(0,005-0,02), más preferiblemente SiO₂/Al₂O₃=1:(0,01-0,02) o SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,002-0,1), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,004-0,05), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,004-0,025), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,005-0,02), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,01-0,02), preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,002-0,1), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,004-0,05), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,004-0,025), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,005-0,02), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,01-0,02).

9. Una composición de tamiz molecular, que comprende un tamiz molecular producido en línea con el procedimiento según cualquiera de los aspectos precedentes o el tamiz molecular según cualquiera de los aspectos precedentes, y un aglutinante.

10. Uso de un tamiz molecular producido en línea con el procedimiento según cualquiera de los aspectos precedentes, el tamiz molecular según cualquiera de los aspectos precedentes o la composición del tamiz molecular según cualquiera de los aspectos precedentes como adsorbente o catalizador para convertir un compuesto orgánico.

11. Uso según cualquiera de los aspectos precedentes, en el que el catalizador para convertir un compuesto orgánico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un catalizador de isomerización de alcanos, un catalizador para la alquilación entre olefinas y compuestos aromáticos, un catalizador de isomerización de olefinas, un catalizador de craqueo de naftas, un catalizador para la alquilación entre alcoholes y compuestos aromáticos, un catalizador de hidratación de olefinas y un catalizador de desproporción de compuestos aromáticos.

Efectos técnicos

Según la presente invención, el procedimiento para producir un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE se ha simplificado significativamente en comparación con la técnica anterior, facilitándose así producir un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE, y por tanto es más viable industrialmente.

Según la presente invención, en comparación con la técnica anterior, la duración de la cristalización se ha reducido significativamente con el presente procedimiento para producir un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE. Por ejemplo, para producir el tamiz molecular SSZ-48, la técnica anterior generalmente necesita una duración de aproximadamente 42 días, mientras que según la presente invención, la duración es más probablemente de 2 días o incluso más corta. Como se reduce la duración de la cristalización, es posible reducir el periodo de producción de un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE, lo que conduce a una reducción en el consumo de energía.

Según la presente invención, en comparación con la técnica anterior, es posible reducir significativamente la cantidad de agua que va a usarse con el presente procedimiento para producir un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE. Por ejemplo, para producir por ejemplo el tamiz molecular SSZ-48, la razón molar de H₂O con respecto al primer óxido puede reducirse hasta un valor tan bajo como 5 o menos en el procedimiento de la presente invención. La reducción en el consumo de agua conducirá a un mayor aumento en el rendimiento en una sola etapa, un mayor aumento en la eficacia de producción, y al mismo tiempo, una reducción significativa en el consumo de energía y la producción de agua residual.

Según la presente invención, en comparación con la técnica anterior, es posible reducir significativamente la cantidad de la plantilla orgánica que va a usarse con el presente procedimiento para producir un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE. Por ejemplo, para producir por ejemplo el tamiz molecular SSZ-48, la razón molar de la plantilla orgánica con respecto al primer óxido puede reducirse hasta un valor tan bajo como 0,05 o menos. La reducción en el consumo de la plantilla orgánica conducirá a una mayor reducción en el coste de producción y en la producción de agua residual que contiene nitrógeno, revelando una naturaleza respetuosa con el medio ambiente.

Según la presente invención, es posible para el presente procedimiento producir un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE para producir directamente (por ejemplo, mediante cristalización en una etapa) un tamiz molecular que contiene un heteroátomo (por ejemplo, Ti o Al) que tiene la estructura de SFE. Produciendo directamente un tamiz molecular que contiene un heteroátomo que tiene la estructura de SFE, se resuelven de manera eficaz los problemas tales como procedimiento de producción complicado, coste de producción alto e introducción de heteroátomo insuficiente, en relación con la técnica anterior.

Descripción de la figura

La figura 1 ilustra el patrón de difracción de rayos X (DRX) del tamiz molecular producido en el ejemplo 1.

Modo específico para llevar a cabo esta invención

Esta invención se describirá en detalle a continuación en el presente documento con referencia a las siguientes realizaciones específicas. Sin embargo, debe apreciarse que el alcance de protección de esta invención no debe interpretarse como limitada a estas realizaciones específicas, sino más bien determinado por las reivindicaciones adjuntas.

En el contexto de esta memoria descriptiva, un tamiz molecular, antes de cualquier otro material (por ejemplo, plantillas orgánicas) que el agua y los iones metálicos que se han llenado en sus poros durante la producción del mismo se eliminan de los poros, se denomina "precursor".

En el contexto de esta memoria descriptiva, en los datos de DRX del tamiz molecular, w, m, s, vs indican la intensidad de un pico de difracción, refiriéndose w a débil, m a medio, s a fuerte, vs a muy fuerte, que es bien conocido en este campo. En general, w representa un valor de menos de 20; m representa un valor de 20-40; s representa un valor de 40-70; vs representa un valor de más de 70.

En el contexto de esta memoria descriptiva, la estructura del tamiz molecular se confirma mediante el patrón de difracción de rayos X (DRX), mientras que el patrón de difracción de rayos X (DRX) se determina mediante difracción de rayos X en polvo con una fuente de rayos Cu-K α y un filtro de Ni. Antes de la determinación, se observa el estado cristalino de la muestra de prueba mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), para confirmar que sólo presenta un tipo de cristal en el mismo, lo que indica que el tamiz molecular como muestra de prueba se presenta como una fase pura, y luego la determinación de DRX se realiza sobre el mismo, para asegurar que no existen picos de interferencia de otro cristal en el patrón de DRX.

En el contexto de esta memoria descriptiva, por área superficial específica, se refiere al área total por unidad de masa de una muestra, que incluye el área superficial interna y el área superficial externa. Un material no poroso sólo tiene área superficial externa, como el cemento Portland o algún polvo de mineral de arcilla, mientras que un material poroso tiene un área superficial externa y un área superficial interna, como la fibra de asbestos, diatomita o tamicos moleculares. En un material poroso, el área superficial de poros que tienen un diámetro de menos de 2 nm se denomina área superficial interna, mientras que el área superficial obtenida restando el área superficial interna del área superficial total se denomina área superficial externa. El área superficial externa por unidad de masa de una muestra se denomina área superficial externa específica.

En el contexto de esta memoria descriptiva, por volumen de poro, se refiere al volumen de poros por unidad de masa de un material poroso (por ejemplo, un tamiz molecular). Por volumen de poro total, se refiere al volumen de todos los poros (generalmente, que implican sólo poros que tienen un diámetro de poro de menos de 50 nm) por unidad de masa de un tamiz molecular. Por volumen de microporo, se refiere al volumen de todos los microporos (generalmente referido a poros que tienen un diámetro de poro de menos de 2 nm) por unidad de masa de un tamiz molecular.

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE. Como el tamiz molecular que tiene la estructura de SFE, es preferiblemente un tamiz molecular SSZ-48. En vista de esto, según una realización preferida de la presente invención, esta invención se refiere a un procedimiento para producir un tamiz molecular SSZ-48.

Según la presente invención, el tamiz molecular que tiene la estructura de SFE tiene una composición química empírica tal como se ilustra mediante la fórmula "el primer óxido · el segundo óxido". Se conoce que, un tamiz molecular contendrá a veces (de manera especialmente inmediata después de la producción del mismo) una determinada cantidad de agua, sin embargo, esta invención no especifica o identifica cuánto puede ser esta cantidad, ya que la presencia o ausencia de agua no cambiará sustancialmente el patrón de DRX del presente tamiz molecular. En este contexto, la composición química empírica realmente representa una composición química anhidra de este tamiz molecular. Además, resulta obvio que la composición química empírica representa la composición química marco del tamiz molecular.

Según la presente invención, en el tamiz molecular, la razón molar del primer óxido con respecto al segundo óxido es generalmente de 2-500, preferiblemente de 3-500, más preferiblemente de 10-400, más preferiblemente de 20-250, más preferiblemente más de 40 menos de 250, más preferiblemente de 50-200, más preferiblemente de 50-100.

Según la presente invención, en el tamiz molecular, el primer óxido es sílice.

Según la presente invención, en el tamiz molecular, el segundo óxido es óxido de boro o una combinación de óxido de boro y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en alúmina, óxido de hierro, óxido de titanio y óxido de vanadio, más preferiblemente óxido de boro, una combinación de óxido de boro y alúmina o una combinación de óxido de boro y óxido de titanio.

Según una realización de la presente invención, el primer óxido es sílice y el segundo óxido es óxido de boro.

Según otra realización de la presente invención, el primer óxido es sílice y el segundo óxido es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxido de boro y alúmina.

5 Según una realización de la presente invención, si se usan múltiples óxidos en combinación, la razón molar entre cada dos óxidos es generalmente de 1-99,6:99-0,4, preferiblemente de 33-99,5:67-0,5, más preferiblemente de 50-99:50-1, más preferiblemente de 60-99:40-1, más preferiblemente de 66-98:34-2, más preferiblemente de 66-97:34-3. Según una realización de la presente invención, el tamiz molecular que tiene la estructura de SFE tiene una
10 composición química empírica tal como se ilustra mediante la fórmula "SiO₂·B₂O₃", en la que SiO₂/B₂O₃=1:(0,002-0,1), más preferiblemente SiO₂/B₂O₃=1:(0,004-0,05), más preferiblemente SiO₂/B₂O₃=1:(0,004-0,025), más preferiblemente SiO₂/B₂O₃=1:(0,005-0,02), más preferiblemente SiO₂/B₂O₃=1:(0,01-0,02).

15 Según una realización de la presente invención, el tamiz molecular que tiene la estructura de SFE tiene una composición química empírica tal como se ilustra mediante la fórmula "SiO₂·B₂O₃·Al₂O₃", en la que SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,002-0,1), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,004-0,05), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,004-0,025), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,005-0,02), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,01-0,02). Según una realización de la presente invención, el tamiz molecular que tiene la
20 estructura de SFE tiene una composición química empírica tal como se ilustra mediante la fórmula "SiO₂·B₂O₃·TiO₂", en la que SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,002-0,1), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,004-0,05), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,004-0,025), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,005-0,02), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,01-0,02).

25 Según la presente invención, el tamiz molecular tiene un área superficial específica (mediante el método BET) de 250-600 m²/g, preferiblemente de 280-450 m²/g.

Según la presente invención, el tamiz molecular tiene un volumen de microporo (mediante el método t-plot) de 0,05-0,25 cm³/g, preferiblemente de 0,08-0,18 cm³/g.

30 Según la presente invención, el tamiz molecular tiene un tamaño de poro (mediante el método de adsorción de argón) de 0,6-0,73 nm, preferiblemente de 0,62-0,68 nm.

Según la presente invención, el tamiz molecular en forma calcinada tiene un patrón de difracción de rayos X tal como se ilustra sustancialmente en la siguiente tabla, indicándose así una estructura de SFE.

35

2θ (°) ^(a)	espaciado d (Å) ^(b)	Intensidad relativa (I/I ₀ × 100)
6,50	13,59	w-s
7,98	11,07	s-vs
9,36	94,5	m
11,27	7,85	w-m
20,02	4,43	s
22,65	3,92	vs
24,13	3,69	vs
26,45	3,37	w-m
27,92	3,19	w-m
35,95	2,50	m

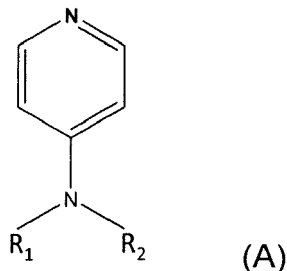
a: ± 0,3°, b: cambiado con 2θ.

40 Según la presente invención, el procedimiento para producir el tamiz molecular incluye una etapa de cristalización de una mezcla que comprende una primera fuente de óxido, una segunda fuente de óxido, una plantilla orgánica y agua (a continuación en el presente documento denominada la mezcla) en condiciones de cristalización, para obtener un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE (a continuación en el presente documento denominada la etapa de cristalización).

45 Según una realización preferida de la presente invención, la cristalización se realiza en una única etapa, es decir, se presenta como cristalización en una etapa. Mediante la cristalización en una etapa de la presente invención, es posible obtener directamente un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE con la mezcla, especialmente un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE que contiene un heteroátomo (por ejemplo, Ti o Al). En comparación con la cristalización en múltiples etapas de la técnica anterior, esto representa un avance tecnológico. Por ejemplo,

según esta realización preferida de la presente invención, cristalizando una mezcla que comprende simultáneamente una fuente de silicio, una fuente de boro, una fuente de aluminio, una plantilla orgánica y agua en condiciones de cristalización, es posible obtener directamente un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE tal como se ilustra mediante la fórmula "SiO₂·B₂O₃·Al₂O₃". Sin embargo, según la técnica anterior (que implica cristalización en múltiples etapas), sólo es posible obtener un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE tal como se ilustra mediante la fórmula "SiO₂·B₂O₃·Al₂O₃" obteniendo en primer lugar un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE tal como se ilustra mediante la fórmula "SiO₂·B₂O₃" y luego introduciendo Al en la estructura del tamiz molecular.

5 Según la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, la plantilla orgánica puede ser un compuesto representado por la siguiente fórmula (A), una sal de amonio cuaternario de la misma o un hidróxido de amonio cuaternario de la misma, preferiblemente 4-dimetilaminopiridina.



15 Según la presente invención, en la fórmula (A), R₁ y R₂ pueden ser idénticos o diferentes entre sí, representando cada uno independientemente un alquilo C₁₋₈, preferiblemente un alquilo C₁₋₄, más preferiblemente un alquilo C₁₋₂, lo más preferiblemente ambos metilo.

20 Según la presente invención, como la sal de amonio cuaternario del compuesto representado por la fórmula (A), puede ser a modo de ejemplo una estructura de nitrógeno cuaternario (N⁺) obtenida uniendo de manera adicional un alquilo C₁₋₈ (preferiblemente un alquilo C₁₋₄, más preferiblemente un alquilo C₁₋₂ o metilo) al átomo de N además de a los grupos R₁ y R₂. Como contraion del nitrógeno cuaternario, puede ser a modo de ejemplo un ion de halógeno como Br⁻, pero sin limitarse al mismo.

25 Según la presente invención, como el hidróxido de amonio cuaternario del compuesto representado por la fórmula (A), puede ser a modo de ejemplo una estructura de nitrógeno cuaternario (N⁺) obtenida uniendo de manera adicional un alquilo C₁₋₈ (preferiblemente un alquilo C₁₋₄, más preferiblemente un alquilo C₁₋₂ o metilo) al átomo de N además de a los grupos R₁ y R₂. Como contraion del nitrógeno cuaternario, se necesita un ion hidroxilo (OH⁻).

30 Según la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, la etapa de cristalización puede realizarse en línea con cualquier modo conocido en este campo, puede ser a modo de ejemplo un modo de mezclado de la primera fuente de óxido, la segunda fuente de óxido, la plantilla orgánica y el agua en razones predeterminadas, y luego cristalización de manera hidrotérmica de la mezcla obtenida en condiciones de cristalización.

35 Según la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, las condiciones de cristalización incluyen: una temperatura de cristalización de 130-210°C, preferiblemente de 140-190°C, una duración de la cristalización de 10 h a 10 días, preferiblemente de 10 h a 5 días, más preferiblemente de 1-3 días.

40 Según la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, la primera fuente de óxido es una fuente de silicio.

45 Según la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, la segunda fuente de óxido es una fuente de boro o una combinación de una fuente de boro y al menos una seleccionada del grupo que consiste en una fuente de aluminio, una fuente de hierro, una fuente de galio, una fuente de titanio, una fuente de tierra rara, una fuente de indio y una fuente de vanadio, más preferiblemente una fuente de boro, una combinación de una fuente de boro y una fuente de aluminio o una combinación de una fuente de boro y una fuente de titanio.

50 Según una realización de la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, la primera fuente de óxido es al menos una seleccionada del grupo que consiste en ácido silícico, gel de sílice, sol de sílice, tetralcoxisilano, vidrio soluble, la segunda fuente de óxido es una combinación de al menos una seleccionada del grupo que consiste en ácido bórico, óxido de boro y metaborato de sodio y al menos una seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de aluminio, aluminato de sodio, sales de aluminio, caolín, montmorillonita, titanato de tetra-n-butilo y tetracloruro de titanio. Como las sales de aluminio, pueden ser a modo de ejemplo sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, carbonato de aluminio, fosfato de aluminio, cloruro de aluminio o alumbre. Como los alcóxidos de aluminio, pueden ser a modo de ejemplo isopropóxido de aluminio, etóxido de aluminio, butóxido de aluminio.

55

Según la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, como la primera fuente de óxido, puede usarse cualquier fuente de óxido correspondiente conocida en este campo para este propósito. Por ejemplo, como la primera fuente de óxido (fuente de silicio), puede ser a modo de ejemplo ácido silícico, gel de sílice, sol de sílice, tetralcoxisilano o vidrio soluble. Como la primera fuente de óxido, puede usarse una clase o una mezcla de dos o más clases a cualquier razón entre las mismas.

Según la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, como la segunda fuente de óxido, puede usarse cualquier fuente de óxido correspondiente conocida en este campo para este propósito, incluyendo pero sin limitarse a los óxidos, alcóxidos, oxometalatos, acetatos, oxalatos, sales de amonio, sulfatos y nitratos del metal correspondiente en el segundo óxido. Como la segunda fuente de óxido (fuente de boro), puede ser a modo de ejemplo ácido bórico, sal de borato, bórax, trióxido de diboro. Como la segunda fuente de óxido, puede usarse una clase o una mezcla de dos o más clases a cualquier razón entre las mismas.

Según una realización de la presente invención, para la primera fuente de óxido, si se usan múltiples fuentes de óxido en combinación, la razón molar entre cada dos fuentes de óxido es generalmente de 1-99,6:99-0,4, preferiblemente de 33-99,5:67-0,5, más preferiblemente de 50-99:50-1, más preferiblemente de 60-99:40-1, más preferiblemente de 66-98:34-2, más preferiblemente de 66-97:34-3.

Según una realización de la presente invención, para la segunda fuente de óxido, si se usan múltiples fuentes de óxido en combinación, la razón molar entre cada dos fuentes de óxido es generalmente de 1-99,6:99-0,4, preferiblemente de 33-99,5:67-0,5, más preferiblemente de 50-99:50-1, más preferiblemente de 60-99:40-1, más preferiblemente de 66-98:34-2, más preferiblemente de 66-97:34-3.

Según una realización de la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, la primera fuente de óxido y la segunda fuente de óxido pueden derivarse de la misma fuente, específicamente puede ser a modo de ejemplo un tamiz molecular que comprende simultáneamente el primer óxido y el segundo óxido. En el presente documento, como el tamiz molecular, puede ser a modo de ejemplo el tamiz molecular ERB-1, el tamiz molecular Ti-MWW, el tamiz molecular Y, el tamiz molecular Beta, el tamiz molecular ZSM-5, el tamiz molecular B-ZSM-5, el tamiz molecular Fe-ZSM-5, el tamiz molecular B-MWW o el tamiz molecular TS-1.

Según una realización de la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, la razón molar entre la primera fuente de óxido (como el primer óxido), la segunda fuente de óxido (como el segundo óxido), la plantilla orgánica y el agua es de 1:(0,001-1/3):(0,01-1,6):(4-40), más preferiblemente de 1:(0,002-0,25):(0,01-1,0):(4-40), más preferiblemente de 1:(0,004-0,1):(0,01-1,0):(4-30), más preferiblemente de 1:(0,004-0,05):(0,01-0,9):(4-30), aún más preferiblemente de 1:(0,004-0,025):(0,01-0,8):(4-30), aún más preferiblemente de 1:(0,005-0,02):(0,02-0,8):(4-30), aún más preferiblemente de 1:(0,01-0,02):(0,04-0,7):(4-26).

Según una realización de la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, desde el punto de facilitar la obtención del tamiz molecular de la presente invención, la mezcla no contiene una fuente alcalina. Como la fuente alcalina, puede ser a modo de ejemplo sustancias alcalinas exceptuando la primera fuente de óxido, la segunda fuente de óxido y la plantilla orgánica, específicamente puede ser a modo de ejemplo cualquier fuente alcalina convencionalmente usada en este campo para alcalinizar el sistema de reacción, más específicamente puede ser a modo de ejemplo un álcali inorgánico que contiene un metal alcalino o metal alcalinotérreo como catión, especialmente NaOH y KOH. En el presente documento, por "no contiene una fuente alcalina", significa no introducir una fuente alcalina en la mezcla de manera no intencionada o a propósito.

Según una realización de la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, desde el punto de facilitar la obtención del tamiz molecular de la presente invención, la mezcla puede comprender además una fuente de flúor, o puede no comprender una fuente de flúor. Como la fuente de flúor, puede ser a modo de ejemplo fluoruro o una disolución acuosa del mismo, especialmente HF. En el presente documento, la razón molar de la fuente de flúor (si la hubiera) con respecto a la primera fuente de óxido (como el primer óxido) es de (0,1-2,0):1, preferiblemente de (0,1-1,0):1, más preferiblemente de (0,1-0,6):1.

Según una realización de la presente invención, en el procedimiento para producir el tamiz molecular, desde el punto de facilitar la obtención del tamiz molecular de la presente invención, al menos al comienzo de la etapa de cristalización, preferiblemente durante toda la etapa de cristalización, la mezcla se controla a pH=6-14, preferiblemente a pH=7-14, más preferiblemente a 8-14, más preferiblemente a 8,5-13,5, más preferiblemente a 9-12, más preferiblemente a 9-11.

Según esta invención, en el procedimiento, tras completarse la etapa de cristalización, puede usarse cualquier método de separación convencionalmente conocido en este campo para aislar un tamiz molecular de la mezcla de reacción obtenida como producto final, obteniéndose así el tamiz molecular de la presente invención. Como el método de separación, puede ser a modo de ejemplo un método en el que la mezcla de reacción obtenida se filtra, se lava y se seca. En el presente documento, puede realizarse el filtrado, el lavado y el secado de cualquier manera convencionalmente conocida en este campo. Específicamente, como la filtración, puede ser a modo de ejemplo un método de filtración simplemente por succión de la mezcla de reacción obtenida. Como el lavado, puede ser a modo

de ejemplo un método de lavado con agua desionizada. Como la temperatura de secado, puede ser a modo de ejemplo una temperatura de 40-250°C, preferiblemente una temperatura de 60-150°C, como la duración del secado, puede ser a modo de ejemplo una duración de 8-30 h, preferiblemente una duración de 10-20 h. El secado puede realizarse a presión normal o a presión reducida.

5 Según esta invención, en el procedimiento, si fuera necesario, el tamiz molecular obtenido puede calcinarse de manera que se elimina la plantilla orgánica y cualquier agua del mismo, obteniéndose así un tamiz molecular calcinado (es decir, el tamiz molecular en forma calcinada), que también se corresponde con el tamiz molecular de la presente invención. La calcinación puede realizarse de cualquier manera convencionalmente conocida en este campo, por ejemplo, la temperatura de calcinación es generalmente de 300-800°C, preferiblemente de 400-650°C, mientras que la duración de la calcinación es generalmente de 1-10 h, preferiblemente de 3-6 h. Además, la calcinación se realiza generalmente en una atmósfera que contiene oxígeno, por ejemplo, en una atmósfera de aire o en una atmósfera de oxígeno

15 Según la presente invención, los tamices moleculares obtenidos pueden usarse en cualquier forma física, por ejemplo, polvo, material particulado o un producto moldeado (por ejemplo, tira, trébol). Estas formas físicas pueden obtenerse de cualquier manera convencionalmente conocida en este campo, sin ninguna limitación específica de las mismas.

20 El tamiz molecular según esta invención puede combinarse con otro material, obteniéndose así una composición del tamiz molecular. Como estos otros materiales, pueden ser a modo de ejemplo un material activo y un material no activo. Como el material activo, puede ser a modo de ejemplo zeolitas sintetizadas y zeolitas naturales, como el material no activo (generalmente denominado aglutinante), puede ser a modo de ejemplo arcilla, albero, gel de sílice y alúmina. Como estos otros materiales, puede usarse una clase o una mezcla de dos o más clase a cualquier razón entre las mismas. Como la cantidad de estos otros materiales, puede usarse cualquier cantidad convencionalmente usada en este campo, sin ninguna limitación específica de la misma.

30 El tamiz molecular o la composición del tamiz molecular de la presente invención puede usarse como un adsorbente, por ejemplo, que va a usarse en una fase gaseosa o líquida para aislar al menos un componente de una mezcla formada por múltiples componentes. De este modo, una parte de o sustancialmente todo del al menos un componente puede aislarse de la mezcla. Específicamente, puede ser a modo de ejemplo un modo en el que el tamiz molecular o la composición del tamiz molecular se forma para poner en contacto la mezcla, adsorbiéndose así selectivamente este componente.

35 El tamiz molecular o la composición del tamiz molecular de la presente invención puede ser usado directamente o después de tratarse o convertirse (por ejemplo, después de someterse a intercambio iónico) en un modo convencionalmente usado en este campo respecto a un tamiz molecular como catalizador para convertir un compuesto orgánico (o como componente activo catalítico del mismo). Específicamente, según la presente invención, por ejemplo, los reactivos pueden formarse para realizar una reacción predeterminada en presencia del catalizador para convertir un compuesto orgánico para obtener el producto deseado. Como la reacción predeterminada, puede ser a modo de ejemplo isomerización de parafinas normales, alquilación en fase líquida entre benceno y etileno para producir etilbenceno, alquilación en fase líquida entre benceno y propeno para producir iso-propilbenceno, isomerización de buteno, reacción de craqueo de naftas, alquilación de benceno con etanol, hidratación de ciclohexeno, desproporción de tolueno para producir p-xileno, alquilación de tolueno con metanol para producir p-xileno o desproporción de iso-propilnaftaleno para producir 2,6-di(iso-propil)naftaleno. En vista de esto, como el catalizador para convertir un compuesto orgánico, puede ser a modo de ejemplo un catalizador de isomerización de alcanos, un catalizador para la alquilación entre olefinas y compuestos aromáticos, un catalizador de isomerización de olefinas, un catalizador de craqueo de naftas, un catalizador para la alquilación entre alcoholes y compuestos aromáticos, un catalizador de hidratación de olefinas o un catalizador de desproporción de compuestos aromáticos.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran en lugar de limitar esta invención.

Ejemplo 1

Se mezclaron hasta homogeneidad 10,995 g de la plantilla orgánica 4-dimetilaminopiridina, 54,0 g de agua, 0,470 g de ácido bórico, 22,5 g de sol de sílice (que contenía el 40% en peso de SiO₂), para obtener una mezcla con una razón (razón molar) de:

$$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=40$$

$$4\text{-dimetilaminopiridina}/\text{SiO}_2=0,6$$

$H_2O/SiO_2=25$

5 y luego se cargó en un reactor de acero inoxidable, se cristalizó con agitación a 175°C durante 3 días, tras completarse la cristalización, se filtró, se lavó, se secó, para obtener un precursor de tamiz molecular, que luego se calcinó en aire a 650°C durante 6 horas para obtener un tamiz molecular.

Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 1, mientras que el patrón de DRX del mismo se ilustró en la figura 1.

10 El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de 331 m²/g, un volumen de microporo de 0,12 cm³/g.

Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene SiO₂/B₂O₃=45,5.

15

Tabla 1

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
6,555	13,472	36,2
8,053	10,9694	85
9,376	9,4243	29,9
11,35	7,7899	10
14,145	6,2559	7,4
16,278	5,4409	14,5
16,831	5,2633	13,6
18,624	4,7604	16,3
18,956	4,6778	13,1
20,221	4,3879	65
22,825	3,8928	81,2
24,225	3,6709	100
26,749	3,33	20,4
28,146	3,1678	20,1
32,118	2,7846	3,2
32,683	2,7377	3,7
33,976	2,6364	2,8
36,156	2,4823	24,8
37,71	2,3835	3,7

Ejemplo 2 (referencia)

20 Se mezclaron hasta homogeneidad 36,651 g de la plantilla orgánica 4-dimetilaminopiridina, 45 g de agua, 3,488 g de dióxido de germanio, 1,336 g de ácido bórico, 75 g de sol de sílice (que contenía el 40% en peso de SiO₂), para obtener una mezcla con una razón (razón molar) de:

25 $(SiO_2+GeO_2)/B_2O_3=50$

4-dimetilaminopiridina/SiO₂=0,6

$H_2O/SiO_2=10$

30 y luego se cargó en un reactor de acero inoxidable, se cristalizó con agitación a 180°C durante 2 días, tras completarse la cristalización, se filtró, se lavó, se secó, para obtener un tamiz molecular en la forma sintetizada.

Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 2, mientras que el patrón de DRX es

similar a la figura 1.

El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de 346 m²/g, un volumen de microporo de 0,12 cm³/g.

Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene SiO₂/GeO₂=18,3, SiO₂/B₂O₃=52,5.

Tabla 2

2θ / °	d / Å	I/I ₀ × 100
6,517	13,5515	19,2
7,993	11,0521	71,8
9,336	9,465	21,7
11,331	7,8028	23,7
14,13	6,2626	6,7
16,218	5,4609	12,2
16,671	5,3134	12,4
18,506	4,7904	14,4
18,801	4,716	10,7
20,123	4,4091	60,8
22,765	3,9029	71,7
24,146	3,6828	100
26,473	3,3641	23,4
27,952	3,1894	20
29,25	3,0507	2,9
31,955	2,7984	3,2
32,668	2,7389	5,1
33,057	2,7076	3,7
34,678	2,5846	4
36,038	2,4901	26,2
36,924	2,4324	4,2
37,517	2,3953	4,3
39,017	2,3066	3,2

Ejemplo 3

Se mezclaron hasta homogeneidad 109,95 g de la plantilla orgánica 4-dimetilaminopiridina, 540 g de agua, 3,131 g de ácido bórico, 1,313 g de hidróxido de aluminio, 225,0 g de sol de sílice (que contenía el 40% en peso de SiO₂), para obtener una mezcla con una razón (razón molar) de:

$$\text{SiO}_2/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)=45$$

$$4\text{-dimetilaminopiridina}/\text{SiO}_2=0,6$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=25$$

y luego se cargó en un reactor de acero inoxidable, se cristalizó con agitación a 170°C durante 3 días, tras completarse la cristalización, se filtró, se lavó, se secó, y luego se calcinó en aire el precursor a 650°C durante 6 horas para obtener un tamiz molecular.

Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 3 mientras que el patrón de DRX es

similar a la figura 1.

El tamiz molecular resultante has un área superficial específica de 321 m²/g, un volumen de microporo de 0,13 cm³/g.

5 Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene SiO₂/B₂O₃=35,2, SiO₂/Al₂O₃=88,0.

10 Tabla 3

2θ / °	d / Å	I/I ₀ × 100
6,612	13,3574	39,2
8,034	10,9964	95,6
9,395	9,4055	31,6
11,329	7,8042	10,7
14,145	6,2561	8,4
16,201	5,4666	15,9
16,73	5,2947	15,9
18,882	4,696	11,7
20,182	4,3964	63,4
22,805	3,8963	74,4
24,186	3,6768	100
26,453	3,3666	25,4
28,011	3,1828	20,5
31,936	2,8	2,9
32,961	2,7152	4
34,496	2,5978	3,1
36,058	2,4888	20,8
37,729	2,3823	5,2

Ejemplo 4 (referencia)

15 Similar al ejemplo 2, excepto que (SiO₂+GeO₂)/B₂O₃=40, 4-dimetilaminopiridina/SiO₂=0,8, H₂O/SiO₂=25, se cristalizó a 170°C durante 70 horas.

Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 4 mientras que el patrón de DRX es similar a la figura 1

20 El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de 297 m²/g, un volumen de microporo de 0,11 cm³/g.

25 Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene SiO₂/GeO₂=19,2, (SiO₂+GeO₂)/B₂O₃=44,2.

Tabla 4

2θ / °	d / Å	I/I ₀ × 100
6,575	13,4316	21,3
8,034	10,9958	79,5
9,377	9,4242	25,5
11,425	7,7385	28,7
13,387	6,6087	3

14,148	6,2549	6,8
16,24	5,4536	12,8
16,75	5,2885	14,8
18,546	4,7802	14,2
18,921	4,6864	11,4
20,22	4,388	63,2
21,533	4,1233	2,4
22,844	3,8896	74,9
24,225	3,6709	100
26,572	3,3518	23,9
28,07	3,1762	21
29,271	3,0486	3,5
32,012	2,7935	2,7
33,02	2,7105	4,1
34,516	2,5964	4,7
36,136	2,4836	25,7
36,95	2,4308	2,9
37,637	2,3879	5
39,155	2,2988	3,3

Ejemplo 5

5 Similar al ejemplo 1, excepto que $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=39$, 4-dimetilaminopiridina/ $\text{SiO}_2=0,3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=25$, se cristalizó a 170°C durante 3 días.

Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 5 mientras que el patrón de DRX es similar a la figura 1.

10 El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de $343 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de microporo de $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$.

15 Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=41,5$.

Tabla 5

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
6,575	13,4314	32,8
8,053	10,9703	81,4
9,452	9,3493	29,7
11,309	7,818	10,8
14,167	6,2465	8,8
16,277	5,4412	12,4
16,751	5,2882	15,4
18,587	4,7698	16,4
18,919	4,6869	12,7
20,203	4,3917	64,1
22,864	3,8863	84,4
24,226	3,6708	100

26,711	3,3347	22,1
28,072	3,176	24,5
29,409	3,0346	4
32,08	2,7878	2,3
33,018	2,7107	3,4
34,541	2,5945	3,3
36,154	2,4824	25,3
37,072	2,423	2,3
37,715	2,3831	4

Ejemplo 6

5 Similar al ejemplo 1, excepto que $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=200$, 4-dimetilaminopiridina/ $\text{SiO}_2=0,2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=30$, se cristalizó a 170°C durante 80 horas.

Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 6 mientras que el patrón de DRX es similar a la figura 1.

10 El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de $347 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de microporo de $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$.

15 Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=168,0$.

Tabla 6

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
6,556	13,4705	31,5
8,053	10,9705	69,9
9,377	9,4239	24,2
11,366	7,7789	10,3
14,224	6,2214	8,2
16,296	5,4349	12,9
16,809	5,27	14,7
18,568	4,7747	15,9
18,94	4,6818	13,3
20,222	4,3878	63,1
22,864	3,8863	83,3
24,245	3,668	100
26,672	3,3395	24,6
28,05	3,1784	21,6
29,47	3,0284	3,6
31,208	2,8637	1,9
32,132	2,7834	3,6
32,887	2,7212	3,7
33,941	2,639	2,6
34,674	2,5849	2,5
36,155	2,4824	26,8
36,855	2,4368	2,3

ES 2 750 592 T3

37,677	2,3855	4,2
39,184	2,2971	2,1

Ejemplo 7

5 Similar al ejemplo 1, excepto que $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=50$, 4-dimetilaminopiridina/ $\text{SiO}_2=0,4$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=17,5$, se cristalizó a 170°C durante 2 días.

Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 7 mientras que el patrón de DRX es similar a la figura 1.

10 El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de $357 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de microporo de $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=54,2$.

15

Tabla 7

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
6,595	13,3912	30,4
8,054	10,9683	80,6
9,416	9,3843	26,7
11,347	7,7917	9,4
14,169	6,2453	7,9
16,3	5,4336	13,8
16,79	5,2761	11,9
18,605	4,7651	15,6
18,923	4,6858	13,5
20,223	4,3875	63,6
22,865	3,8861	82,1
24,264	3,6651	100
26,75	3,3299	22,5
28,091	3,1739	20,4
29,356	3,0399	3,5
32,095	2,7865	4,2
32,924	2,7182	3,7
34,6	2,5903	2,5
36,174	2,4811	26,3
36,967	2,4297	2,5
37,754	2,3808	4,6

Ejemplo 8

20 Similar al ejemplo 1, excepto que $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=70$, 4-dimetilaminopiridina/ $\text{SiO}_2=0,5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=25$, se cristalizó a 170°C durante 50 horas.

25 Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 8 mientras que el patrón de DRX es similar a la figura 1.

El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de $342 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de microporo de $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=69,1$.

Tabla 8

5

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
6,594	13,3928	42,3
8,053	10,9692	90,8
9,415	9,386	32,5
11,366	7,7787	12,1
14,168	6,2461	10,4
16,258	5,4473	13,3
16,75	5,2884	16,8
18,567	4,7748	18
18,901	4,6912	14,6
20,203	4,3917	67,1
22,845	3,8895	83
24,263	3,6652	100
26,691	3,3371	25,3
28,032	3,1805	25,1
29,256	3,0501	3,1
32,919	2,7186	4,3
33,933	2,6396	2,7
34,494	2,598	3,2
36,136	2,4836	24
36,914	2,433	3,5
37,715	2,3832	4,7

Ejemplo 9

10 Similar al ejemplo 1, excepto que $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=45$, 4-dimetilaminopiridina/ $\text{SiO}_2=0,36$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=25$, se cristalizó a 170°C durante 2 días.

Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 9 mientras que el patrón de DRX es similar a la figura 1.

15 El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de $331 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de microporo de $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=49,5$.

20

Tabla 9

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
6,556	13,4713	41
8,055	10,9668	88,3
9,415	9,3855	27,7
11,366	7,7787	9,7
14,169	6,2457	9,4

16,335	5,4221	14,9
16,752	5,2879	15,4
18,566	4,775	16,1
18,915	4,6877	11,8
20,222	4,3877	62,3
22,845	3,8895	78,1
24,245	3,6679	100
26,612	3,3468	25,5
28,05	3,1784	21,5
29,414	3,0341	4
32,092	2,7868	2,9
32,847	2,7244	3,6
34,49	2,5983	3,1
36,155	2,4824	23,6
37,657	2,3867	4,7

Ejemplo 10

5 Similar al ejemplo 3, excepto que se usó sulfato de aluminio como la fuente de aluminio, $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)=40$, 4-dimetilaminopiridina/ $\text{SiO}_2=0,4$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=25$, se cristalizó a 170°C durante 3 días.

Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 10 mientras que el patrón de DRX es similar a la figura 1.

10 El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de $288 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de microporo de $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=65,2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=108,3$.

15

Tabla 10

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
6,478	13,6332	29,6
7,995	11,0488	100
9,375	9,4258	31,8
11,268	7,8459	9
14,147	6,2551	8,4
16,238	5,4542	13,1
16,714	5,2997	14,1
18,268	4,8524	20,8
18,858	4,7018	12,3
20,123	4,4091	64,3
22,746	3,9063	76
24,166	3,6798	99,9
26,414	3,3714	25,4
27,913	3,1937	19,7
31,974	2,7968	4,3
32,665	2,7392	3,5

ES 2 750 592 T3

34,328	2,6101	3,3
36,074	2,4877	23,5
37,573	2,3918	5,1

Ejemplo 11

5 Similar al ejemplo 3, excepto que se usó nitrato de aluminio como la fuente de aluminio, $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)=100$, 4-dimetilaminopiridina/ $\text{SiO}_2=0,3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=25$, se cristalizó a 170°C durante 3 días.

Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 11 mientras que el patrón de DRX es similar a la figura 1.

10 El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de $288 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de microporo de $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=95,2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=266,3$.

15
Tabla 11

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
6,515	13,5549	39,1
8,016	11,021	98,7
9,357	9,4436	29,2
11,269	7,8457	10,1
14,072	6,2884	9,9
16,278	5,4408	16,5
16,73	5,2949	14,7
18,605	4,7652	17,1
20,163	4,4003	66,9
22,786	3,8994	77,8
24,224	3,6711	100
26,493	3,3616	25,1
28,03	3,1807	20,2
32,056	2,7898	3,1
32,7	2,7363	4,3
36,078	2,4875	22,4
37,678	2,3854	4,4

Ejemplo 12

20 Similar al ejemplo 1, excepto que se introdujo HF como la fuente de flúor, $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=45$, 4-dimetilaminopiridina/ $\text{SiO}_2=0,5$, $\text{F}/\text{SiO}_2=0,4$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=25$, se cristalizó a 170°C durante 48 horas.

25 Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 12 mientras que el patrón de DRX es similar a la figura 1.

El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de $318 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de microporo de $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$.

30 Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=51,2$.

Tabla 12

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
6,595	13,3909	30,3
8,053	10,9699	100
9,432	9,3693	39,2
11,31	7,817	12,4
14,166	6,2466	8,7
16,258	5,4473	12,8
16,729	5,2952	14,2
18,528	4,7848	15,8
18,883	4,6958	12,9
20,145	4,4042	31,4
22,784	3,8997	48,1
24,168	3,6795	55,9
26,629	3,3448	20,4
27,971	3,1872	20,6
28,507	3,1285	4,8
29,154	3,0606	4,3
32,028	2,7922	1,5
32,783	2,7295	3,7
34,42	2,6034	3,4
36,057	2,4889	10,8
37,598	2,3903	4,2
38,997	2,3077	1,6

Ejemplo 13

- 5 Similar al ejemplo 1, excepto que se añadió titanato de tetra-n-butilo como la fuente de titanio, $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=40$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=50$, 4-dimetilaminopiridina/ $\text{SiO}_2=0,8$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=25$, se cristalizó a 170°C durante 3 días.

Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 13 mientras que el patrón de DRX es similar a la figura 1.

- 10 El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de $335 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de microporo de $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$.

- 15 Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=46,2$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=55,1$.

Tabla 13

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
6,457	13,6776	34,2
7,993	11,0518	95
9,337	9,4641	27,1
11,29	7,8307	8,2
14,104	6,274	7
16,199	5,4672	14,5
16,632	5,3259	13,6

18,526	4,7853	14,9
20,122	4,4093	58,9
22,668	3,9195	71,9
24,088	3,6915	100
26,396	3,3738	23,1
27,991	3,185	20,4
31,951	2,7987	3,1
32,594	2,745	4,8
35,959	2,4954	24,3
37,495	2,3966	5,7

Ejemplo 14

5 Similar al ejemplo 1, excepto que $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=40$, 4-dimetilaminopiridina/ $\text{SiO}_2=0,06$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5$, se cristalizó a 170°C durante 3 días, tras completarse la cristalización, se filtró, se lavó, se secó, para obtener un precursor de tamiz molecular, y luego se calcinó al aire el precursor a 650°C durante 6 horas para obtener un tamiz molecular.

10 Los datos de DRX del tamiz molecular resultante se enumeraron en la tabla 14 mientras que el patrón de DRX es similar a la figura 1.

El tamiz molecular resultante tiene un área superficial específica de $292 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de microporo de $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$.

15 Si se determina mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), la muestra después de calcinarse tiene $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=46,8$.

Tabla 14

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
6,558	13,4677	24,6
8,056	10,9655	77
9,4	9,4012	25,2
11,311	7,8162	8,1
14,231	6,2184	5,8
16,854	5,2562	10,1
18,828	4,7094	9,7
20,228	4,3863	61
22,892	3,8816	71
24,253	3,6668	100
26,678	3,3387	19,5
28,099	3,173	17,2
29,342	3,0414	2,7
32,132	2,7834	3,5
32,878	2,7219	3,1
33,822	2,648	2,4
36,187	2,4802	26,8
37,111	2,4205	2,2
37,803	2,3778	4,5
46,821	1,9387	5,1

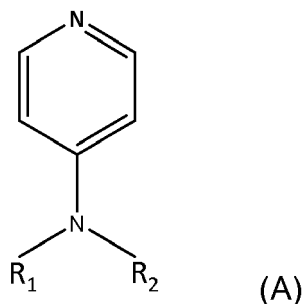
Ejemplo 15

5 Se sometieron a intercambio iónico 30 g del tamiz molecular producido en el ejemplo 3 en forma de polvo mediante una disolución acuosa de nitrato de amonio (con una concentración de 1 mol/l) durante 4 veces, se filtró, y se secó a 110°C, se calcinó en aire a 500°C durante 6 horas. Luego, se cargaron 1,5 g del tamiz molecular calcinado en un reactor de acero inoxidable de 100 ml, se introdujeron de manera adicional 35 g de iso-propilnaftaleno y se cerró el reactor. A 250°C, con agitación a 200 rpm, se realizó la reacción durante 48 horas. Tras completarse la reacción, se
10 enfrió el sistema hasta temperatura ambiente, después de aislarse de manera centrífuga el polvo de tamiz molecular del mismo, se analizó el producto de reacción en un cromatógrafo de gases Agilent 19091N-236, indicando una conversión de iso-propilnaftaleno del 22,82%, y una selectividad total para el producto deseado 2,6-di(iso-propil)naftaleno y 2,7-di(iso-propil)naftaleno del 79,88%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE, que incluye una etapa de cristalización de una mezcla que comprende una primera fuente de óxido, una segunda fuente de óxido, una plantilla orgánica y agua para obtener un tamiz molecular que tiene la estructura de SFE, y

opcionalmente, una etapa de calcinación del tamiz molecular obtenido, en el que la plantilla orgánica se selecciona de un compuesto representado por la siguiente fórmula (A), preferiblemente 4-dimetilaminopiridina,



en la que R_1 y R_2 pueden ser idénticos o diferentes entre sí, representando cada uno independientemente un alquilo C_{1-2} , y

en la que la primera fuente de óxido es una fuente de silicio,

la segunda fuente de óxido es una fuente de boro o una combinación de una fuente de boro y al menos una seleccionada del grupo que consiste en una fuente de aluminio, una fuente de hierro, una fuente de titanio y una fuente de vanadio, preferiblemente una fuente de boro, una combinación de una fuente de boro y una fuente de aluminio o una combinación de una fuente de boro y una fuente de titanio, y

la razón molar entre la primera fuente de óxido (como el primer óxido), la segunda fuente de óxido (como el segundo óxido), la plantilla orgánica y el agua es de 1:(0,001-1/3):(0,01-1,6):(4-40).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la razón molar entre la primera fuente de óxido (como el primer óxido), la segunda fuente de óxido (como el segundo óxido), la plantilla orgánica y el agua es de 1:(0,002-0,25):(0,01-1,0):(4-40), preferiblemente de 1:(0,004-0,1):(0,01-1,0):(4-30), más preferiblemente de 1:(0,004-0,05):(0,01-0,9):(4-30), aún más preferiblemente de 1:(0,004-0,025):(0,01-0,8):(4-30), aún más preferiblemente de 1:(0,005-0,02):(0,02-0,8):(4-30), aún más preferiblemente de 1:(0,01-0,02):(0,04-0,7):(4-26).

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cristalización se realiza en condiciones de cristalización, y las condiciones de cristalización incluyen: una temperatura de cristalización de 130-210°C, preferiblemente de 140-190°C, una duración de la cristalización de 10 h a 10 días, preferiblemente de 10 h a 5 días, más preferiblemente de 1-3 días.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla comprende una fuente de flúor, y la razón molar de la fuente de flúor con respecto a la primera fuente de óxido (como el primer óxido) es de (0,1-2,0):1, preferiblemente de (0,1-1,0):1, más preferiblemente de (0,1-0,6):1.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la primera fuente de óxido y la segunda fuente de óxido se derivan del mismo tamiz molecular que comprende simultáneamente el primer óxido y el segundo óxido.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular que tiene la estructura de SFE tiene una composición química empírica tal como se ilustra mediante la fórmula "el primer óxido · el segundo óxido",

en el que la razón molar del primer óxido con respecto al segundo óxido es de 2-500, preferiblemente de 3-500, más preferiblemente de 10-400, más preferiblemente de 20-250, más preferiblemente más de 40 menos de 250, más preferiblemente de 50-200, más preferiblemente de 50-100,

el primer óxido es sílice,

el segundo óxido es óxido de boro o una combinación de óxido de boro y al menos uno seleccionado del

grupo que consiste en alúmina, óxido de hierro, óxido de titanio y óxido de vanadio, preferiblemente óxido de boro, una combinación de óxido de boro y alúmina o una combinación de óxido de boro y óxido de titanio, el tamiz molecular que tiene la estructura de SFE es preferiblemente un tamiz molecular SSZ-48.

- 5 7. Tamiz molecular que tiene la estructura de SFE, preparado mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que tiene una composición química empírica tal como se ilustra mediante la fórmula "SiO₂·B₂O₃·Al₂O₃", o una composición química empírica tal como se ilustra mediante la fórmula "SiO₂·B₂O₃·TiO₂", en las que SiO₂/Al₂O₃=1:(0,002-0,1), preferiblemente SiO₂/Al₂O₃=1:(0,004-0,05), más preferiblemente SiO₂/Al₂O₃=1:(0,004-0,025), más preferiblemente SiO₂/Al₂O₃=1:(0,005-0,02), más preferiblemente SiO₂/Al₂O₃=1:(0,01-0,02) o SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,002-0,1), preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,004-0,05), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,004-0,025), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,005-0,02), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+Al₂O₃)=1:(0,01-0,02), preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,002-0,1), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,004-0,05), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,004-0,025), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,005-0,02), más preferiblemente SiO₂/(B₂O₃+TiO₂)=1:(0,01-0,02).
- 10
- 15
8. Composición de tamiz molecular, que comprende un tamiz molecular producido en línea con el procedimiento según la reivindicación 1 o el tamiz molecular según la reivindicación 7, y un aglutinante.
- 20
9. Uso de un tamiz molecular producido en línea con el procedimiento según la reivindicación 1, el tamiz molecular según la reivindicación 7 o la composición del tamiz molecular según la reivindicación 9 como adsorbente o catalizador para convertir un compuesto orgánico.
- 25
10. Uso según la reivindicación 9, en el que el catalizador para convertir un compuesto orgánico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un catalizador de isomerización de alcanos, un catalizador para la alquilación entre olefinas y compuestos aromáticos, un catalizador de isomerización de olefinas, un catalizador de craqueo de naftas, un catalizador para la alquilación entre alcoholes y compuestos aromáticos, un catalizador de hidratación de olefinas y un catalizador de desproporción de compuestos aromáticos.

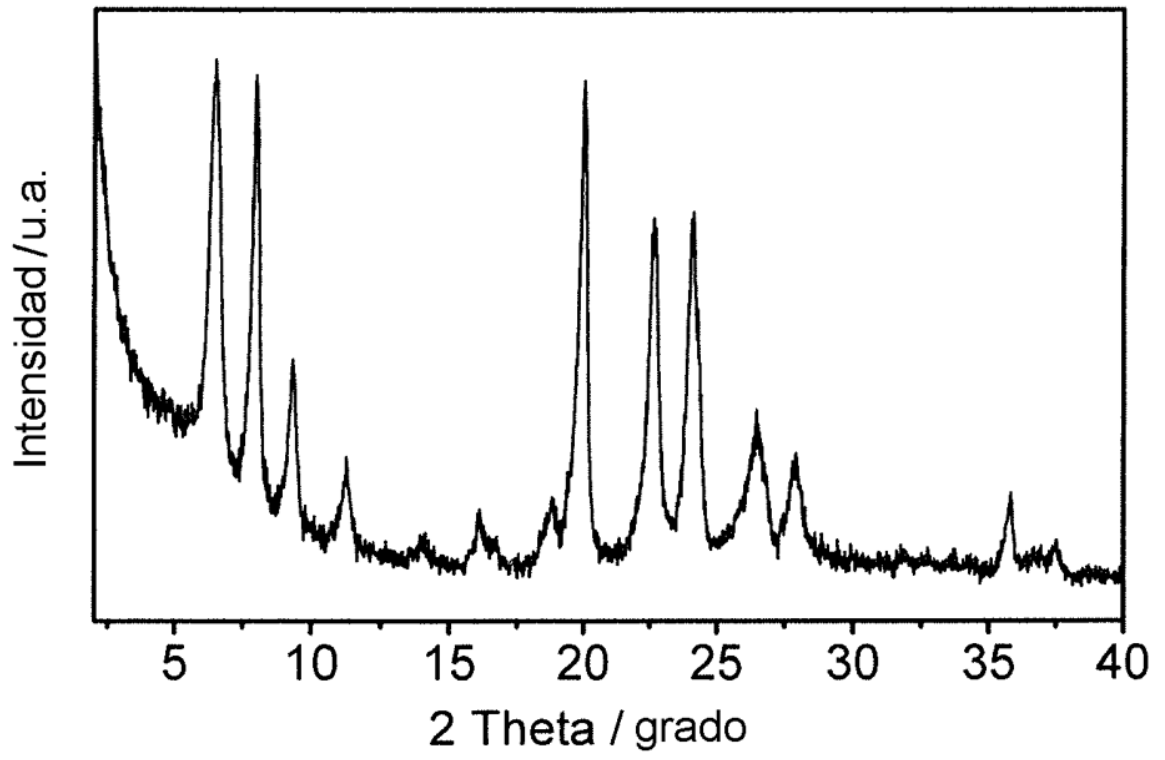


Fig.1