

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 826**

51 Int. Cl.:

C01B 39/26 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2016 PCT/US2016/014264**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016 WO16126431**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2016 E 16709611 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3253713**

54 Título: **Procedimiento para preparar un tamiz molecular**

30 Prioridad:

04.02.2015 US 201562111730 P
23.03.2015 EP 15160258

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2020

73 Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)
5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520, US

72 Inventor/es:

LAI, WENYIH, F.;
ROLLMAN, NICHOLAS, S. y
CAO, GUANG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 750 826 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 preparar un tamiz molecular

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un tamiz molecular de mordenita que tiene un tamaño pequeño de cristal y a un procedimiento de fabricación de ese tamiz molecular de mordenita.

Antecedentes

10 Los materiales de tamiz molecular, tanto naturales como sintéticos, se ha demostrado en el pasado que son útiles como adsorbentes y que tienen propiedades catalíticas para varios tipos de reacciones de conversión de hidrocarburos. Ciertos tamices moleculares, tales como zeolitas, AlPOs y materiales mesoporosos, son materiales cristalinos porosos, ordenados, que tienen una estructura cristalina definida como se determina por difracción de rayos X (XRD). En el material cristalino del tamiz molecular hay un gran número de cavidades que pueden estar interconectadas por cierto número de canales o poros. Estas cavidades y poros tienen un tamaño uniforme dentro de un material específico de tamiz molecular. Como las dimensiones de estos poros son tales que aceptan moléculas de adsorción de ciertas dimensiones mientras que rechazan las de mayores dimensiones, estos materiales han venido a conocerse como "tamices moleculares" y se utilizan en una variedad de procedimientos industriales. Los poros de zeolita pueden estar en el intervalo de tamaño micro- (<2 nm), meso- (2 a 50 nm) o macro (>50 nm a 200 nm).

20 Dichos tamices moleculares, tanto naturales como sintéticos, incluyen una amplia variedad de silicatos cristalinos. Estos silicatos pueden describirse como estructuras tridimensionales rígidas de tetraedros de SiO₄ (que tienen cuatro átomos de oxígeno en los vértices y el átomo de silicio en el centro) y estructuras tetraédricas de óxido de un elemento del Grupo 13 de la Tabla Periódica (p.ej., AlO₄, BO₄) (que tienen cuatro átomos de oxígeno en los vértices y el elemento del Grupo 13 de la Tabla Periódica en el centro). Estos tetraedros están reticulados de forma regular y de forma tridimensional compartiendo los átomos de oxígeno. Esta disposición proporciona una estructura en red tridimensional que define poros que difieren en tamaño y forma, dependiendo de la disposición del tetraedro y de la composición de la estructura. La electrovalencia del tetraedro que contiene el elemento del Grupo 13 (p.ej., aluminio o boro) se compensa mediante la inclusión en el cristal de un catión, por ejemplo un protón, un catión de metal alcalino o uno de metal alcalinotérreo. Esto puede expresarse en donde la relación del elemento del Grupo 13 (p.ej., aluminio o boro) al número de diversos cationes, tales como H⁺, Ca²⁺/2, Sr²⁺/2, Na⁺, K⁺ o Li⁺, es igual a la unidad. Es la presencia de aluminio estructural en aluminosilicatos que es importante en proporcionar, por ejemplo, las propiedades catalíticas de estos materiales.

30 Los tamices moleculares que encuentran aplicación en la catálisis incluyen cualquiera de los tamices moleculares cristalinos naturales o sintéticos. Ejemplos de estos materiales moleculares incluyen zeolitas de poros grandes, zeolitas de tamaño de poro intermedio y zeolitas de poros pequeños. Estas zeolitas y sus isotipos se describen en "Atlas of Zeolite Framework Types", eds. Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Elsevier, Sexta edición revisada, 2007.

35 La síntesis de materiales de tamiz molecular implica típicamente la preparación de una mezcla de síntesis que comprende fuentes de todos los elementos presentes en el tamiz molecular a menudo con una fuente de ión hidróxido para ajustar el pH. En muchos casos un agente director de la estructura está también presente. Los agentes directores de la estructura son compuestos que se cree que promueven la formación de tamices moleculares y que se cree que actúan como plantillas alrededor de las cuales pueden formarse ciertas estructuras de tamiz molecular y que promueven por consiguiente la formación del tamiz molecular deseado. Se han usado varios compuestos como agentes directores de la estructura incluyendo varios tipos de cationes de amonio cuaternario.

45 La síntesis de tamices moleculares es un procedimiento complicado. Hay un número de variables que necesitan controlarse para optimizar la síntesis en términos de pureza, rendimiento y calidad del tamiz molecular producido. Una variable particularmente importante es la elección de la plantilla de síntesis (agente director de la estructura), que normalmente determina qué tipo de estructura se obtiene de la síntesis. Los iones de amonio cuaternario se usan típicamente como los agentes directores de estructura en la preparación de catalizadores de zeolita.

50 El tamiz molecular "tal y como se sintetizó" contendrá el agente director de la estructura en sus poros, y se somete normalmente a una etapa de calcinación para quemar el agente director de la estructura y liberar los poros. Para muchas aplicaciones catalíticas, se desea convertir el tamiz molecular a la forma de hidrógeno (forma H). Eso puede conseguirse eliminando primero el agente director de la estructura por calcinación en aire o nitrógeno, después realizando un intercambio iónico para sustituir los cationes de metal alcalino (típicamente cationes de sodio) por cationes de amonio, y después sometiendo el tamiz molecular a una calcinación final para convertir la forma amonio a la forma H. La forma H puede entonces someterse a varios "post-tratamientos" tal como tratamientos con vapor y/o ácido para eliminar aluminio y otros iones metálicos de la estructura. Los productos de dichos tratamientos se denominan a menudo como "post-tratados".

La mordenita, un miembro de la familia de zeolitas de poro grande, consiste en canales de poro anular de 12 miembros interconectados por poros anulares de 8 miembros. Sin embargo, los poros anulares de 8 miembros son demasiado pequeños para que entre la mayoría de las moléculas, y por tanto la mordenita se considera generalmente un sistema de poros unidimensional. A pesar de esta característica, la mordenita se usa ampliamente en la industria, particularmente para reacciones de alquilación, trans-alquilación e (hidro)isomerización. Por ejemplo, el documento WO 2014/135662 describe el uso de la mordenita para la carbonilación de dimetiléter con monóxido de carbono. El documento WO 00/06492 ilustra la fabricación de cristales de siembra de mordenita. Para mejorar el transporte físico en los canales 1-D, los cristales de mordenita se someten típicamente a post-tratamiento de desaluminado. Los catalizadores de mordenita post-tratados se han usado para la trans-alquilación de compuestos aromáticos pesados y han mostrado rendimiento muy favorable. La mordenita está disponible comercialmente de, por ejemplo, Tosoh y Zeolyst. Hay un deseo de proporcionar catalizadores de mordenita mejorados que tengan rendimiento catalítico mejorado.

Compendio de la invención

La invención proporciona en un primer aspecto una zeolita mordenita que comprende un agente director de la estructura (ADE) seleccionado del grupo que consiste en TEA, MTEA y mezclas de los mismos en sus poros, que tiene una superficie específica de mesoporo de más de 30 m²/g y que comprenden aglomerados compuestos de cristalitas primarios, en los que los cristalitas primarios tienen un tamaño de cristal primario promedio como se mide por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de menos de 80 nm.

Los actuales inventores han encontrado que es posible preparar mordenita que tenga un tamaño de cristal muy pequeño y que tenga una alta superficie específica de mesoporo. El tamaño de cristal primario muy pequeño promueve el acceso de compuestos reactivos a los sitios activos en los poros de la mordenita, aumentando por consiguiente la eficiencia catalítica. La relación de aspecto de los cristales primarios, en los que la relación del aspecto se define como la dimensión más larga del cristalito dividido por la anchura del cristalito, donde la anchura del cristalito se define como la dimensión del cristalito en la mitad de esa dimensión más larga en una dirección ortogonal a la de la dimensión más larga, como se mide por TEM, es relativamente baja, por ejemplo, menos que 2,0. Típicamente, los cristales primarios no son cristales alargados que tengan una relación de aspecto mayor que 2,0, o plaquetas.

El término "cristal primario" como se usa en la presente memoria indica un único cristal indivisible en contraste con un aglomerado. Los cristales primarios típicamente se adhieren a través de interacciones físicas débiles (en vez de enlaces químicos) para formar aglomerados. Las palabras "cristal" y "cristalito" se usan en la presente memoria de forma intercambiable.

Debería entenderse que las referencias en la presente memoria a la zeolita mordenita de la invención se refieren a la zeolita mordenita de cualquier aspecto de la invención, o como se hace mediante cualquier método según la invención.

Debería entenderse que las referencias en la presente memoria al tamaño de cristal primario como se mide por TEM se refieren a la medida del tamaño del cristal primario usando el método descrito a continuación en la sección experimental.

La zeolita mordenita del primer aspecto de la invención comprende un agente director de la estructura en sus poros y puede denominarse también como una zeolita mordenita "tal y como se sintetizó".

De forma convencional, para convertir la mordenita "tal y como se sintetizó" a la forma H, la mordenita "tal y como se sintetizó" se calcina primero en aire o nitrógeno para eliminar el agente director de la estructura de los poros. Se realiza después un intercambio iónico en la mordenita calcinada para sustituir los cationes de metal alcalino tal como catión sodio con cationes amonio. Una etapa de calcinación adicional convierte la forma amonio a la forma H.

Para la zeolita mordenita de la presente invención, el agente director de la estructura puede eliminarse de la estructura de mordenita, por ejemplo, calcinando en aire o una atmósfera inerte tal como nitrógeno, antes del intercambio iónico. Sin embargo, los inventores han encontrado también, sorprendentemente, que es posible en algunos casos eliminar los cationes de metal alcalino, M⁺ de la zeolita mordenita de la presente invención por intercambio iónico, sin calcinación antes del intercambio iónico. En algunos casos por lo tanto puede realizarse opcionalmente el intercambio iónico en la mordenita de la presente invención para eliminar los cationes de metal alcalino sin la necesidad de pre-calcinación. La mordenita a la que se ha realizado intercambio iónico se convierte entonces en la forma H calcinando, que elimina simultáneamente el agente director de la estructura y convierte la mordenita a la forma H.

La mordenita de la invención puede entonces someterse también a varias formas de post-tratamiento. En particular, la zeolita mordenita puede tratarse con vapor y/o ácido para aumentar la superficie específica de mesoporos y/o eliminar aluminio de la estructura, aumentando así la relación de silicio a alúmina.

En un segundo aspecto, la invención proporciona una zeolita mordenita calcinada preparada sometiendo a la zeolita mordenita del primer aspecto de la invención a una etapa de calcinación para eliminar la TEA o MTEA de los poros,

teniendo la zeolita calcinada una superficie específica de mesoporos de más de 30 m²/g y que comprende aglomerados compuestos por cristalitas primarios, en los que los cristalitas primarios tienen un tamaño de cristal primario promedio como se mide por TEM de menos de 80 nm.

5 En un tercer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de una zeolita mordenita según el primer aspecto de la invención que comprende:

10 a) proporcionar una mezcla de síntesis que comprende una fuente de silicio, una fuente de aluminio, un hidróxido de metal alcalino (M), una fuente de un agente director de la estructura (ADE) seleccionado del grupo que consiste en catión de tetraetilamonio (TEA), catión de metiltriethylamonio (MTEA) y mezclas de los mismos, cristales de siembra de ZSM-5, ZSM-11 o mordenita y agua, teniendo dicha mezcla de síntesis una composición que incluye las siguientes relaciones molares:

Si : Al ₂	15 - 40
OH ⁻ : Si	0,15 – 0,32
M ⁺ : Si	0,15 – 0,32
ADE : Si	0,005 – 0,10
H ₂ O : Si	5 - 20

b) someter dicha mezcla de síntesis a condiciones de cristalización que incluyen el calentamiento de la mezcla de síntesis a una temperatura en el intervalo de 100°C a 160°C para formar cristales de una zeolita mordenita que comprende el agente director de la estructura (ADE) en sus poros.

15 En una realización preferida, el procedimiento comprende además las etapas de i) someter la zeolita mordenita del primer aspecto de la invención a un tratamiento de intercambio iónico para eliminar el catión de metal alcalino M⁺; y después ii) calcinar. Opcionalmente, el catión de metal alcalino, M⁺, se elimina de la mordenita por intercambio iónico, sin calcinar antes del intercambio iónico. De forma alternativa, el procedimiento puede incluir una etapa de calcinación antes de la etapa de intercambio iónico.

20 La mordenita calcinada puede someterse también a etapas adicionales después de que el agente director de la estructura se ha eliminado, tal como al menos una de una etapa de calcinación adicional, una etapa de tratamiento con vapor o una etapa de des-aluminado. Dichas etapas de tratamiento adicionales se denominan a menudo como etapas "post-tratamiento".

En un aspecto adicional, la invención proporciona el uso de una zeolita mordenita según el primer o segundo aspecto de la invención, o como se prepara según el tercer aspecto de la invención, como un sorbente o catalizador.

25 En un aspecto aún adicional, la invención proporciona un procedimiento para convertir una materia prima que comprende un compuesto orgánico a un producto de conversión que comprende la etapa de poner en contacto dicha materia prima en condiciones de conversión de compuesto orgánico con un catalizador que comprende una zeolita mordenita según el primer o segundo aspecto de la invención o como se hace según el procedimiento del tercer aspecto de la invención. En una realización preferida, el procedimiento es un procedimiento de trans-
30 alquilación, tal como la trans-alquilación de compuestos aromáticos C₉⁺.

Breve descripción de los dibujos

Las Figs. 1A y 1B muestran una XRD y una SEM, respectivamente, de la mordenita del Ejemplo 1.

Las Figs. 2A y 2B muestran una XRD y una SEM, respectivamente, de la mordenita del Ejemplo 3.

Las Figs. 3A y 3B muestran una XRD y una SEM, respectivamente, de la mordenita del Ejemplo 4.

35 Las Figs. 4A y 4B muestran una XRD y una SEM, respectivamente, de la mordenita del Ejemplo 5.

Las Figs. 5A, 5B y 5C muestran una XRD, una SEM y una TEM, respectivamente, de la mordenita del Ejemplo 6.

Las Figs. 6A, 6B y 6C muestran una XRD, una SEM y una TEM, respectivamente, de la mordenita del Ejemplo 7.

Las Figs. 7A y 7B muestran una XRD y una SEM, respectivamente, de la mordenita del Ejemplo 10.

Las Figs. 8A, 8B y 8C muestran una XRD, una SEM y una TEM, respectivamente, de la mordenita del Ejemplo 12.

40 Las Figs. 9A y 9B muestran una XRD y una SEM respectivamente, de la mordenita del Ejemplo 14.

La Fig. 10 muestra las distribuciones de tamaño de cristal primario como se mide por TEM de las mordenitas del Ejemplo 6 (diamantes), Ejemplo 7 (cuadrados) y Ejemplo 12 (triángulos).

Las Figs. 11A y 11B muestran una XRD y una SEM, respectivamente, de la mordenita del Ejemplo 15.

Las Figs. 12A y 12B muestran una XRD y una SEM, respectivamente, de la mordenita del Ejemplo 16.

Descripción detallada de la invención

Los presentes inventores han encontrado que es posible preparar zeolita mordenita que tiene un tamaño de cristal muy pequeño y que tiene una alta superficie específica de mesoporos, en particular mediante la selección de la composición de mezcla de la síntesis.

El agente director de la estructura se selecciona del grupo que consiste en TEA, MTEA y mezclas de los mismos. Como se usa en la presente memoria, "TEA" se refiere al catión de tetraetilamonio y "MTEA" se refiere al catión metiltrietilamonio. Estos cationes se conocen para el uso como agentes directores de la estructura en la síntesis de mordenita. Preferiblemente, el agente director de la estructura es TEA.

La relación Si:Al₂ de la zeolita mordenita según el primer y segundo aspectos de la invención es preferiblemente mayor que 10 y puede estar en el intervalo de, por ejemplo, de 10 a 60, preferiblemente de 15 a 40. La relación de Si:Al₂ de la zeolita mordenita post-tratada del segundo aspecto de la invención está preferiblemente en el intervalo de 40 a 300, más preferiblemente 60 a 150.

La zeolita mordenita del primer y segundo aspectos de la invención comprende aglomerados, típicamente aglomerados irregulares. Los aglomerados están compuestos por cristalitas primarios que tienen un tamaño de cristal primario promedio como se mide por TEM de menos de 80 nm, preferiblemente menos que 70 nm y más preferiblemente menos que 60 nm, por ejemplo, menos que 50 nm. Los cristalitas primarios pueden tener un tamaño de cristal primario promedio como se mide por TEM de, por ejemplo, más de 20 nm, opcionalmente más de 30 nm.

Opcionalmente, los cristales primarios de la mordenita del primer y segundo aspectos de la invención tienen un tamaño de cristal primario promedio de menos de 80 nm, preferiblemente menos de 70 nm, y en algunos casos menos de 60 nm, en cada uno de los vectores del cristal a, b y c como se mide por difracción de rayos X. Los cristalitas primarios pueden tener opcionalmente un tamaño de cristal primario promedio de más de 20 nm, opcionalmente más de 30 nm, en cada uno de los vectores del cristal a, b y c, como se mide por difracción de rayos X.

La zeolita mordenita del primero y segundo aspectos de la invención comprenderá generalmente una mezcla de aglomerados de los cristales primarios junto con algunos cristales primarios no aglomerados. La mayoría de la zeolita mordenita, por ejemplo, más de 80% en peso o más de 90% en peso estará presente como aglomerados de cristales primarios. Los aglomerados son típicamente de forma irregular. Para más información en aglomerados, por favor véase Walter, D. (2013) Primary Particles – Agglomerates – Aggregates, en Nanomaterials (ed Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania. Doi: 10.1002/9783527673919, páginas 1-24. De manera provechosa, la mordenita no es un agregado.

Opcionalmente, la zeolita mordenita del primer y segundo aspectos de la invención comprende al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, ventajosamente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso y opcionalmente consiste sustancialmente de dichos aglomerados irregulares compuestos de cristalitas primarios que tienen un tamaño de cristal primario de menos de 80 nm, preferiblemente menos de 70 nm, y más preferiblemente menos de 60 nm, por ejemplo, menos de 50 nm. Preferiblemente, la zeolita mordenita de la invención comprende menos del 10% en peso de cristalitas primarios que tienen un tamaño de más de 80 nm como se evalúa por TEM. Preferiblemente, la zeolita mordenita de la invención está compuesta por dichos aglomerados irregulares compuestos de cristalitas que tienen un tamaño de cristal como se mide por TEM de menos de 80 nm. Preferiblemente, la zeolita mordenita de la invención está sustancialmente libre, por ejemplo, contiene menos de 10% en número como se evalúa por TEM, de cristales en aguja o plaqueta.

Preferiblemente, dichos cristalitas primarios de la zeolita mordenita del primer y segundo aspectos de la invención tienen una relación de aspecto de menos de 3,0, más preferiblemente menos de 2,0, en la que la relación de aspecto se define como la dimensión más larga del cristallito dividida por la anchura del cristallito, donde la anchura del cristallito se define como la dimensión del cristallito en la mitad de esa dimensión más larga en una dirección ortogonal a la dimensión más larga, como se mide por TEM.

Dichos aglomerados de dichos cristalitas primarios son típicamente de forma irregular y pueden denominarse como que son partículas "secundarias" por están formados por aglomerados de los cristalitas, que son las partículas "primarias".

Los cristalitas primarios pueden tener una distribución de tamaño de partícula estrecha de manera que al menos el 90% de los cristalitas primarios por número tienen un tamaño de cristal primario en el intervalo de 20 a 80 nm, preferiblemente en el intervalo de 20 a 60 nm, como se mide por TEM.

La zeolita mordenita según el primer y segundo aspectos de la invención tiene una superficie específica de mesoporos como se mide por BET de más de 30 m²/g, preferiblemente más de 40 m²/g y en algunos casos más de 45 m²/g.

La zeolita mordenita según el primer y segundo aspectos de la invención tiene preferiblemente una superficie

específica total de más de 500 m²/g, más preferiblemente más de 550 m²/g y en algunos casos más de 600 m²/g. La superficie específica total incluye la superficie específica de los poros internos (superficie específica de la zeolita) y además la superficie específica en el exterior de los cristales (la superficie específica externa). La superficie específica total se mide por BET.

- 5 Preferiblemente, la relación de la superficie específica de mesoporos a la superficie específica total para la zeolita mordenita según el primer y segundo aspectos de la invención es mayor que 0,05.

La zeolita mordenita según el primer y segundo aspectos de la invención tiene preferiblemente un volumen de mesoporos de más de 0,1 mL/g, más preferiblemente más de 0,12 mL/g y en algunos casos más de 0,15 mL/g.

- 10 La zeolita mordenita del primer aspecto de la invención puede prepararse mediante el procedimiento del tercer aspecto de la invención. Los componentes de la mezcla de síntesis se combinan y se mantienen bajo condiciones de cristalización.

- 15 Las fuentes adecuadas de silicio (Si) incluyen sílice, suspensiones coloidales de sílice, sílice precipitada, silicatos de metal alcalino tales como silicato de potasio y silicato sódico, ortosilicatos de tetraalquilo, y sílices pirógenas tales como Aerosil y Cabosil. Preferiblemente, la fuente de Si es una sílice precipitada tal como Ultrasil (disponible de Evonik Degussa) o HiSil (disponible de PPG Industries).

- 20 Fuentes adecuadas de aluminio (Al) incluyen sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, hidróxido de aluminio, alúmina hidratada tal como boehmita, gibbsita y/o pseudoboehmita, aluminato sódico y mezclas de los mismos. Otras fuentes de aluminio incluyen, aunque no están limitadas a, otras sales de aluminio solubles en agua, o un alcóxido de aluminio, tal como isopropilóxido de aluminio, o un metal de aluminio, tal como aluminio en forma de trocitos. Preferiblemente, la fuente de aluminio es aluminato sódico, por ejemplo una disolución acuosa de aluminato sódico con una concentración en el intervalo de 40 a 45%, o sulfato de aluminio, por ejemplo una disolución de sulfato de aluminio con una concentración en el intervalo de 45 a 50%.

De forma alternativa o además de las fuentes mencionadas anteriormente de Si y Al, los aluminosilicatos pueden usarse también como una fuente tanto de Si como de Al.

- 25 La relación Si:Al₂ en la mezcla de síntesis está en el intervalo de 15 a 40, más preferiblemente de 20 a 30.

- 30 La mezcla de síntesis también contiene una fuente de catión de metal alcalino M⁺. El catión de metal alcalino M⁺ se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en sodio, potasio y mezclas de cationes de sodio y potasio. Se prefiere el catión sodio. Fuentes adecuadas de sodio pueden ser, por ejemplo, una sal sódica tal como NaCl, NaBr o NaNO₃, hidróxido sódico o aluminato sódico, preferiblemente hidróxido sódico o aluminato sódico. Fuentes adecuadas de potasio pueden ser, por ejemplo, hidróxido de potasio o haluro de potasio tal como KCl o KBr, o nitrato de potasio. La relación M⁺:Si en la mezcla de síntesis está en el intervalo de 0,15 a 0,32, más preferiblemente de 0,20 a 0,32. Opcionalmente, la relación M⁺:Si es menor que 0,30.

- 35 La mezcla de síntesis también contiene una fuente de iones hidróxido, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido sódico o hidróxido de potasio. El hidróxido puede también estar presente como un contraión del agente director de la estructura o mediante el uso de hidróxido de aluminio como una fuente de Al. El intervalo OH⁻:Si es de 0,15 a 0,32, preferiblemente de 0,20 a 0,32. Opcionalmente, la relación de OH⁻:Si es menor que 0,30.

- 40 La mezcla de síntesis comprende cristales de siembra. Los cristales de siembra son cristales de siembra de ZSM-5, ZSM-11 o mordenita. Preferiblemente, los cristales de siembra son cristales de mordenita mesoporosa. Los cristales de siembra pueden, por ejemplo, estar presentes en una cantidad de 0 a 20% en peso, en particular de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0,01 a 10% en peso tal como de 0,1% en peso a 5,0% en peso de la mezcla de síntesis. En una realización preferida, la mezcla de síntesis comprende cristales de siembra.

- 45 El agente director de la estructura, TEA y/o MTEA, preferiblemente TEA, puede estar presente en cualquier forma adecuada, por ejemplo como un haluro, pero está preferiblemente presente en su forma hidróxido. Las fuentes adecuadas del agente director de la estructura incluyen TEABr, TEAOH, MTEACl y MTEAOH. Una fuente preferida del agente director de la estructura es TEABr. Preferiblemente, la relación de ADE:Si está en el intervalo de 0,005 a 0,10, más preferiblemente de 0,02 a 0,10, especialmente de 0,02 a 0,05.

Los presentes inventores han encontrado que la síntesis de mordenita de cristales pequeños está favorecida teniendo un contenido en sólidos relativamente alto en la mezcla de síntesis. La relación de H₂O:Si está en el intervalo de 5 a 20, preferiblemente de 5 a 17, especialmente de 10 a 17.

- 50 En el tercer aspecto de la invención, la mezcla de síntesis tiene una composición, expresada en términos de relaciones en moles, como se indica en la siguiente tabla:

Relación molar	Invencción	Más preferida	Especialmente preferida
Si : Al ₂	15 a 40	20 a 35	20 a 30
OH : Si	0,15 a 0,32	0,20 a 0,32	0,20 a < 0,30
M ⁺ : Si	0,15 a 0,32	0,20 a 0,32	0,20 a < 0,30
ADE : Si	0,005 a 0,10	0,02 a 0,10	0,02 a 0,05
H ₂ O : Si	5 a 20	5 a 17	10 a 17

5 La cristalización puede realizarse bajo condiciones o estáticas o agitadas en un recipiente reactor adecuado, tal como por ejemplo, jarras de polipropileno o autoclaves de acero inoxidable o forrados de Teflón®. Las condiciones de cristalización adecuadas incluyen una temperatura de 100°C a 160°C. Preferiblemente, la temperatura es menor que 145°C. La mezcla de síntesis puede llevarse a la temperatura elevada durante un tiempo suficiente para que se dé la cristalización a la temperatura usada, p.ej., de 1 día a 100 días, opcionalmente de 1 a 50 días por ejemplo 2 días a 40 días. La mezcla de síntesis puede mantenerse en algunos casos a una primera temperatura durante un primer periodo de 1 hora a 10 días y después elevarse a una segunda temperatura más alta durante un periodo de 1 hora a 40 días. Después de la etapa de cristalización, los cristales sintetizados se separan del líquido y se recuperan.

En su forma tal y como se sintetizó, la zeolita mordenita del primer aspecto de la invención típicamente tiene una composición química que tiene la siguiente relación molar:



15 en la que

0,001 ≤ m/n ≤ 0,1, por ejemplo 0,001 ≤ m/n ≤ 0,05,

n es al menos 10, por ejemplo de 10 a 60, preferiblemente de 15 a 40, y

Q es el agente director de la estructura.

20 Como la zeolita mordenita tal y como se sintetizó del primer aspecto de la invención contiene el agente director de la estructura en su estructura de poros, el producto se activa normalmente antes de usar de una manera tal que la parte orgánica del agente director de la estructura, es decir, TEA y/o MTEA, se elimina al menos parcialmente de la zeolita.

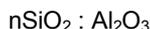
25 La zeolita mordenita calcinada del segundo aspecto de la invención se prepara calcinando la zeolita mordenita del primer aspecto de la invención para eliminar el agente director de la estructura. La mordenita puede también someterse a una etapa de intercambio iónico para sustituir los iones de metal alcalino o alcalinotérreo presentes en el producto tal y como se sintetizó con otros cationes. Los cationes de sustitución preferidos incluyen iones metálicos, iones de hidrógeno, precursor de hidrógeno tal como iones de amonio y mezclas de los mismos, más preferiblemente iones de hidrógeno o precursores de hidrógeno. Por ejemplo la zeolita mordenita del primer aspecto de la invención puede someterse a una etapa de intercambio iónico para sustituir los iones de metal alcalino o alcalinotérreo con cationes amonio, seguido por calcinación para convertir la zeolita en forma de amonio a una zeolita en forma de hidrógeno. En una realización, la zeolita mordenita del primer aspecto de la invención se somete primero a una etapa de calcinación, denominado a veces como una "pre-calcinación" para eliminar el agente director de la estructura de los poros de la mordenita, seguido por un tratamiento de intercambio iónico, seguido por una etapa de calcinación adicional. Sin embargo, los presentes inventores han encontrado que para la zeolita mordenita de la presente invención, una etapa de pre-calcinación no siempre se necesita. En una realización alternativa, la zeolita mordenita del primer aspecto de la invención se somete por consiguiente a un tratamiento de intercambio iónico sin estar sometido a una etapa de calcinación anterior (o pre-calcinación), y, después del tratamiento de intercambio iónico, se calcina para eliminar el agente director de la estructura de los poros, proporcionando por consiguiente la zeolita mordenita calcinada del segundo aspecto de la invención.

40 La etapa de intercambio iónico puede implicar, por ejemplo, poner en contacto la zeolita mordenita con una disolución de intercambio iónico acuoso. Dicho contacto puede tener lugar, por ejemplo, de 1 a 5 veces. El contacto con la disolución de intercambio iónico es opcionalmente a temperatura ambiente, o alternativamente puede ser a una temperatura elevada. Por ejemplo, se puede realizar en la zeolita del primer aspecto de la invención un intercambio iónico mediante el contacto con disolución de nitrato de amonio acuoso a temperatura ambiente seguido por secado y calcinación.

Las condiciones de calcinación adecuadas incluyen calentar a una temperatura de al menos 300°C, preferiblemente al menos 370°C durante al menos 1 minuto y generalmente no mayor que 20 horas, por ejemplo, durante un periodo

de 1 hora a 12 horas. Aunque puede emplearse la presión subatmosférica para el tratamiento térmico, la presión atmosférica se desea por razones de conveniencia. El tratamiento térmico puede realizarse a una temperatura hasta 925°C. Por ejemplo, el tratamiento térmico puede realizarse a una temperatura de 400 a 600°C, por ejemplo de 500 a 550°C, en presencia de un gas que contiene oxígeno.

- 5 La zeolita mordenita calcinada del segundo aspecto de la invención típicamente tiene una composición química que tiene la siguiente relación molar:

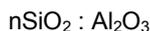


en la que n es al menos 10, por ejemplo 10 a 60, más particularmente 15 a 40.

- 10 La zeolita mordenita calcinada del segundo aspecto de la invención puede usarse como está como un catalizador o como un sorbente sin tratamiento adicional o puede someterse a post-tratamientos tal como tratamiento con vapor y/o lavado ácido.

- 15 Opcionalmente, la zeolita calcinada del segundo aspecto de la invención se somete a tratamiento con vapor a una temperatura de al menos 200°C, preferiblemente al menos 350°C, más preferiblemente al menos 400°C, en algunos casos al menos 500°C, durante un periodo de 1 a 20 horas, preferiblemente de 2 a 10 horas. Opcionalmente, la zeolita tratada con vapor se somete entonces a tratamiento con una disolución acuosa de un ácido, preferiblemente un ácido orgánico, tal como ácido carboxílico. El ácido oxálico es un ácido preferido. Opcionalmente, la zeolita tratada con vapor se trata con una disolución acuosa de un ácido a una temperatura de al menos 50°C, preferiblemente al menos 60°C, durante un periodo de al menos 1 hora, preferiblemente al menos 4 horas, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 20 horas.

- 20 Preferiblemente, la zeolita mordenita post-tratada tiene una composición química que tiene la siguiente relación molar:



en la que n es al menos 50, más preferiblemente al menos 70, y en algunos casos al menos 100.

- 25 La zeolita mordenita de la invención puede usarse directamente como un catalizador, o de forma alternativa puede componerse con uno o más componentes distintos tal como aglutinante. La zeolita mordenita puede usarse como un adsorbente o como un catalizador para catalizar una amplia variedad de procedimientos de conversión de compuesto orgánico que incluyen muchos de importancia comercial/industrial actual. La conversión de los sistemas de alimentación de hidrocarburos puede tener lugar en cualquier modo conveniente, por ejemplo en reactores de lecho fluidizado, lecho móvil o lecho fijo que dependen de los tipos de procedimiento deseado.

- 30 La zeolita mordenita de la presente invención, cuando se emplea o bien como un adsorbente o como un catalizador en un procedimiento de conversión de compuesto orgánico debería deshidratarse, al menos parcialmente. Esto puede hacerse calentando a una temperatura en el intervalo de 100°C a 500°C, tal como 200°C a 370°C en una atmósfera tal como aire, nitrógeno, etc., y a presión atmosférica, subatmosférica o súper-atmosférica durante entre 30 minutos y 48 horas. La deshidratación puede realizarse también a temperatura ambiente meramente colocando la mordenita en un vacío, aunque se necesita un tiempo más largo para obtener una cantidad suficiente de deshidratación.

- 35 La zeolita mordenita de la presente invención puede formularse en una composición catalítica por combinación con otros materiales, tal como componentes de hidrogenación, aglutinantes y/o materiales matriz que proporcionan dureza adicional o actividad catalítica al catalizador acabado. Estos otros materiales pueden ser inertes o materiales catalíticamente activos.

- 40 La zeolita mordenita descrita en la presente memoria puede combinarse íntimamente con un componente de hidrogenación, tal como tungsteno, vanadio, molibdeno, renio, níquel, cobalto, cromo, manganeso o un metal noble como platino o paladio donde una función de hidrogenación-deshidrogenación se va a realizar. Dicho componente puede incorporarse en la composición por medio de co-cristalización, intercambiarse en la composición al grado de que un elemento del Grupo IIIA, p.ej., aluminio, esté en la estructura, impregnarse en ella o mezclarse físicamente de forma íntima con ella. Dicho componente puede impregnarse en o sobre la zeolita mordenita tal como, por ejemplo, en el caso del platino, tratando la zeolita mordenita con una disolución que contiene un ión que contiene metal de platino. Por consiguiente, compuestos de platino adecuados por este propósito incluyen ácido cloroplatínico, cloruro de platino y varios compuestos que contienen el complejo amina platino. Las combinaciones de metales y métodos para su introducción pueden usarse también.

- 45 Como en el caso de muchos catalizadores, puede ser deseable incorporar la zeolita mordenita de la presente invención con otro material resistente a las temperaturas y otras condiciones empleadas en procedimientos de conversión orgánica. Dichos materiales incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas sintéticas o que se dan de forma natural además de materiales inorgánicos tal como arcillas, sílice y/u óxidos metálicos tal como alúmina. La última puede darse de forma natural o en forma de precipitados gelatinosos o geles que incluyen mezclas de sílice y

óxidos metálicos. El uso de un material en conjunto con la mordenita, es decir, combinado con ella o presente durante la síntesis de la mordenita, que es activa, tiende a cambiar la conversión y/o selectividad del catalizador en ciertos procedimientos de conversión orgánica. Los materiales inactivos sirven de forma adecuada como diluyentes para controlar la cantidad de conversión en un procedimiento dado de manera que pueden obtenerse productos de una manera económica y ordenada sin emplear otros medios para controlar la velocidad de reacción. Estos materiales pueden incorporarse en arcilla que se dan de forma natural, p.ej., montmorillonita, bentonita, sub-bentonita y caolín tal como los caolines conocidos normalmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras en que el constituyente mineral principal es haloisita, caolinita, nacrita o anauxita, para mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador bajo condiciones de operación comerciales. Dichas arcillas pueden usarse en el estado crudo como se extrajeron originalmente o después de someterse a calcinación, tratamiento ácido o modificación química. Estos materiales aglutinantes son resistentes a las temperaturas y otras condiciones, p.ej. abrasión mecánica, que se da en varios procedimientos de conversión de hidrocarburos. Por consiguiente la zeolita mordenita de la presente invención o fabricada mediante el procedimiento de la presente invención puede usarse en forma de un extrudido con un aglutinante. Se unen típicamente formando una píldora, esfera o extrudido. El extrudido se forma normalmente extruyendo el tamiz molecular, opcionalmente en presencia de un aglutinante, y secando y calcinando el extrudido resultante.

El uso de un material en conjunto con la zeolita mordenita de la presente invención o fabricada mediante el procedimiento de la presente invención, es decir, combinado con ella o presente durante la síntesis de la zeolita, tiende a cambiar la conversión y/o selectividad del catalizador en ciertos procedimientos de conversión orgánica. Los materiales inactivos sirven de forma adecuada como diluyentes para controlar la cantidad de conversión en un procedimiento dado de manera que los productos pueden obtenerse de una manera económica y ordenada sin emplear otros medios para controlar la velocidad de reacción. Estos materiales pueden incorporarse en arcillas que se dan de forma natural, p.ej., bentonita y caolín, para mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador bajo condiciones de operación comerciales.

Además de los materiales precedentes, la mordenita de la presente invención puede estar compuesta por un material de matriz porosa tal como sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-zirconia, sílice-toria, sílice-berilia, sílice-titanita además de composiciones ternarias tal como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-zirconia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-zirconia.

Las proporciones relativas de zeolita mordenita y matriz de óxido inorgánico puede variar ampliamente, oscilando el contenido de mordenita de 1 a 90 por ciento en peso y más normalmente, particularmente cuando el compuesto se prepara en forma de perlas o extrudidos, en el intervalo de 2 a 80 por ciento en peso del compuesto.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención. Numerosas modificaciones y variaciones son posibles y se va a entender que en el alcance de las reivindicaciones anexas, la invención puede practicarse de otra forma a como se describe específicamente en la presente memoria.

Sección Experimental

Medición del tamaño promedio de las partículas primarias y la distribución de tamaños de las partículas primarias.

La medición del tamaño promedio de las partículas primarias y la distribución de tamaños de las partículas primarias se realizó como sigue. Se tomaron varias fotografías TEM de la muestra de zeolita, se identificaron las partículas primarias y se midieron. Para cada partícula primaria que tiene una relación de aspecto mayor que 1, se identificó la dimensión más larga dibujando una línea entre los dos puntos en el borde de la partícula que estaban más alejados. Después se midió la longitud de la partícula primaria a lo largo de la diagonal que forma un ángulo de 45° con esa dimensión más larga y que atraviesa el punto medio de esa dimensión más larga y se tomó como el tamaño de la partícula. Cada medición se agrupó por asignación a uno de aproximadamente 10 intervalos de tamaños de partículas que abarcan el intervalo de tamaños encontrados en la muestra. Se midieron más de 300 partículas primarias y después se representaron gráficamente los valores en cada intervalo de tamaños de partícula para mostrar la distribución de los tamaños de partícula, como se muestra en la Fig. 10. Por ejemplo, podían usarse los intervalos de tamaño centrados en torno a 187,5, 250, 312,5, 375, 437,5, 500, 562,5 y 625 Angstroms. El valor de porcentaje (%) de cristales en el eje-y se calculó a partir de: número de partículas en cada grupo/número total de partículas medidas multiplicado por 100. El tamaño de partícula promedio se calculó como la media aritmética basada en los resultados agrupados.

Medición de la superficie específica total y la superficie específica de los mesoporos por BET.

La superficie específica BET total y de los microporos t-Plot (curva-t) se midió por adsorción/desorción de nitrógeno con un instrumento Micromeritics Tristar II 3020 después de desgasificar los polvos de zeolita calcinada durante 4 h a 350°C. La superficie específica de los mesoporos se obtuvo restando microporos t-plot de la superficie específica BET total. El volumen de mesoporos se obtuvo a partir del mismo conjunto de datos. Más información respecto al método puede encontrarse, por ejemplo, en "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density", S. Lowell et al., Springer, 2004.

Patrones de difracción de rayos X.

5 Los datos de difracción de rayos X (XRD en polvo o XRD) se recogieron con un sistema de difracción D4 Endeavor de Bruker con un detector multicanal VANTEC usando radiación K-alfa de cobre. Los datos de difracción se grabaron por modo de barrido con 0,018 grados dos-theta, donde theta es el ángulo de Bragg, y que usa un tiempo de conteo efectivo de aproximadamente 30 segundos para cada etapa.

Medición de los tamaños de cristal en los vectores a, b y c.

10 Los tamaños de cristal en los vectores de cristal a, b y c se calcularon en base a los tres picos (200), (020) y (002) en los patrones de difracción de rayos X usando la ecuación de Scherrer (P. Scherrer, N.G.W. Gottingen, *Math-Pys.*, 2, pág. 96-100 (1918)). El método y su aplicación a zeolitas se describe también en A.W. Burton K. Ong., T. Rea, I.Y. Chan, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, pág. 75-90 (2009). Para las mediciones descritas en la presente memoria, se utilizó el software de análisis de difracción de rayos X Jade versión 9.5.1 de Materials Data, Inc., para realizar el cálculo.

Valor alfa

15 El valor alfa es una medida de la actividad de rotura de un catalizador y se describe en la Patente de EE. UU. núm. 3.354.078 y en el *Journal of Catalysis*, Vol. 4, pág. 527 (1965); Vol. 6, pág. 278 (1966) y Vol. 61, pág. 395 (1980). Las condiciones experimentales de la prueba usada en la presente memoria incluían una temperatura constante de 538°C y un caudal variable como se describe en detalle en el *Journal of Catalysis*, Vol. 61, pág. 395 (1980).

Ejemplo comparativo 1: TEABr con relación de NaOH/Si de 0,40

20 Se preparó una mezcla a partir de 1.030 g de agua, 67 g de TEABr (disolución al 50%), 212 g de sílice Ultrasil, 48,7 g de disolución de aluminato sódico (45%) y 80 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 10 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,08
H ₂ O/ SiO ₂	-	19,78
OH ⁻ / SiO ₂	-	0,402
Na ⁺ / SiO ₂	-	0,402
TEA/SiO ₂	-	0,049

25 La mezcla se hizo reaccionar a 150°C (300°F) en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 250 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD, Figura 1A del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM, Figura 1B, del material tal y como se sintetizó mostró la morfología de morfologías mezcladas de cristallitos grandes. Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcaron primero en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~17, superficie específica de 612 m²/g y superficie específica de mesoporos de 13,7 m²/g, sorción de hexano de 63,5 mg/g y un valor alfa de 640.

Ejemplo comparativo 2: TEABr con relación de NaOH/Si de 0,41, sin siembra

Se preparó una mezcla a partir de 1.000 g de agua, 67 g de TEABr (disolución al 50%), 212 g de sílice Ultrasil, 48,7 g de disolución de aluminato sódico (45%), y 81 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,08
H ₂ O/ SiO ₂	-	19,28
OH ⁻ / SiO ₂	-	0,406
Na ⁺ / SiO ₂	-	0,406
TEA/SiO ₂	-	0,049

35 La mezcla se hizo reaccionar a 150°C (300°F) en un autoclave de 2 L con agitación a 250 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM del material tal y como sintetizó mostró morfologías mixtas de varios tamaños de cristallitos. Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~16, superficie específica de 550 m²/g y superficie específica de mesoporos de 17 m²/g, sorción de hexano de 77 mg/g y un valor alfa de 1100.

Ejemplo comparativo 3: TEABr con relación de NaOH/Si de 0,345

Se preparó una mezcla a partir de 1.030 g de agua, 67 g de TEABr (disolución al 50%), 212 g de sílice Ultrasil, 48,7 g de disolución de aluminato sódico (45%) y 65 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 10 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,08
H ₂ O/ SiO ₂	-	19,62
OH/ SiO ₂	-	0,345
Na ⁺ / SiO ₂	-	0,345
TEA/SiO ₂	-	0,049

- 5 La mezcla se hizo reaccionar a 150°C (300°F) en un autoclave de 2 L con agitación a 250 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD, la Figura 2A, del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM, Figura 2B, del material tal y como se sintetizó mostró morfologías mixtas de varios tamaños de cristalitas. Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcinaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~19, superficie específica de 609 m²/g y superficie específica de mesoporos de 30 m²/g, sorción de hexano de 64,3 mg/g y un valor alfa de 550. La reducción en la relación de NaOH/SiO₂ a 0,345 llevó a cristales más pequeños y una superficie específica de mesoporos aumentada.

15 Ejemplo 4: Síntesis de cristales de meso-mordenita usando TEABr como ADE con NaOH/Si de 0,29

Se preparó una mezcla de 1.030 g de agua, 67 g de TEABr (disolución al 50%), 212 g de sílice Ultrasil, 48,7 g de disolución de aluminato sódico (45%), y 51 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 10 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,08
H ₂ O/ SiO ₂	-	19,48
OH/ SiO ₂	-	0,291
Na ⁺ / SiO ₂	-	0,291
TEA/SiO ₂	-	0,049

- 20 La mezcla se hizo reaccionar a 150°C (300°F) en un autoclave de 2 litros con agitación a 250 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD, Figura 3A, del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM, Figura 3B, del material tal y como se sintetizó mostró morfología de aglomerados con forma irregular compuestos de cristalitas de morfología más pequeña y más uniforme que los ejemplos anteriores. El tamaño de cristalito primario se vio más pequeño que 80 nm en base a la SEM. Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcinaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron a la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido de secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de 20,1, superficie específica total de 618 m²/g, y superficie específica de mesoporos de 41 m²/g, volumen de mesoporos de 0,135 mL/g, sorción de hexano de 57,9 mg/g y un valor alfa de 960. La superficie específica de mesoporos resultante es mucho mayor que las de los ejemplos anteriores; el tamaño de cristal es además más pequeño y la distribución de tamaño de partícula es más uniforme.

Post-tratamiento: Tratamiento con vapor y lavado con ácido oxálico en cristales en forma H

- 35 Los cristales en forma de hidrógeno se trataron con vapor a 650°C durante 4 h y después se sometieron a un lavado con ácido oxálico durante aproximadamente 12 h a 70°C. Los cristales de mordenita post-tratados resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de 306/1, superficie específica total de 591 m²/g, una superficie específica de mesoporos de 54 m²/g, volumen del mesoporo de 0,19 cc/g, sorción de hexano de 52,9 mg/g y un valor alfa de 48. La XRD en cristales post-tratados mostró una topología de mordenita con buena cristalinidad.

Ejemplo 5: Síntesis de cristales de meso-mordenita usando TEABr como ADE con NaOH/Si de 0,29 a mayor escala

- 40 Se preparó una mezcla a partir de 10.300 g de agua, 670 g de TEABr (disolución al 50%), 2.120 g de sílice Ultrasil, 487 g de disolución de aluminato sódico (45%), y 510 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 20 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la composición molar siguiente:

ES 2 750 826 T3

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,08
H ₂ O/ SiO ₂	-	19,48
OH ⁻ / SiO ₂	-	0,291
Na ⁺ / SiO ₂	-	0,291
TEA/SiO ₂	-	0,049

5 La mezcla se hizo reaccionar a 150°C (300°F) en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 250 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD, Figura 4A, del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM, Figura 4B, del material tal y como se sintetizó mostró morfología de aglomerados con forma irregular compuesta de pequeños cristalitas. El tamaño del cristalito primario promedio se vio menor que 80 nm en base a la SEM. Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes
10 tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~21, superficie específica de 624 m²/g y superficie específica de mesoporos de 44 m²/g, sorción de hexano de 61,8 mg/g y un valor alfa de 780.

Ejemplo 6: Síntesis de cristales de meso-mordenita usando TEABr como ADE a mayores sólidos y una menor temperatura de reacción

15 Se preparó una mezcla de 9.300 g de agua, 804 g de TEABr (disolución al 50%), 2.544 g de sílice Ultrasil, 584 g de disolución de aluminato sódico (45%), y 612 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 30 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,10
H ₂ O/ SiO ₂	-	15,11
OH ⁻ / SiO ₂	-	0,291
Na ⁺ / SiO ₂	-	0,291
TEA/SiO ₂	-	0,049

20 La mezcla se hizo reaccionar a 145°C (290°F) en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 350 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD, Figura 5A, del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM (Figura 5B) y TEM (Figura 5C) del material tal y como se sintetizó mostró morfología de aglomerados con forma irregular compuestos de cristalitas pequeños. Varias fotos TEM en este ejemplo se tomaron y se usaron para medir el tamaño de partícula primaria y la distribución de tamaño de partícula como se describe anteriormente y los resultados se muestran en la Figura 10.

25 Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~21, superficie específica de 637 m²/g y superficie específica de mesoporos de 56 m²/g, sorción de hexano de 53,3 mg/g y un valor alfa de 1200.

30 Ejemplo 7: Síntesis de cristales de meso-mordenita usando TEABr como ADE y realizada como una reacción de 2 etapas

Se preparó una mezcla de 9.300 g de agua, 804 g de TEABr (disolución al 50%), 2.544 g de sílice Ultrasil, 584 g de disolución de aluminato sódico (45%), y 612 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 30 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,10
H ₂ O/ SiO ₂	-	15,11
OH ⁻ / SiO ₂	-	0,291
Na ⁺ / SiO ₂	-	0,291
TEA/SiO ₂	-	0,049

35 La mezcla se hizo reaccionar a 120°C (250°F) durante 36 h y después aumentar a 143°C (290°F) durante otras 36 h en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 350 rpm. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD, Figura 6A, del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM (Figura 6B) y TEM (Figura 6C), del material tal y como se sintetizó mostró morfología de aglomerados con forma irregular compuestos de cristalitas pequeños. Varias fotos TEM en este

ejemplo se tomaron y se usaron para medir el tamaño de partícula primaria y la distribución de tamaño de partícula como se describe anteriormente, y los resultados se muestran en la Figura 10. El tamaño de cristal promedio con vectores de cristal a, b y c como se mide por difracción por rayos X fueron 55 nm (pico 200), 54 nm (pico 020) y 40 nm (pico 002).

- 5 Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~21,6, superficie específica de 639 m²/g y superficie específica de mesoporos de 58,5 m²/g, sorción de hexano de 54,9 mg/g y un valor alfa de 900. El perfil de temperatura de dos etapas dio por resultado cristales más pequeños.

Ejemplo 8: Síntesis de cristales de meso-mordenita usando TEABr como EDA; otro ejemplo realizado como una reacción de 2 etapas

- 15 Se preparó una mezcla de 9.300 g de agua, 804 g de TEABr (disolución al 50%), 2.544 g de sílice Ultrasil, 584 g de disolución de aluminato sódico (45%) y 612 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 30 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,10
H ₂ O/ SiO ₂	-	15,11
OH ⁻ / SiO ₂	-	0,291
Na ⁺ / SiO ₂	-	0,291
TEA/SiO ₂	-	0,049

- 20 La mezcla se hizo reaccionar a 115°C (240°F) durante 48 h y después la temperatura se aumentó a 138°C (280°F) durante otras 48 h en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 350 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM del material tal y como se sintetizó mostró morfología de aglomerados de forma irregular compuestos de cristalitas pequeñas. El tamaño de cristallito promedio se vio más pequeño de 80 nm en base a la SEM.

- 25 Los cristales tal y como se sintetizaron se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente y 60°C sin pre-calcinación a alta temperatura, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~20,5, superficie específica de 574 m²/g y superficie específica de mesoporos de 61 m²/g, sorción de hexano de 59,3 mg/g y valor alfa de 780 para la muestra intercambiada a temperatura ambiente y una superficie específica de 621 m²/g y superficie específica de mesoporos de 62 m²/g, sorción de hexano de 68 mg/g y un valor alfa de 1300 a 60°C. Este ejemplo mostró que se podría realizar intercambio iónico en pequeños cristales de meso-mordenita sin una pre-calcinación a alta temperatura para eliminar o descomponer el ADE.

Ejemplo 9: Síntesis de cristales de meso-mordenita usando TEABr como ADE a mayor relación de TEA/Si de 0,1

Se preparó una mezcla de 9.300 g de agua, 1.608 g de TEABr (disolución al 50%), 2.544 g de sílice Ultrasil, 584 g de disolución de aluminato sódico (45%) y 612 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 30 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,10
H ₂ O/ SiO ₂	-	15,69
OH ⁻ / SiO ₂	-	0,291
Na ⁺ /SiO ₂	-	0,291
TEA/SiO ₂	-	0,098

- 35 La mezcla se hizo reaccionar a 150°C (290°F) en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 350 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM del material tal y como se sintetizó mostró morfología de aglomerados de forma irregular compuestos de pequeños cristalitas. El tamaño de cristallito promedio se vio más pequeño que 80 nm en base a la SEM. Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron a la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~21,4, superficie específica de 610 m²/g y superficie específica de mesoporos de 44 m²/g, sorción de hexano de 58,6 mg/g y un valor alfa de 1300.

- 45 Ejemplo 10: Síntesis de cristales de meso-mordenita usando TEABr como ADE a menor relación de TEA/Si de 0,03

ES 2 750 826 T3

Se preparó una mezcla de 9.300 g de agua, 515 g de TEABr (disolución al 50%), 2.798 g de sílice Ultrasil, 702 g de disolución de aluminato sódico (43%), y 583 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 30 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	23,93
H ₂ O/ SiO ₂	-	13,64
OH ⁻ / SiO ₂	-	0,273
Na ⁺ /SiO ₂	-	0,273
TEA/SiO ₂	-	0,029

5 La mezcla se hizo reaccionar a 150°C (290°F) en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 350 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD, Figura 7A, del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM, Figura 7B, del material tal y como se sintetizó mostró morfología de aglomerados con forma irregular compuestos de pequeños cristalitas. El tamaño de cristalito primario promedio se vio menor que 80 nm en base a la SEM. Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcinaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~20, superficie específica de 609 m²/g y superficie específica de mesoporos de 48,4 m²/g, sorción de hexano de 52,3 mg/g y un valor alfa de 750.

Ejemplo 11: Síntesis de cristales de mordenita usando TEABr como ADE a menor relación de TEA/Si de 0,01

15 Se preparó una mezcla de 9.940 g agua, 189 g de TEABr (disolución al 50%), 2.968 g de sílice Ultrasil, 682 g de disolución de aluminato sódico (45%) y 714 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 20 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,08
H ₂ O/SiO ₂	-	13,54
OH ⁻ / SiO ₂	-	0,291
Na ⁺ / SiO ₂	-	0,291
TEA/SiO ₂	-	0,010

20 La mezcla se hizo reaccionar a 150°C (290°F) en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 350 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM del material tal y como se sintetizó mostró la morfología de aglomerados con forma irregular compuestos de pequeños cristalitas. El tamaño del cristalito primario promedio se vio más pequeño que 80 nm en base a la SEM. El tamaño de cristal más uniforme y la morfología se produjeron a partir de la reacción de 22,73 L (5 gal). Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcinaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~19,5, superficie específica de 530 m²/g y superficie específica de mesoporos de 47 m²/g, sorción de hexano de 48,3 mg/g y un valor alfa de 650.

Ejemplo 12: Síntesis de cristales de mordenita usando TEABr como ADE a menor relación de Si:Al₂O₃ de 23,50

30 Se preparó una mezcla de 9.350 g de agua, 820 g de TEABr (disolución al 50%), 2.544 g de sílice Ultrasil, 650 g de disolución de aluminato sódico (45%), y 590 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 30 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	23,50
H ₂ O/ SiO ₂	-	15,23
OH ⁻ / SiO ₂	-	0,294
Na ⁺ / SiO ₂	-	0,294
TEA/SiO ₂	-	0,050

35 La mezcla se hizo reaccionar a 150°C (290°F) en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 250 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD, Figura 8A, del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM (Figura 8B) y la TEM (Figura 8C) del material tal y como se sintetizó mostró morfología de aglomerados con forma irregular compuestos de pequeños cristalitas. Varias fotos TEM en este ejemplo se tomaron y se usaron para medir el tamaño de partícula primaria y la distribución de tamaño de partícula como se describe anteriormente, y los resultados se muestran en la Figura 10. Los tamaños de cristal primario promedio en los vectores de cristal a, b y c como se mide

por difracción de rayos X fueron 44 nm (pico 200), 51 nm (pico 020) y 56 nm (pico 002).

5 Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~19, superficie específica de 621 m²/g y superficie específica de mesoporos de 51 m²/g, sorción de hexano de 57 mg/g y un valor alfa de 1000.

Ejemplo 13: Síntesis de cristales de mordenita usando TEABr como ADE a mayor relación de Si:Al₂O₃ de 33,65

10 Se preparó una mezcla de 9.300 g de agua, 804 g de TEABr (disolución al 50%), 2.544 g de sílice Ultrasil, 450 g de disolución de aluminato sódico (45%) y 612 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 30 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	33,65
H ₂ O/SiO ₂	-	15,01
OH ⁻ /SiO ₂	-	0,269
Na ⁺ /SiO ₂	-	0,269
TEA/SiO ₂	-	0,049

15 Se hizo reaccionar la mezcla a 150°C (290°F) en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 350 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM del material tal y como se sintetizó mostró morfología de aglomerados con forma irregular compuestos de pequeños cristalitas. El tamaño de cristalito primario promedio se vio más pequeño que 80 nm en base a la SEM. Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~27, superficie específica de 637 m²/g y superficie específica de mesoporos de 50,5 m²/g, sorción de hexano de 56,7 mg/g y un valor alfa de 1200.

Ejemplo 14: Síntesis de cristales de mordenita usando cloruro de metiltriethylamonio (MTEACl) como ADE

25 Se preparó una mezcla de 9.680 g de agua, 670 g de cloruro de metiltriethylamonio (disolución al 97%), 2.750 g de sílice Ultrasil, 583 g de disolución de aluminato sódico (45%) y 649 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 30 g de cristales de siembra de mordenita a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,21
H ₂ O/SiO ₂	-	14,02
OH ⁻ /SiO ₂	-	0,280
Na ⁺ /SiO ₂	-	0,280
MTEA/SiO ₂	-	0,050

30 La mezcla se hizo reaccionar a 150°C (290°F) en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 350 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD, Figura 9A, del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de mordenita. La SEM, Figura 9B, del material tal y como se sintetizó mostró morfología de aglomerados con forma irregular compuestos de pequeños cristalitas. El tamaño de cristalito primario promedio se vio menor que 80 nm en base a la SEM. Los cristales tal y como se sintetizaron sin pre-calcinación se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~22,4, superficie específica de 640 m²/g y superficie específica de mesoporos a 54 m²/g, sorción de hexano de 57,5 mg/g y un valor alfa de 1100. Este ejemplo mostró que los cristales de meso-mordenita pequeños podrían hacerse usando MTEA como agente director de la estructura y que se podría realizar intercambio iónico en esos cristales sin el pre-calcinación a alta temperatura.

Ejemplo 15: Síntesis de cristales de mordenita usando TEABr como ADE y ~1% de ZSM-5 como cristales de siembra

40 Se preparó una mezcla a partir de 9.300 g de agua, 804 g de TEABr (disolución al 50%), 2.544 g de sílice Ultrasil, 584 g de disolución de aluminato sódico (45%) y 612 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 26 g de cristales de siembra de ZSM-5 (Si/Al₂ ~ 50/1) a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

ES 2 750 826 T3

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,10
H ₂ O/SiO ₂	-	15,11
OH ⁻ /SiO ₂	-	0,291
Na ⁺ /SiO ₂	-	0,291
MTEA/SiO ₂	-	0,049

5 La mezcla se hizo reaccionar a 137,8°C (280°F) en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 350 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD, Figura 11A, del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase de topología de mordenita. La SEM (Figura 11B) del material tal y como se sintetizó mostró morfología de aglomerados con forma irregular compuestos de pequeños cristalitos. El tamaño de cristalito primario promedio se vio menor que 80 nm en base a la SEM.

10 Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcinaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~21,2, superficie específica de 602 m²/g y superficie específica de mesoporos de 50 m²/g, sorción de hexano de 59,4 mg/g y un valor alfa de 1300.

Ejemplo 16: Síntesis de cristales de mordenita usando TEABr como ADE y ~5% de ZSM-5 como cristales de siembra

15 Se preparó una mezcla de 9.300 g de agua, 804 g de TEABr (disolución al 50%), 2.544 g de sílice Ultrasil, 584 g de disolución de aluminato sódico (45%) y 612 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Después se añadieron 130 g de cristales de siembra de ZSM-5 (Si/Al₂ ~ 50/1) a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	26,10
H ₂ O/SiO ₂	-	15,0
OH ⁻ /SiO ₂	-	0,291
Na ⁺ /SiO ₂	-	0,291
MTEA/SiO ₂	-	0,049

20 La mezcla se hizo reaccionar a 137,8°C (280°F) en un autoclave de 22,73 L (5 gal) con agitación a 350 rpm durante 72 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD, Figura 12A, del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase de topología de mordenita. La SEM, Figura 12B, del material tal y como se sintetizó mostró morfología de aglomerados con forma irregular compuestos de pequeños cristalitos. El tamaño de cristalito primario promedio se vio más pequeño que 80 nm en base a la SEM.

25 Los cristales tal y como se sintetizaron se pre-calcinaron en nitrógeno a 540°C (1000°F) y después se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de mordenita resultantes tenían una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~22,1, superficie específica de 594 m²/g y superficie específica de mesoporos de 46 m²/g, sorción de hexano de 63,8 mg/g y un valor alfa de 1500.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una zeolita mordenita que comprende un agente director de la estructura (ADE) seleccionado del grupo que consiste en TEA, MTEA y mezclas de los mismos dentro de sus poros, que tiene una superficie específica de mesoporos de más de 30 m²/g y que comprende aglomerados compuestos de cristalitas primarios, en los que los cristalitas primarios tienen un tamaño de cristal primario promedio como se mide por TEM de menos de 80 nm.
2. La zeolita mordenita según la reivindicación 1, en la que los cristalitas primarios tienen un tamaño de cristal primario promedio de menos de 80 nm en cada uno de los vectores de cristal a, b y c como se mide por difracción de rayos X.
- 10 3. La zeolita mordenita según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que al menos el 90% en número de los cristalitas primarios tienen un tamaño de cristal primario de menos de 80 nm como se mide por TEM.
- 15 4. La zeolita mordenita según cualquier reivindicación precedente, en la que dichos cristalitas primarios tienen una relación de aspecto de menos de 2, en la que la relación de aspecto se define como la dimensión más larga del cristallito dividido por la anchura del cristallito, donde la anchura del cristallito se define como la dimensión del cristallito en la mitad de la dimensión más larga en una dimensión ortogonal a la dimensión más larga, como se mide por TEM.
5. La zeolita mordenita según cualquier reivindicación precedente que tiene una superficie específica de mesoporos de más de 40 m²/g.
6. La zeolita mordenita según cualquier reivindicación precedente, en la que la relación de la superficie específica de mesoporos a la superficie específica total es mayor que 0,05.
- 20 7. Una zeolita mordenita calcinada preparada sometiendo la zeolita mordenita según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 a una etapa de calcinación, teniendo la zeolita mordenita calcinada una superficie específica de mesoporos de más de 30 m²/g y que comprende aglomerados compuestos de cristalitas primarios, en los que los cristalitas primarios tienen un tamaño de cristal primario promedio como se mide por TEM de menos de 80 nm.
- 25 8. Un procedimiento para la preparación de una zeolita mordenita según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende:
- a) proporcionar una mezcla de síntesis que comprende una fuente de silicio, una fuente de aluminio, un hidróxido de metal alcalino (M), una fuente de un agente director de la estructura (ADE) seleccionado del grupo que consiste en TEA, MTEA y mezclas de los mismos, cristales de siembra de ZSM-5, ZSM-11 o mordenita y agua, teniendo dicha mezcla de síntesis una composición que incluye las siguientes relaciones molares:
- | | |
|-----------------------|--------------|
| Si:Al ₂ | 15 a 40 |
| OH:Si | 0,15 a 0,32 |
| M ⁺ : Si | 0,15 a 0,32 |
| ADE : Si | 0,005 a 0,10 |
| H ₂ O : Si | 5 a 20 |
- 30 b) someter dicha mezcla de síntesis a condiciones de cristalización que incluyen calentar la mezcla de síntesis a una temperatura en el intervalo de 100°C a 160°C para formar cristales de una zeolita mordenita que comprende el agente director de la estructura (ADE) en sus poros.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que la fuente de silicio es una sílice precipitada y en el que la fuente de aluminio es una disolución de aluminato sódico o una disolución de sulfato de aluminio.
- 35 10. El procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el que los cristales de siembra se añaden en una cantidad hasta 20% en peso, preferiblemente de 0,01 a 10% en peso.
11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la fuente de ADE se selecciona del grupo que consiste en bromuro de tetraetilamonio (TEABr), hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), cloruro de metiltrietilamonio (MTEACl), hidróxido de metiltrietilamonio (MTEAOH) y mezclas de los mismos.
- 40 12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende además una etapa de calcinación y/o una etapa de intercambio iónico, preferiblemente en el que la zeolita mordenita recuperada de la etapa b) se somete a un tratamiento de intercambio iónico sin estar sometido a una etapa previa de calcinación o pre-calcinación, y después del tratamiento de intercambio iónico, se calcina.
- 45 13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende además las etapas de i) someter la zeolita mordenita a un tratamiento de intercambio iónico para eliminar catión de metal alcalino M⁺, y

después ii) calcinar la zeolita mordenita a una temperatura igual a o mayor que 500°C durante un periodo de al menos 1 hora.

- 5 14. El procedimiento según la reivindicación 12 o 13, que comprende además un tratamiento con vapor a una temperatura de al menos 200°C durante un periodo de 1 a 20 horas y opcionalmente tratamiento con una disolución acuosa de un ácido, preferiblemente un ácido carboxílico, más preferiblemente ácido oxálico.
15. Un procedimiento para convertir una materia prima que comprende un compuesto orgánico a un producto de conversión que comprende la etapa de poner en contacto dicha materia prima en condiciones de conversión de compuesto orgánico con un catalizador que comprende una zeolita mordenita según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 10 16. El procedimiento según la reivindicación 15, en el que el catalizador que comprende una zeolita mordenita también comprende componentes de hidrogenado, aglutinantes y/o materiales matriz.
17. El procedimiento según la reivindicación 15 o 16, en el que el procedimiento es un procedimiento de trans-alquilación, en particular para la trans-alquilación de compuestos aromáticos C9+.

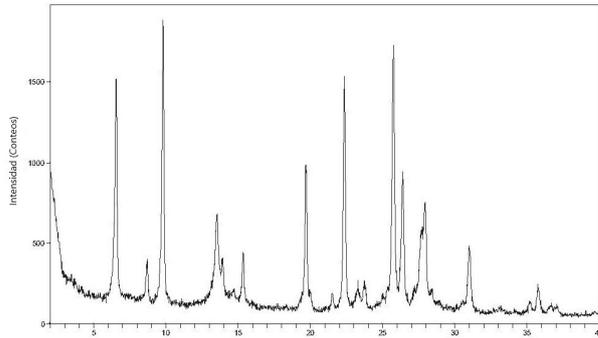


Figura 1A: XRD del Ejemplo 1

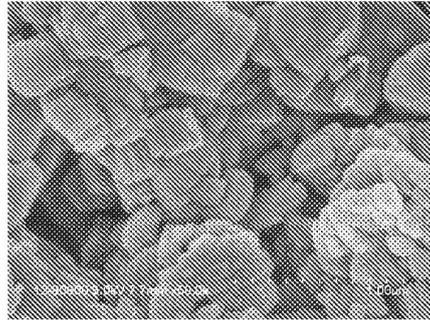


Figura 1B: SEM en el Ejemplo 1

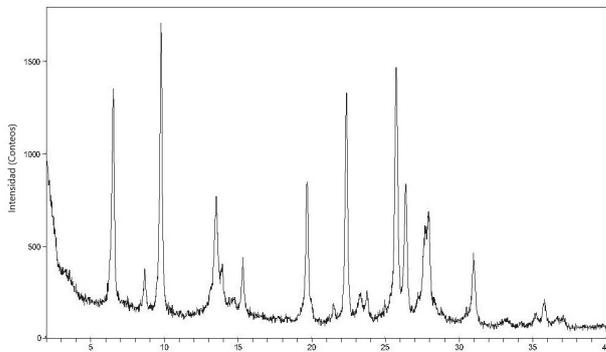


Figura 2A: XRD del Ejemplo 2

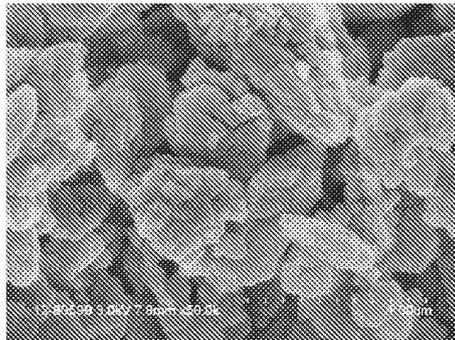


Figura 2B: SEM en el Ejemplo 2

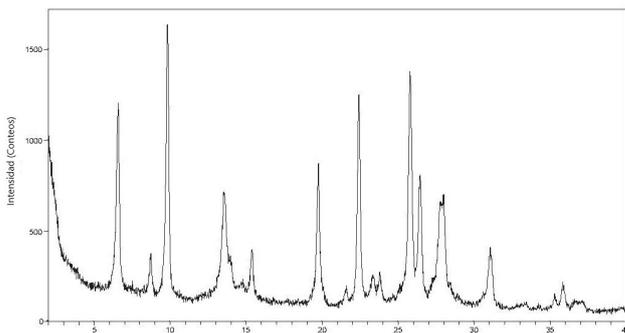


Figura 3A: XRD del Ejemplo 4

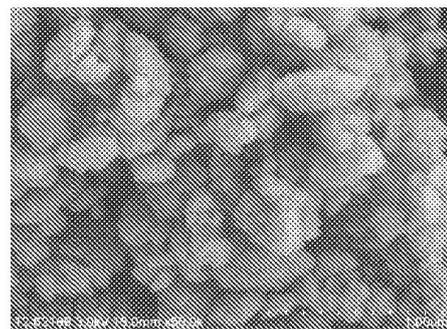


Figura 3B: SEM en el Ejemplo 4

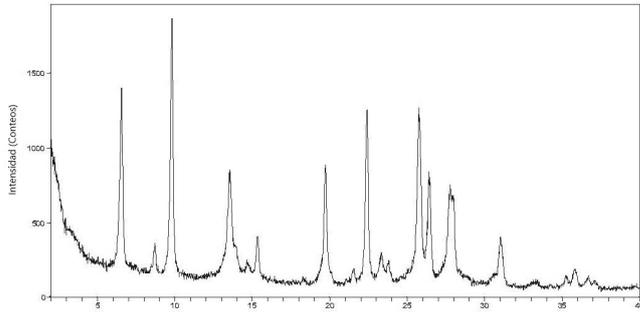


Figura 4A: XRD en el Ejemplo 5

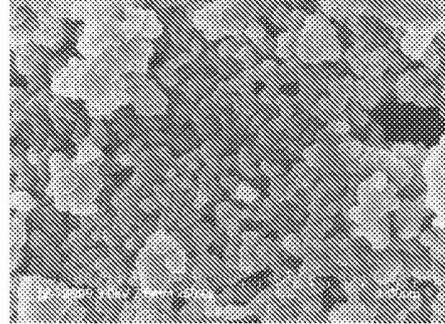


Figura 4B: SEM en el Ejemplo 5

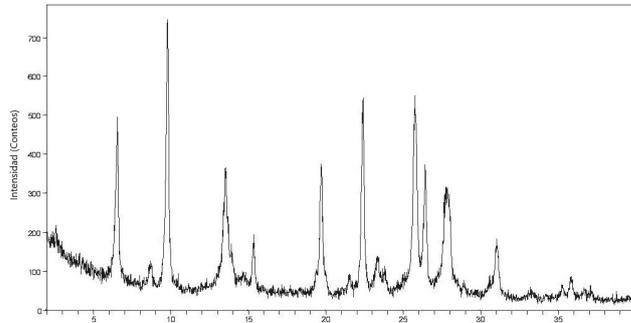


Figura 5A: XRD en el Ejemplo 6

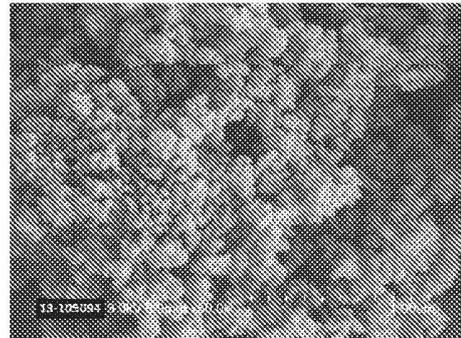


Figura 5B: SEM en el Ejemplo 6

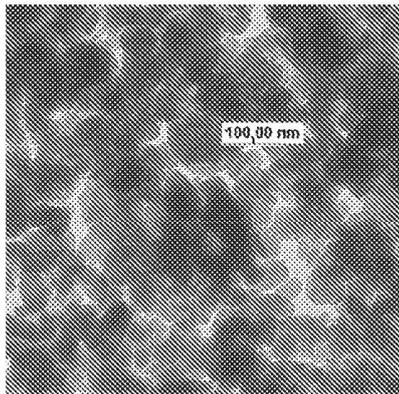


Figura 5C: TEM en el Ejemplo 6

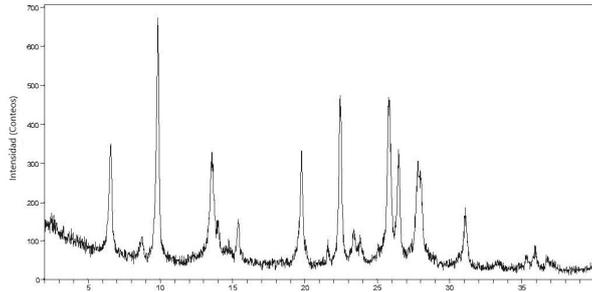


Figura 6A: XRD en el Ejemplo 7

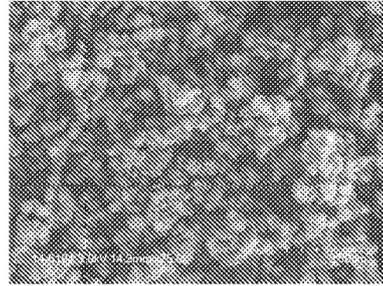


Figura 6B: SEM en el Ejemplo 7

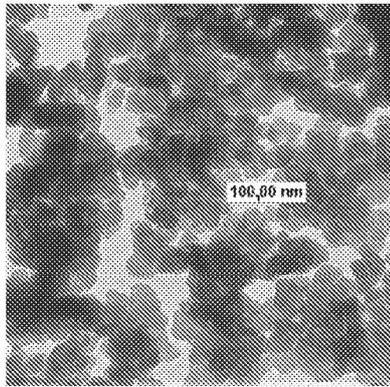


Figura 6C: TEM en el Ejemplo 7

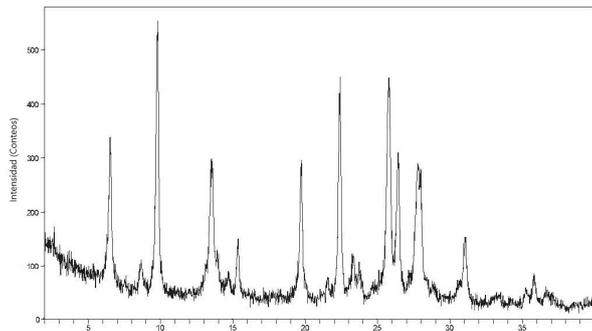


Figura 7A: XRD en el Ejemplo 10

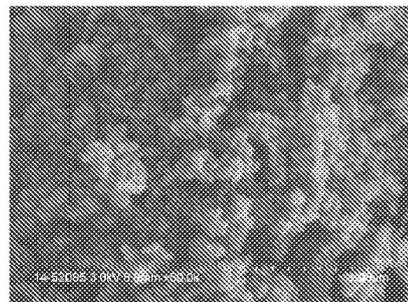


Figura 7B: SEM en el Ejemplo 10

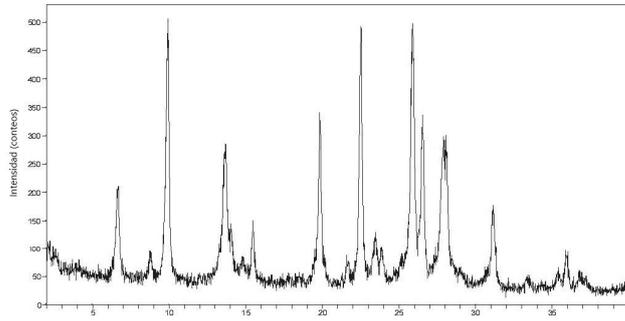


Figura 8A: XRD en el Ejemplo 12

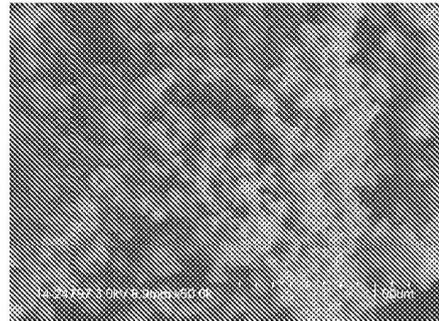


Figura 8B: SEM en el Ejemplo 12

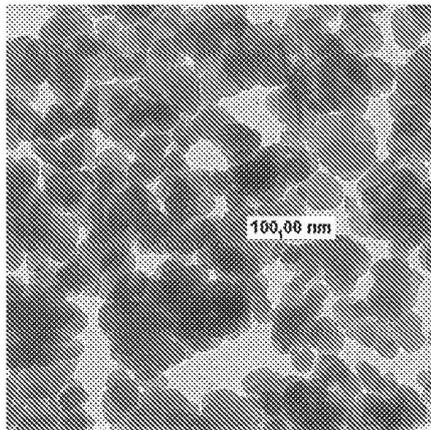


Figura 8C: TEM en el Ejemplo 12

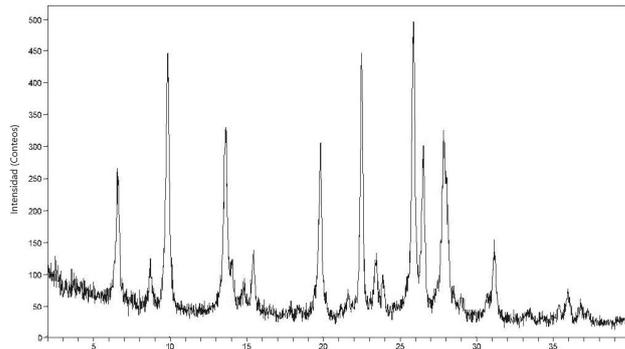


Figura 9A: XRD en el Ejemplo 14

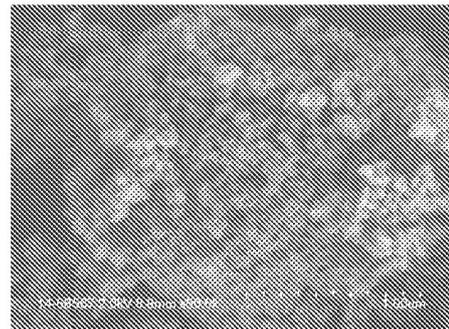


Figura 9B: SEM en el Ejemplo 14

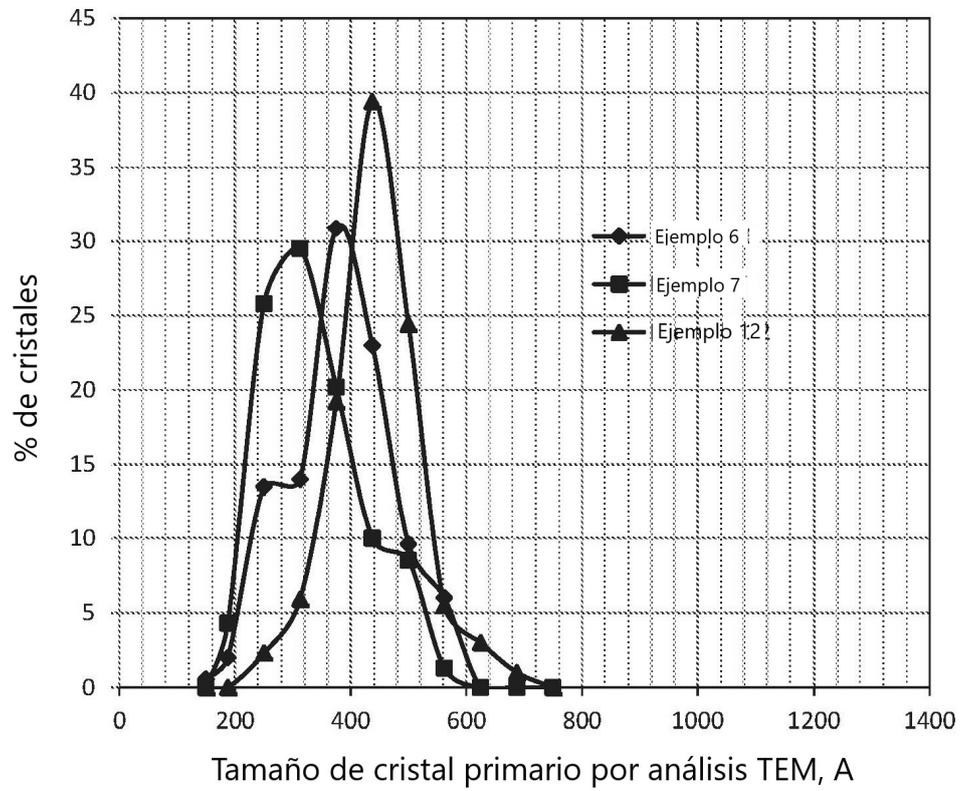


Figura 10: Distribución de tamaño de cristal primario en los Ejemplos 6, 7 y 12

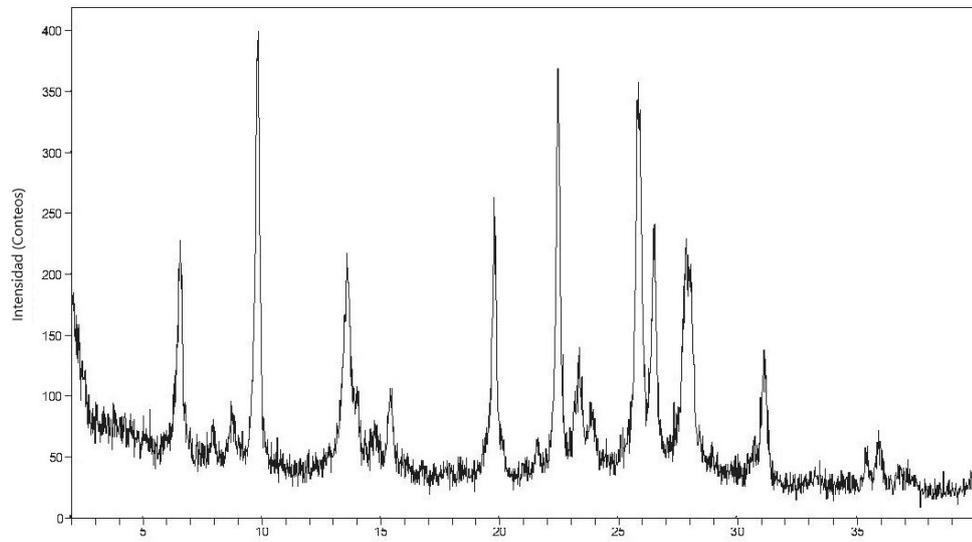


Figura 12A: XRD en el Ejemplo 16

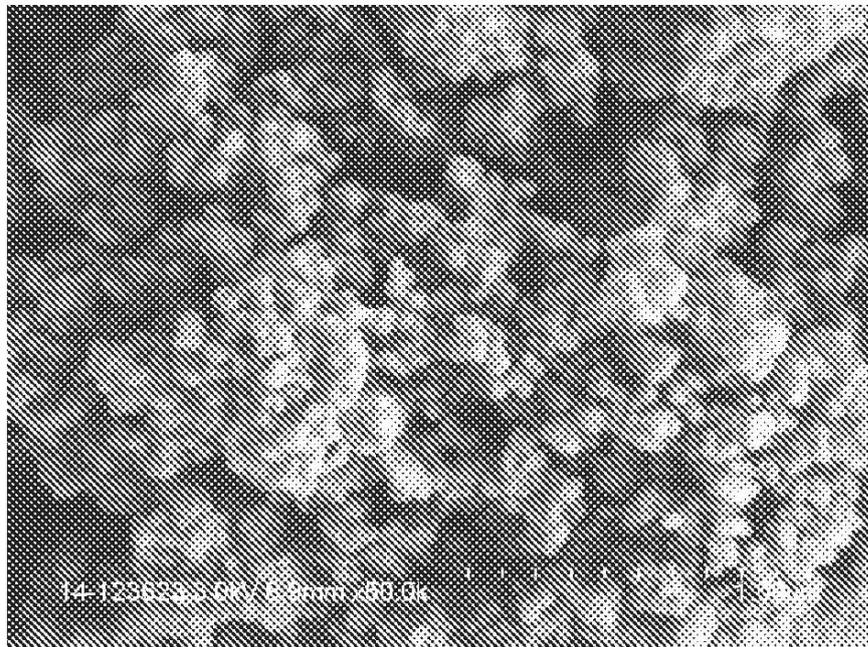


Figura 12B: SEM en el ejemplo 16