



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 252 454**

⑤① Int. Cl.⁷: **C01B 37/02**
C01B 39/48
C01G 1/00

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **02729144 .2**

⑧⑥ Fecha de presentación : **07.05.2002**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1401764**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

⑤④ Título: **Material cristalino poroso sintético ITQ-13, su síntesis y su uso.**

③⑩ Prioridad: **29.05.2001 US 866907**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2006

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2006

⑦③ Titular/es:
ExxonMobil Research and Engineering Company
1545 Route 22 East, P.O. Box 900
Annandale, New Jersey 08801-0900, US

⑦② Inventor/es: **Boix, Teresa;**
Puche, Marta;
Cambor, Miguel, A. y
Corma, Avelino

⑦④ Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 252 454 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material cristalino poroso sintético ITQ-13, su síntesis y su uso.

5 Campo del invento

Este invento se refiere a un nuevo material cristalino poroso sintético, ITQ-13, a un método para su preparación y a su uso en la conversión catalítica de compuestos orgánicos.

10 Descripción de la técnica anterior

Se ha demostrado en el pasado que los materiales zeolíticos, tanto naturales como sintéticos, tienen propiedades catalíticas para diversos tipos de conversión de hidrocarburos. Ciertos materiales zeolíticos son metalosilicatos cristalinos porosos y ordenados, que tienen una definida estructura cristalina, tal como se determina por difracción de rayos X, dentro de la cual hay un gran número de cavidades de menor tamaño, que se pueden interconectar por un cierto número de canales o poros, todavía de menor tamaño. Tales cavidades y poros son uniformes en cuanto a su tamaño dentro de un específico material zeolítico. Puesto que las dimensiones de estos poros son de tal índole que aceptan moléculas para adsorción con ciertas dimensiones, mientras que rechazan las de mayores dimensiones, estos materiales han pasado a ser conocidos como "tamices moleculares" y se utilizan en una diversidad de maneras para sacar ventaja de estas propiedades.

Tales tamices moleculares, tanto naturales como sintéticos, incluyen una amplia diversidad de silicatos cristalinos que contienen iones positivos. Estos silicatos se pueden describir como un entramado tridimensional rígido de SiO_4 y de un óxido de un elemento del Grupo IIIA de la Tabla Periódica, p.ej., AlO_4 , en el que los tetraedros están reticulados por compartimiento de átomos de oxígeno, con lo que la relación del total del elemento del Grupo IIIA y de los átomos de silicio a los átomos de oxígeno es de 1:2. La valencia eléctrica de los tetraedros que contienen el elemento del Grupo IIIA está equilibrada por la inclusión en el cristal de un catión, por ejemplo un catión de un metal alcalino o de un metal alcalino-térreo. Esto se puede expresar como que la relación del elemento del Grupo IIIA, p.ej., aluminio, al número de diversos cationes, tales como $\text{Ca}/2$, $\text{Sr}/2$, Na, K ó Li, es igual a la unidad. Un tipo de catión se puede intercambiar ya sea por entero o de modo parcial con otro tipo de catión utilizando técnicas de intercambio de iones de una manera convencional. Por medio de dicho intercambio de cationes, ha resultado posible hacer variar las propiedades de un silicato dado mediante una selección apropiada del catión. Los espacios situados entre los tetraedros son ocupados por moléculas de agua, antes de la deshidratación.

Las técnicas de la tecnología anterior de la especialidad han dado como resultado la formación de una gran diversidad de zeolitas sintéticas. Muchas de estas zeolitas han pasado a ser designadas por letras u otros símbolos convenientes, tal como se ilustra por la zeolita A (patente de los EE.UU. 2.882.243); la zeolita X (patente de los EE.UU. 2.882.244), la zeolita Y (patente de los EE.UU. 3.130.007); la zeolita ZK-5 (patente de los EE.UU. 3.247.195); la zeolita ZK-4 (patente de los EE.UU. 3.314.752); la zeolita ZSM-5 (patente de los EE.UU. 3.702.886); la zeolita ZSM-11 (patente de los EE.UU. 3.709.979); la zeolita ZSM-12 (patente de los EE.UU. 3.832.449); la zeolita ZSM-20 (patente de los EE.UU. 3.972.983); la zeolita ZSM-35 (patente de los EE.UU. 4.016.245); la zeolita ZSM-23 (patente de los EE.UU. 4.076.842); la zeolita MCM-22 (patente de los EE.UU. 4.954.325); y la zeolita MCM-35 (patente de los EE.UU. 4.981.663), por mencionar solamente unas pocas.

Aunque con la máxima frecuencia se encuentran en una forma de aluminosilicato, se conocen muchas zeolitas en las formas de silicatos y borosilicatos. Por ejemplo, la silicalita es una forma de silicato de la ZSM-5 y se describe en la patente de los EE.UU. 4.061.724, mientras que la AMS-1B es una forma de borosilicato de la ZSM-5 y se describe en la patente de los EE.UU. 4.269.813. Además, el documento de patente británica GB-A-2.024.790 describe formas de borosilicatos de la zeolita beta (boralita B), de ZSM-5 (boralita C) y de ZSM-11 (boralita D).

Muchas zeolitas son sintetizadas en la presencia de un agente director orgánico, tal como un compuesto orgánico de nitrógeno. Por ejemplo, la ZSM-5 se puede sintetizar en la presencia de cationes de tetrapropil-amonio y la zeolita MCM-22 se puede sintetizar en la presencia de hexametilén-imina. Es conocido también, a partir de la patente de los EE.UU. n° 5.464.799, que las zeolitas EU-1 y NU-85 se pueden sintetizar en la presencia de bromuro de hexametonio bromuro de hexametilén-bis(trimetil-amonio).

Es conocido también usar compuestos que contienen grupo(s) fluoruro, tales como fluoruro de hidrógeno, como agentes mineralizantes en las síntesis de zeolitas. Por ejemplo, el documento de solicitud de patente europea EP-A-337.479 describe el uso de fluoruro de hidrógeno en agua a un bajo pH, con el fin de mineralizar a la sílice en vidrio para la síntesis de ZSM-5.

Sumario del invento

El presente invento se dirige a un nuevo material cristalino poroso, el ITQ-13, que tiene, en su forma calcinada, un espectro de difracción de rayos X que incluye valores que sustancialmente son como se exponen en la Tabla 1 presentada a continuación.

ES 2 252 454 T3

El invento consiste además en un método para preparar el ITQ-13 y en la conversión de compuestos orgánicos que están en contacto con una forma activa del ITQ-13.

Descripción de los dibujos

5 La Figura 1 es una ilustración esquemática de una celda unitaria de ITQ-13, que muestra las posiciones de los átomos en un tetraedro.

10 La Figura 2 es una ilustración esquemática del sistema de canales de nueve anillos del ITQ-13, que muestra de nuevo las posiciones de los átomos en un tetraedro.

Las Figuras 3 y 4 son ilustraciones similares a la Figura 2 del sistema de canales de diez anillos del ITQ-13.

15 Las Figuras 5 y 6 muestran los espectros de difracción de rayos X de los productos, tal como se han sintetizado y tal como se han calcinado, respectivamente, del Ejemplo 2.

Descripción de realizaciones específicas

20 El material cristalino poroso sintético de este invento, el ITQ-13, es una fase cristalina única que tiene un sistema singular de canales en 3 dimensiones, que comprende tres conjuntos de canales. En particular, el ITQ-13 comprende un primer conjunto de canales generalmente paralelos, cada uno de los cuales es definido por un anillo de 10 miembros de átomos coordinados en tetraedros, un segundo conjunto de canales generalmente paralelos, que son definidos también por anillos de 10 miembros de átomos coordinados en tetraedros, y que son perpendiculares a, y se intersecan con, los canales del primer conjunto, y un tercer conjunto de canales generalmente paralelos, que se intersecan con los canales de dichos conjuntos primero y segundo, y cada uno de los cuales es definido por un anillo de 9 miembros de átomos coordinados en tetraedros. El primer conjunto de canales de anillos de 10 miembros tiene en cada uno de ellos unas dimensiones en sección transversal de aproximadamente 4,8 Angstrom por aproximadamente 5,5 Angstrom, mientras que el segundo conjunto de canales de anillos de 10 miembros tiene en cada uno de ellos unas dimensiones en sección transversal de aproximadamente 5,0 Angstrom por aproximadamente 5,7 Angstrom. El tercer conjunto de canales de anillos de 9 miembros tiene en cada caso unas dimensiones en sección transversal de aproximadamente 4,0 Angstrom por aproximadamente 4,9 Angstrom.

35 La estructura del ITQ-13 puede ser definida por su celda unitaria, que es la unidad estructural más pequeña que contiene todos los elementos estructurales del material. La Tabla 1 enumera las posiciones de cada átomo en un tetraedro en la celda unitaria, en nanómetros; cada átomo en un tetraedro está unido a un átomo de oxígeno, que está unido también a un átomo adyacente en un tetraedro. Puesto que los átomos en un tetraedro se pueden mover hacia todos los lados debido a otras fuerzas existentes en cristales (presencia de especies inorgánicas u orgánicas, por ejemplo), está implicado un intervalo de $\pm 0,05$ nm para cada posición de coordenadas.

40 TABLA 1

	T1	0,626	0,159	0,794
	T2	0,151	0,151	0,478
45	T3	0,385	0,287	0,333
	T4	0,626	0,158	0,487
	T5	0,153	0,149	0,781
50	T6	0,383	0,250	1,993
	T7	0,473	0,153	0,071
	T8	0,469	0,000	1,509
	T9	0,466	0,000	1,820
55	T10	0,626	0,979	0,794
	T11	1,100	0,987	0,478
	T12	0,867	0,851	0,333
	T13	0,626	0,980	0,487
60	T14	1,099	0,989	0,781
	T15	0,869	0,888	1,993
	T16	0,778	0,985	0,071
	T17	0,783	0,000	1,509
65	T18	0,785	0,000	1,820
	T19	0,151	0,987	0,478
	T20	0,385	0,851	0,333

ES 2 252 454 T3

TABLA 1 (continuación)

5	T21	0,153	0,989	0,781
	T22	0,383	0,888	1,993
	T23	0,473	0,985	0,071
	T24	1,100	0,151	0,478
	T25	0,867	0,287	0,333
10	T26	1,099	0,149	0,781
	T27	0,869	0,250	1,993
	T28	0,778	0,153	0,071
	T29	0,626	0,728	1,895
15	T30	0,151	0,720	1,579
	T31	0,385	0,856	1,433
	T32	0,626	0,727	1,588
	T33	0,153	0,718	1,882
20	T34	0,383	0,819	0,893
	T35	0,473	0,722	1,171
	T36	0,469	0,569	0,409
25	T37	0,466	0,569	0,719
	T38	0,626	0,410	1,895
	T39	1,100	0,418	1,579
	T40	0,867	0,282	1,433
30	T41	0,626	0,411	1,588
	T42	1,099	0,420	1,882
	T43	0,869	0,319	0,893
	T44	0,778	0,416	1,171
35	T45	0,783	0,569	0,409
	T46	0,785	0,569	0,719
	T47	0,151	0,418	1,579
	T48	0,385	0,282	1,433
40	T49	0,153	0,420	1,882
	T50	0,383	0,319	0,893
	T51	0,473	0,416	1,171
	T52	1,100	0,720	1,579
45	T53	0,867	0,856	1,433
	T54	1,099	0,718	1,882
	T55	0,869	0,819	0,893
50	T56	0,778	0,722	1,171

El ITQ-13 se puede preparar en una forma esencialmente pura con pocas o ningunas fases cristalinas de impurezas detectables, y tiene un espectro de difracción de rayos X que se distingue de los espectros de otros materiales cristalinos, tal como se han sintetizado o tratado térmicamente, por las líneas enumeradas en la Tabla 2 siguiente.

TABLA 2

d(Å)	Intensidades relativas (I)
12,46 ± 0,2	w-vs
10,97 ± 0,2	m-vs
10,12 ± 0,2	vw-w
8,25 ± 0,2	vw

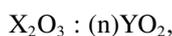
ES 2 252 454 T3

TABLA 2 (continuación)

	d(Å)	Intensidades relativas (I)
5	7,87 ± 0,2	w-vs
	5,50 ± 0,15	w-m
10	5,45 ± 0,15	vw
	5,32 ± 0,15	vw-w
15	4,70 ± 0,15	vw
	4,22 ± 0,15	w-m
	4,18 ± 0,15	vw-w
20	4,14 ± 0,15	w
	3,97 ± 0,1	w
	3,90 ± 0,1	vw-m
25	3,86 ± 0,1	m-vs
	3,73 ± 0,1	m-vs
30	3,66 ± 0,1	m-s

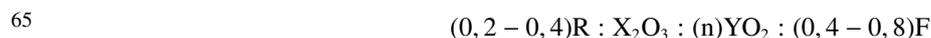
Estos datos de difracción de rayos X se recogieron con un sistema de difracción Scintag, equipado con un detector de estado sólido de germanio, usando una radiación K-alfa del cobre. Los datos de difracción se registraron explorando escalonadamente en etapas de 0,02 grados de dos-theta, en que theta es el ángulo de Bragg, y con un tiempo de recuento de 10 segundos para cada etapa. Las distancias interplanares, d's, se calcularon en unidades Angstrom, y las intensidades relativas de las líneas, I/I₀, es una centésima parte de la intensidad de la línea más fuerte, por encima del fondo, se dedujeron mediante el uso de una rutina de ajuste de perfiles (o algoritmo de segunda derivada). Las intensidades están sin corregir en cuanto a los efectos de Lorenz y de polarización. Las intensidades relativas se dan en términos de los símbolos vs = muy fuerte (en inglés very strong) (80-100), s = fuerte (strong) (60-80), m = intermedio (medium) (40-60), w = débil (weak) y vw = muy débil (very weak) (0-20). Deberá entenderse que los datos de difracción, enumerados para esta muestra como líneas únicas, pueden consistir en múltiples líneas solapadas, que en ciertas condiciones, tales como diferencias en cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Típicamente, los cambios cristalográficos pueden incluir cambios minoritarios en parámetros de celdas unitarias y/o un cambio en la simetría de cristales, sin ningún cambio en la estructura. Estos efectos minoritarios, incluyendo cambios en las intensidades relativas, pueden presentarse también como un resultado de diferencias en el contenido de cationes, la composición del entramado, la naturaleza y el grado de relleno de los poros, el tamaño y la forma de los cristales, la orientación preferida, y la historia térmica y/o hidrotérmica.

El material cristalino de este invento tiene una composición que implica la relación molar:



en la que X es un elemento trivalente, tal como aluminio, boro, hierro, indio y/o galio, preferiblemente boro; Y es un elemento tetravalente, tal como silicio, estaño, titanio y/o germanio, preferiblemente silicio; y n es por lo menos aproximadamente 5, tal como desde aproximadamente 5 a ∞, y de manera usual desde aproximadamente 40 hasta aproximadamente ∞. Se apreciará, a partir de los valores permitidos para n, que el ITQ-13 se puede sintetizar en una forma totalmente silícea, en la que el elemento trivalente X está ausente o esencialmente ausente.

Los procedimientos para sintetizar el ITQ-13 emplean fluoruros, en particular HF, como agente mineralizante y por lo tanto, en su forma tal como se ha sintetizado, el ITQ-13 tiene una fórmula, sobre una base anhidra y en términos de moles de óxidos por n moles de YO₂, como sigue:



en la que R es un resto orgánico. Los componentes R y F, que están asociados con el material como resultado de su

ES 2 252 454 T3

presencia durante la cristalización, son eliminados con facilidad mediante métodos posteriores a la cristalización, que se describen con mayor particularidad a continuación en esta memoria.

5 El material cristalino del invento es térmicamente estable y en la forma calcinada exhibe una alta superficie específica y una importante capacidad para sorción de hidrocarburos.

10 En la medida deseada y dependiendo de la relación molar X_2O_3/YO_2 del material, cualesquiera cationes existentes en el ITQ-13 tal como se ha sintetizado, se pueden reemplazar de acuerdo con técnicas bien conocidas en la tecnología, por lo menos en parte, por intercambio de iones con otros cationes. Cationes reemplazantes preferidos incluyen iones de metales, iones de hidrógeno, iones de un precursor de hidrógeno, p.ej. amonio, y mezclas de ellos. Cationes particularmente preferidos son los que regulan a medida la actividad catalítica para ciertas reacciones de conversión de hidrocarburos. Éstos incluyen hidrógeno, metales de las tierras raras y metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos.

15 El material cristalino del invento se puede someter a un tratamiento para eliminar una parte o la totalidad de cualquier constituyente orgánico. Esto se efectúa convenientemente mediante un tratamiento térmico, en el que el material, tal como se ha sintetizado, es calentado a una temperatura de por lo menos aproximadamente 370°C durante por lo menos 1 minuto y generalmente durante no más de 20 horas. Aunque se puede emplear una presión inferior a la atmosférica para el tratamiento térmico, se desea la presión atmosférica por razones de conveniencia. El tratamiento 20 térmico se puede realizar a una temperatura hasta de aproximadamente 925°C. El producto tratado térmicamente, especialmente en sus formas metálica, de hidrógeno y de amonio es particularmente útil en la catálisis de ciertas reacciones de conversión de compuestos orgánicos, p.ej. de hidrocarburos.

25 El material cristalino del invento se puede combinar íntimamente con un componente hidrogenante tal como wolframio, vanadio, molibdeno, renio, níquel, cobalto, cromo, manganeso, o un metal noble tal como platino o paladio, cuando se ha de realizar una función de hidrogenación-deshidrogenación. Dicho componente se puede intercambiar en la composición por la vía de una cristalización concomitante dentro de la composición, en la medida en que un elemento del Grupo IIIA, p.ej. aluminio, está dentro de la estructura, impregnado en ella o mezclado físicamente de modo íntimo con ella. Dicho componente se puede impregnar en o sobre ella, tal como, por ejemplo, en el caso del platino, 30 tratando el silicato con una solución que contiene un ion que contiene el metal platino. Así, apropiados compuestos de platino para esta finalidad incluyen ácido cloroplatínico, cloruro platinoso y diversos compuestos que contienen el complejo de platino y una amina.

35 El material cristalino del invento, cuando se emplea o bien como un adsorbente o como un catalizador en un procedimiento de conversión de compuestos orgánicos, debería ser deshidratado, por lo menos parcialmente. Esto se puede realizar calentando a una temperatura en el intervalo de 200°C a aproximadamente 370°C en una atmósfera tal como aire, nitrógeno, etc., y a presiones atmosféricas, inferiores a las atmosféricas o superiores a las atmosféricas durante un período de tiempo entre 30 minutos y 48 horas. Una deshidratación se puede realizar también a la temperatura ambiente meramente disponiendo el ITQ-13 en un vacío, pero se requiere un período de tiempo más largo para obtener 40 una magnitud suficiente de la deshidratación.

Las formas de silicato y borosilicato del material cristalino del invento se pueden preparar a partir de una mezcla de reacción que contiene fuentes de agua, opcionalmente un óxido de boro, un óxido de un elemento tetravalente Y, p.ej. silicio, un agente director (R) tal como se describe seguidamente, e iones de fluoruro, teniendo dicha 45 mezcla de reacción una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, situada dentro de los siguientes intervalos:

	Reaccionantes	Útiles	Preferidos
50	YO_2/B_2O_3	al menos 5	al menos 40
	H_2O/YO_2	2 - 50	5 - 20
	OH/YO_2	0,05 - 0,7	0,2 - 0,4
	F/YO_2	0,1 - 1	0,4 - 0,8
55	R/YO_2	0,05 - 0,7	0,2 - 0,4

60 El agente director orgánico R usado en este contexto es el dicatión de hexametonio [hexameten-bis(trimetilamonio)] y preferiblemente es el dihidróxido de hexametonio. El dihidróxido de hexametonio se puede preparar con facilidad mediante intercambio de aniones en el bromuro de hexametonio comercialmente disponible.

65 La cristalización del ITQ-13 se puede llevar a cabo en condiciones ya sea estáticas o agitadas dentro de un apropiado recipiente reactor, tal como, por ejemplo, cubas de polipropileno o bien autoclaves revestidos con Teflón® o de acero inoxidable, a una temperatura desde aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 160°C durante un período de tiempo suficiente para que se produzca la cristalización a la temperatura usada, p.ej., de desde aproximadamente 12 horas hasta aproximadamente 30 días. Después de esto, los cristales son separados desde el líquido y recuperados.

ES 2 252 454 T3

Se deberá comprobar que los componentes de las mezclas de reacción se pueden suministrar mediante más de una fuente. La mezcla de reacción se puede preparar ya sea por tandas (de una manera discontinua) o de una manera continua. El tamaño de los cristales y el período de tiempo de cristalización del nuevo material cristalino variarán con la naturaleza de la mezcla de reacción empleada y con las condiciones de cristalización.

5

La síntesis de los nuevos cristales se puede facilitar por la presencia de al menos 0,01 por ciento, preferiblemente de 0,10 por ciento y todavía más preferiblemente de 1 por ciento, de cristales de siembra (basado en el peso total) del producto cristalino.

10

El aluminosilicato ITQ-13 se puede producir con facilidad a partir de las formas de silicato y borosilicato con métodos posteriores a la síntesis que son bien conocidos en la especialidad, por ejemplo por intercambio de iones en el material de borosilicato con una fuente de iones de aluminio.

15

Los cristales preparados por el presente invento pueden ser conformados para dar una amplia diversidad de tamaños de partículas. Hablando en términos generales, las partículas pueden estar en la forma de un polvo, de un gránulo, o de un producto moldeado, tal como un material extrudido que tiene un suficiente tamaño de partículas como para pasar a través de un tamiz de malla 2 (Tyler) y ser retenido en un tamiz de malla 400 (Tyler). En los casos en los que el catalizador es moldeado, tal como por extrusión, los cristales pueden ser extrudidos antes de haber secado, o pueden ser secados parcialmente y luego extrudidos.

20

El material cristalino de este invento se puede usar como un adsorbente o, particularmente en su forma de aluminosilicato, como un catalizador para catalizar una amplia diversidad de procedimientos químicos de conversión, incluyendo muchos de los actuales con importancia comercial o industrial. Ejemplos de procedimientos químicos de conversión, que son catalizados de una manera efectiva por el material cristalino de este invento, por sí solos o en combinación con una más de otras sustancias activas catalíticamente inclusive otros catalizadores cristalinos, incluyen los que requieren un catalizador con una actividad como ácido.

25

Tal como en el caso de muchos catalizadores, puede ser deseable incorporar en el nuevo cristal otro material resistente a las temperaturas y otras condiciones empleadas en procedimientos orgánicos de conversión. Tales materiales incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas sintéticas o que existen en la naturaleza, así como materiales inorgánicos tales como arcillas, sílice y/u óxidos metálicos tales como alúmina. Estos últimos pueden o bien existir en la naturaleza o estar en la forma de precipitados gelatinosos o geles, inclusive mezclas de sílice y óxidos metálicos. El uso de un material en conjunción con el nuevo cristal, es decir, combinados con él o presentes durante la síntesis del nuevo cristal, que es activo, tiende a cambiar la conversión y/o la selectividad del catalizador en ciertos procedimientos orgánicos de conversión. Los materiales inactivos sirven de manera apropiada como diluyentes para controlar la magnitud de la conversión en un procedimiento dado, por lo que los productos se pueden obtener de una manera económica y ordenada, sin emplear otros medios para controlar la velocidad de reacción. Estos materiales se pueden incorporar en arcillas existentes en la naturaleza, p.ej., bentonita y caolín, para mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador en condiciones comerciales de funcionamiento. Dichos materiales, es decir, arcillas, óxidos, etc., actúan como aglutinantes para el catalizador. Es deseable proporcionar un catalizador que tenga una buena resistencia al aplastamiento, puesto que en el uso comercial es deseable impedir que el catalizador se descomponga para dar materiales a modo de polvos. Estos aglutinantes de arcilla y/u óxidos se han empleado normalmente sólo con la finalidad de mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador.

30

35

40

45

50

Las arcillas existentes en la naturaleza, que se pueden componer con el nuevo cristal, incluyen las familias de las montmorillonitas y los caolines, cuyas familias incluyen las subbentonitas, y los caolines conocidos comercialmente como arcillas de Dixie, McNamee, Georgia y Florida, u otros en los que el constituyente mineral principal es halloisita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Tales arcillas se pueden usar en el estado bruto, tal como se han extraído originalmente o sometido inicialmente a calcinación, a un tratamiento con ácidos o a una modificación química. Los aglutinantes útiles para componerse con el presente cristal incluyen también óxidos inorgánicos, tales como sílice, zirconia (óxido de zirconio), titania (óxido de titanio), magnesia (óxido de magnesio), berilia (óxido de berilio), alúmina (óxido de aluminio), y mezclas de ellos.

55

Además de los precedentes materiales, el nuevo cristal se puede componer con un material poroso de matriz, tal como uno de sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-zirconia, sílice-toria (óxido de torio), sílice-berilia y sílice-titania, así como composiciones ternarias, tales como las de sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-zirconia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-zirconia.

60

Las proporciones relativas del material cristalino finamente dividido y de la matriz de óxido inorgánico varían ampliamente, fluctuando el contenido de cristales desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 90 por ciento en peso y más usualmente, en particular cuando el material compuesto se prepara en la forma de glóbulos o perlas, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 por ciento en peso del material compuesto.

65

Con el fin de ilustrar más completamente la naturaleza del invento y la manera de practicarlo, se presentan los siguientes ejemplos.

ES 2 252 454 T3

Ejemplo 1

Preparación de dihidróxido de hexametonio

5 El dihidróxido de hexametonio se preparó por intercambio aniónico directo usando una resina, Amberlite IRN-78, como fuente de hidróxido, habiendo sido lavada la resina con agua destilada antes de su uso, hasta que el agua esté a un pH de 7. El proceso implicaba disolver 36,22 g de dibromuro de hexametonio en 120 g de agua destilada y poner en contacto la resultante solución con 200 g de la resina Amberlite IRN-78 durante 12 horas, mediando agitación mecánica. Después de haber agitado, la mezcla se filtró y la resina se lavó con agua para proporcionar una solución
10 de dihidróxido de hexametonio, que luego se evaporó en un evaporador rotatorio a 50°C durante 1 hora. La valoración con ácido clorhídrico 0,1 N mostró que la concentración de dihidróxido de hexametonio en la solución final es de aproximadamente $6,25 \times 10^{-4}$ mol/g de la solución.

Ejemplo 2

15 Síntesis de ITQ-13 puramente silíceo

El gel de síntesis, usado para esta síntesis, tenía la siguiente composición molar:



en la que R(OH)_2 es dihidróxido de hexametonio.

25 El gel de síntesis se produjo hidrolizando 17,33 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) con 74,6 g de la solución de dihidróxido de hexametonio del Ejemplo 1, mediando agitación mecánica continua a 200 rpm, hasta que el etanol y la cantidad apropiada de agua se hubieran evaporado para proporcionar la anterior mezcla de reacción en forma de gel. Luego, una solución de 1,94 g de HF (al 48% en peso en agua) y 1 g de agua se añadió lentamente a la resultante solución de silicato de hexametonio. La mezcla de reacción se agitó mecánicamente y al final manualmente, hasta que
30 se hubo formado un gel homogéneo. El resultante gel era muy espeso, como consecuencia de la pequeña cantidad presente de agua. El gel se trató en un autoclave a 135°C durante 28 días mediando agitación continua a 60 rpm. El pH del gel final (antes de la filtración) era de 7,3 - 7,8. El producto sólido, a saber el nuevo material cristalino ITQ-13, se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 100°C durante una noche. Los iones de hexametonio y fluoruro ocluidos se eliminaron desde el producto calentando este producto desde la temperatura ambiente hasta 540°C
35 a razón de 1°C/min bajo una corriente de N_2 (de 60 ml/mm). La temperatura se mantuvo en 540°C bajo N_2 durante 3 horas y luego se cambió la corriente a una de aire y se mantuvo la temperatura en 540°C durante 3 horas adicionales, con el fin de eliminar por combustión el material orgánico remanente. Los análisis por difracción de rayos X de las muestras, tal como se habían sintetizado y las calcinadas, arrojaron los resultados enumerados en las Tablas 3 y 4, respectivamente, y mostrados en las Figuras 5 y 6, respectivamente.

40 TABLA 3

$d_{hkl}(\text{Å})$	$100I_o/I_{\max}$
12,43	20
10,93	50
10,07	15
8,23	10
7,84	35
6,15	20
5,48	30
5,43	10
5,31	10
5,18	10
4,68	10
4,20	40

ES 2 252 454 T3

TABLA 3 (continuación)

	$d_{hkl}(\text{Å})$	$100I_0/I_{\max}$
5	4,17	15
	4,12	30
10	4,10	20
	3,96	30
	3,89	50
15	3,85	100
	3,74	60
20	3,66	60
	3,34	15
	3,22	20
25	3,12	10
	2,88	15
30	2,87	15
	2,78	10

35

TABLA 4

	$d_{hkl}(\text{Å})$	$100I_0/I_{\max}$
40	12,48	100
	11,01	60
45	10,16	35
	8,27	15
	7,89	70
50	6,27	10
	5,72	25
55	5,52	40
	5,45	10
	5,33	25
60	4,72	10
	4,23	20
65	4,19	15
	4,15	20

ES 2 252 454 T3

TABLA 4 (continuación)

	$d_{hkl}(\text{Å})$	$100I_o/I_{max}$
5	3,98	20
	3,91	40
10	3,87	95
	3,73	50
15	3,66	45
	3,40	10
	3,36	20
20	3,23	20
	3,14	15
	2,94	5
25	2,88	10
	2,80	10

30 Ejemplo 3

Síntesis de ITQ-13 puramente silíceo

35 El procedimiento del Ejemplo 2 se repitió con las diversas relaciones molares de agua a sílice y con los períodos de tiempo de cristalización que se enumeran en la Tabla 5 siguiente, pero quedando inalterados todos los otros parámetros. En cada uno de los casos, la síntesis proporcionó el nuevo material cristalino ITQ-13.

TABLA 5

	Agua/sílice	Período de tiempo de cristalización (días)
40	7	6
45	7	10
	7	21
50	7	13
	7	17
	4	14,5
55	10	21

60 Ejemplo 4

Síntesis de ITQ-13 borosilicato

El gel de síntesis usado para esta síntesis tenía la siguiente composición molar:

65 $1 \text{ SiO}_2 : 0,01 \text{ B}_2\text{O}_3 : 0,29 \text{ R(OH)}_2 : 0,64 \text{ HF} : 7 \text{ H}_2\text{O}$

ES 2 252 454 T3

en que R(OH)₂ es dihidróxido de hexametonio, y se añadió un 4% en peso de SiO₂ en forma de ITQ-13 como núcleos de siembra para acelerar la cristalización.

El gel se preparó hidrolizando 13,87 g de TEOS en 62,18 g de la solución de dihidróxido de hexametonio del Ejemplo 1, que contiene 0,083 g de ácido bórico. La hidrólisis se efectuó mediando agitación mecánica continua a 200 rpm, hasta que el etanol y una cantidad apropiada de agua se hubieron evaporado para proporcionar la anterior mezcla de reacción en forma de gel. Después de la etapa de hidrólisis, se añadió una suspensión de 0,16 g de ITQ-13, tal como se había sintetizado, en 3,2 g de agua, como núcleos de siembra y luego se añadieron lentamente una solución de 1,78 g de HF (al 48% en peso agua) y 1 g de agua, para producir la requerida mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó mecánicamente y al final manualmente, hasta que se hubo formado un gel homogéneo. El gel resultante era muy espeso, como consecuencia de la pequeña cantidad presente de agua. El gel se trató en un autoclave a 135°C durante 21 días mediando agitación continua a 60 rpm. El pH del gel final (antes de la filtración) era de 6,5 - 7,5. El material sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 100°C, durante una noche. Los iones de hexametonio y de fluoruro ocluidos se eliminaron por el tratamiento térmico descrito en el Ejemplo 2. Un análisis por rayos X mostró que el ITQ calcinado y el ITQ tal como se había sintetizado eran ITQ-13 puro, mientras que el análisis del boro indicó que la relación atómica de Si/B del material sólido final era de aproximadamente 60.

Ejemplo 5

20 *Síntesis de ITQ-13 borosilicato*

El procedimiento del Ejemplo 4 se repitió con los diversos períodos de tiempo de cristalización enumerados en la Tabla 5 siguiente, pero permaneciendo inalterados todos los otros parámetros. En cada uno de los casos, la síntesis proporcionó el nuevo material cristalino ITQ-13 con la relación atómica Si/B dada en la Tabla 6.

TABLA 6

Relación atómica Si/B	Período de tiempo de cristalización (días)
67, 69, 102	19
48	7
62	14
59	21
54	16
59*	23

* Esta muestra de ITQ-13 borosilicato se usó en el Ejemplo 7 siguiente.

45 Ejemplo 6

Síntesis de ITQ-13 borosilicato

El procedimiento del Ejemplo 4 se repitió, pero teniendo el gel de síntesis la siguiente composición molar:



en que R(OH)₂ es dihidróxido de hexametonio, y se añadió un 4% en peso del SiO₂ como núcleos de siembra de ITQ-13. La cristalización se realizó a 135°C durante diversos períodos de tiempo comprendidos entre 7 y 21 días, y dio unos productos de ITQ-13 con unas relaciones atómicas Si/B como se muestran en la Tabla 7.

TABLA 7

Relación atómica Si/B	Período de tiempo de cristalización (días)
90	7
74	14
71	21

ES 2 252 454 T3

Ejemplo 7

Síntesis de ITQ-13 aluminosilicato

5 La síntesis de ITQ-13 que contenía aluminio se llevó a cabo por intercambio por Al en la zeolita ITQ-13 borosilicato usando el procedimiento descrito a continuación.

10 14,08 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 85,92 g de agua para proporcionar una solución que contenía 8% en peso de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Se suspendieron, mediando agitación, 0,74 g de B-ITQ-13 calcinado procedente del Ejemplo 5 en 10,5 g de la anterior solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y la suspensión se transfirió a autoclaves y se calentó a 135°C durante 3 días mediando agitación continua a 60 rpm. El material sólido resultante se filtró, se lavó con agua destilada hasta que el agua estuviera a un pH neutro y se secó a 100°C, durante una noche.

15 El análisis por rayos X del resultante producto mostró que éste era ITQ-13 puro. Un análisis químico indicó que el producto tenía una relación de Si/Al de 80 y una relación atómica de Si/B mayor que 500.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

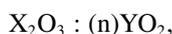
REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino poroso sintético, que tiene un sistema de canales en 3 dimensiones, que comprende un primer conjunto de canales generalmente paralelos, cada uno de los cuales es definido por un anillo de 10 miembros de átomos coordinados en tetraedros, un segundo conjunto de canales generalmente paralelos que son definidos también por anillos de 10 miembros de átomos coordinados en tetraedros y que se intersecan con los canales del primer conjunto, y un tercer conjunto de canales generalmente paralelos que se intersecan con los canales de dichos conjuntos primero y segundo, y cada uno de los cuales está definido por anillo de 9 miembros de átomos coordinados en tetraedros.

2. Un material cristalino poroso sintético que comprende un entramado de átomos en un tetraedro, puenteados por átomos de oxígeno, estando definido el entramado de átomos en un tetraedro por una celda unitaria con las coordenadas atómicas en nanómetros que se muestran en la Tabla 1, en la que cada posición de las coordenadas puede variar en el intervalo de $\pm 0,05$ nanómetros.

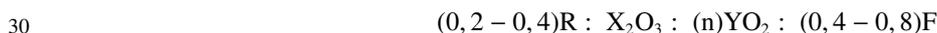
3. Un material cristalino poroso sintético **caracterizado** por un espectro de difracción de rayos X que incluye unos valores sustancialmente como se exponen en la Tabla 2 de la memoria descriptiva.

4. El material cristalino de la reivindicación 3 que tiene una composición que comprende la relación molar:



en la que n es por lo menos aproximadamente 5, X es un elemento trivalente e Y es un elemento tetravalente.

5. El material cristalino de la reivindicación 4, que tiene una composición, sobre una base anhidra y en términos de moles de óxidos por n moles de YO_2 , que se expresa por la fórmula:



en la que R es un resto orgánico.

6. El material cristalino de la reivindicación 5, en el que dicho R comprende un dicatión de hexametonio.

7. El material cristalino de la reivindicación 4, en el X es un elemento trivalente seleccionado entre el conjunto que consiste en boro, hierro, indio, galio, aluminio, y una combinación de ellos; e Y es un elemento tetravalente seleccionado entre el conjunto que consiste en silicio, estaño, titanio, germanio, y una combinación de ellos.

8. El material cristalino de la reivindicación 4, en el que X comprende boro o aluminio e Y comprende silicio.

9. Una forma silíceo del material cristalino de la reivindicación 4, en la que Y es Si y X_2O_3 está ausente o esencialmente ausente.

10. Un método para sintetizar un material cristalino como se reivindica en la reivindicación 3, que comprende (i) preparar una mezcla capaz de formar dicho material, comprendiendo dicha mezcla fuentes de agua, opcionalmente un óxido de boro, un óxido de un elemento tetravalente Y, un agente director (R) e iones de fluoruro, en el que R es un dicatión de hexametonio, teniendo dicha mezcla de reacción una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, situada dentro de los siguientes intervalos:

YO_2/B_2O_3	al menos 5
H_2O/YO_2	2 - 50
OH/YO_2	0,05 - 0,7
F/YO_2	0,1 - 1
R/YO_2	0,05 - 0,7

(ii) mantener dicha mezcla en condiciones suficientes, que incluyen una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 160°C, hasta que se formen cristales de dicho material y

(iii) recuperar dicho material cristalino a partir de la etapa (ii).

ES 2 252 454 T3

11. El método de la reivindicación 10, en el que la mezcla tiene una composición, en términos de relaciones molares, situada dentro de los siguientes intervalos:

5	YO_2/B_2O_3	al menos 40
	H_2O/YO_2	5 - 20
	OH/YO_2	0,2 - 0,4
	F/YO_2	0,4 - 0,8
10	R/YO_2	0,2 - 0,4

12. Un procedimiento para convertir una materia prima de alimentación, que comprende compuestos orgánicos, en un producto de conversión, que comprende poner en contacto dicha materia prima de alimentación, en condiciones de conversión de compuestos orgánicos, con un catalizador que comprende una forma activa del material cristalino poroso sintético de la reivindicación 3.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

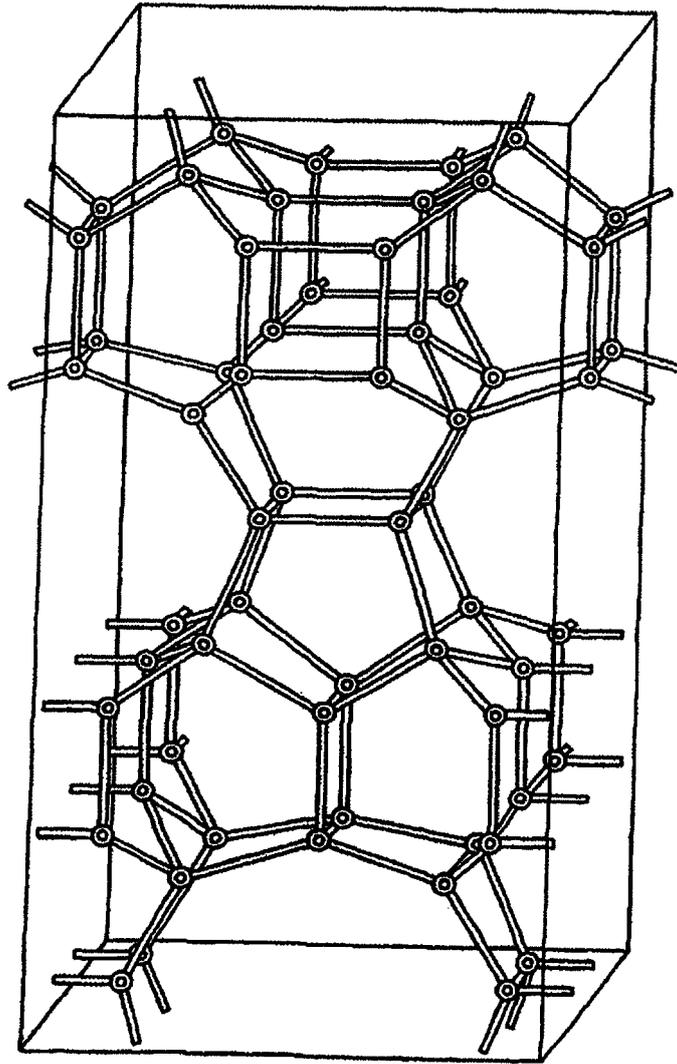


FIG. 1

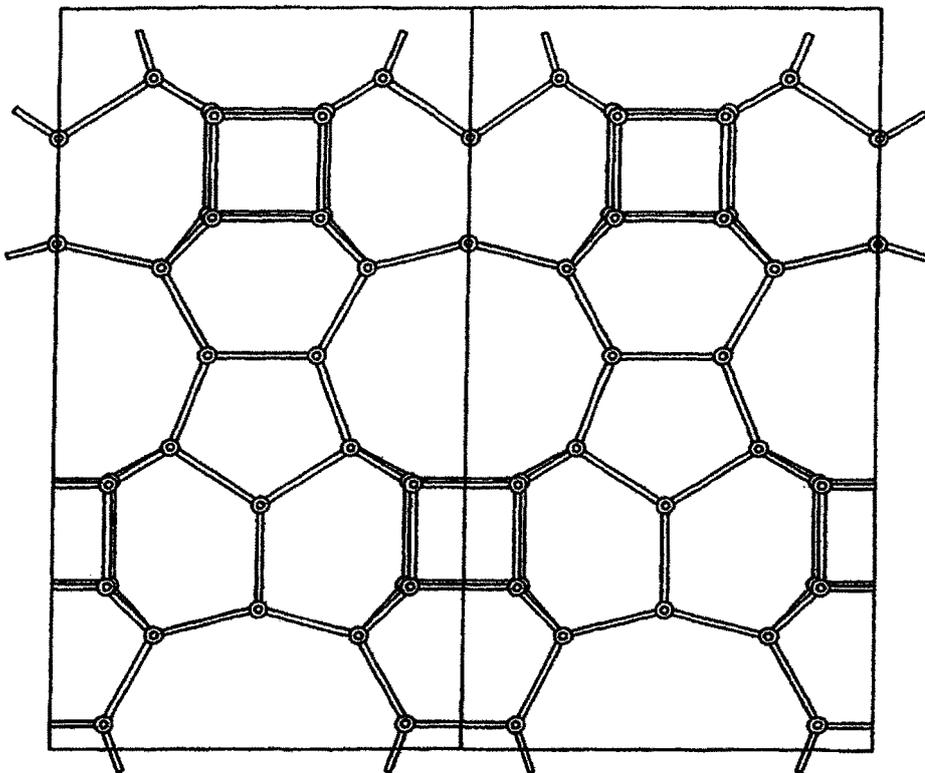


FIG. 2

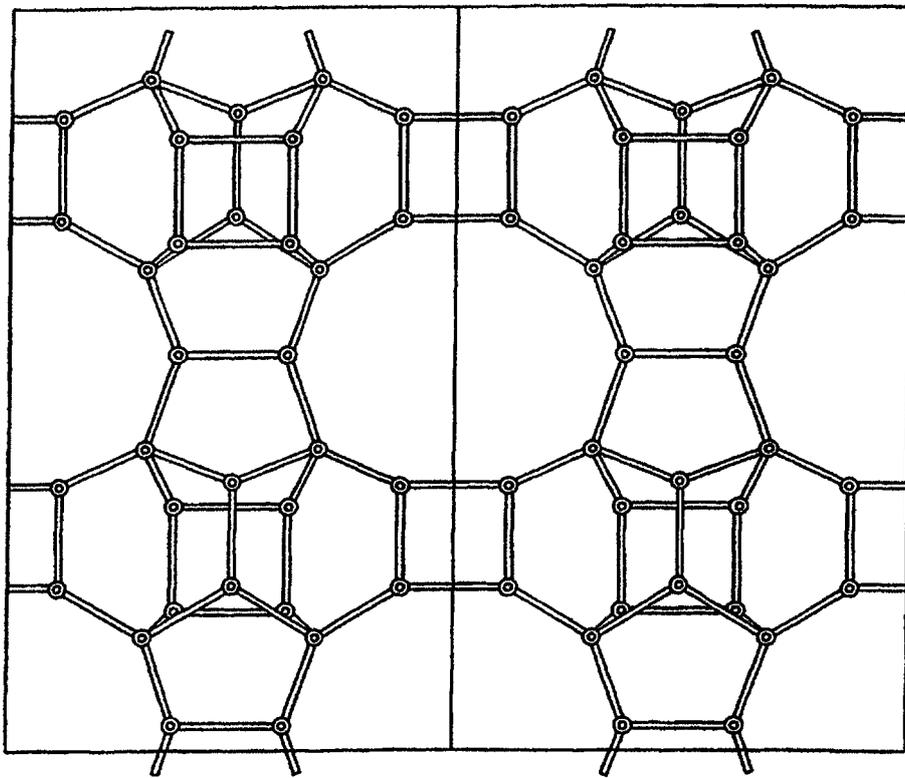


FIG. 3

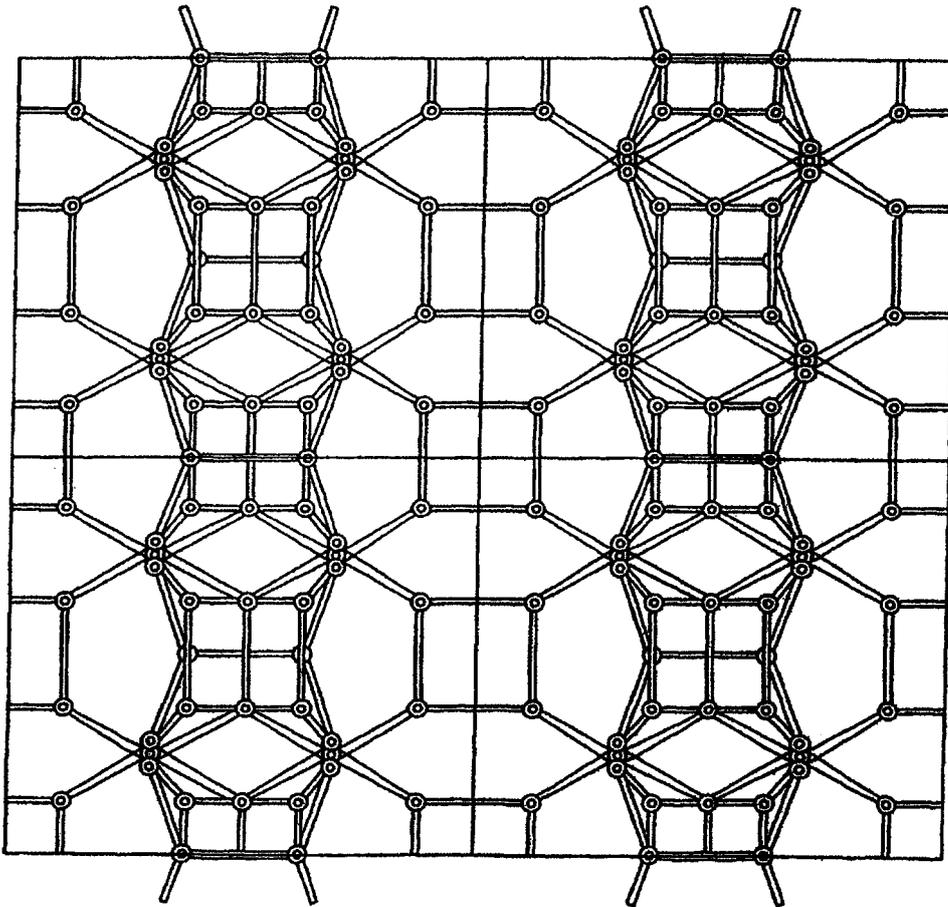
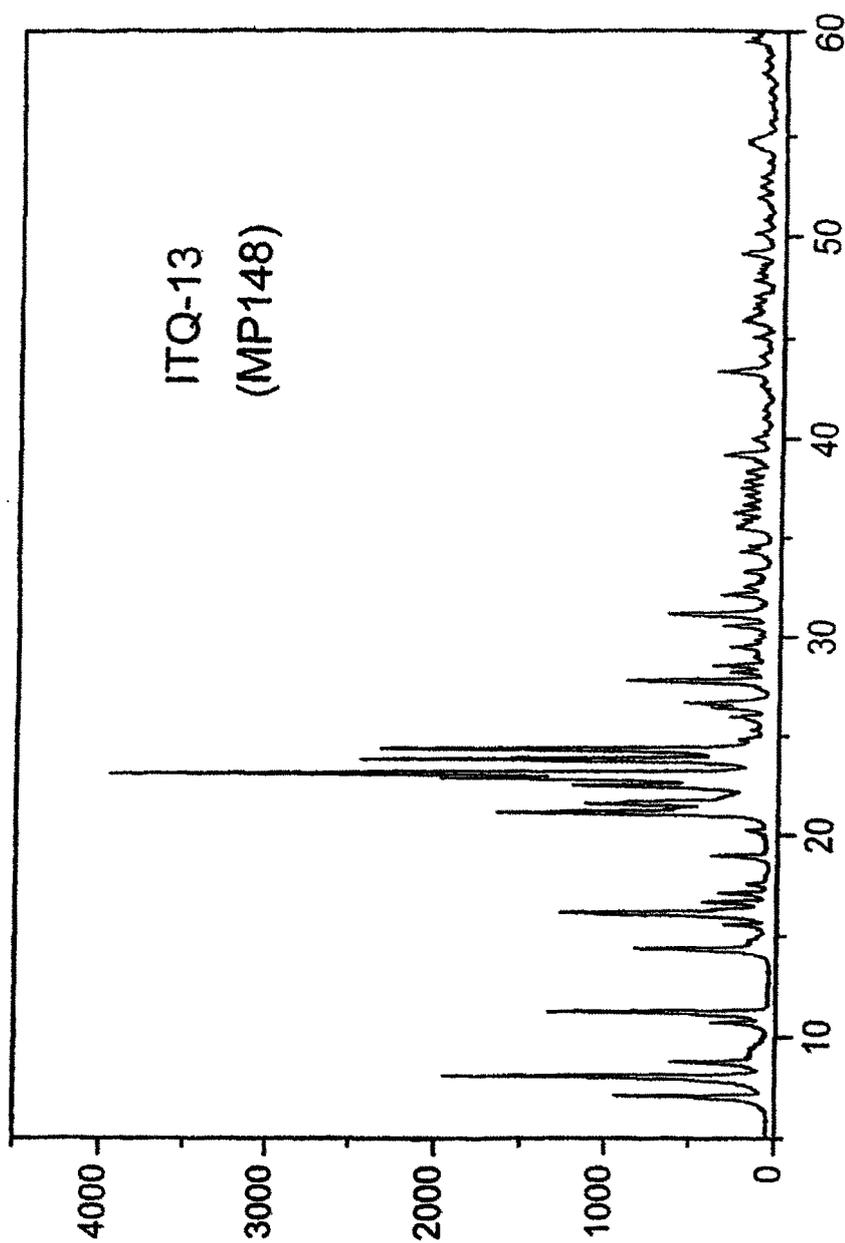
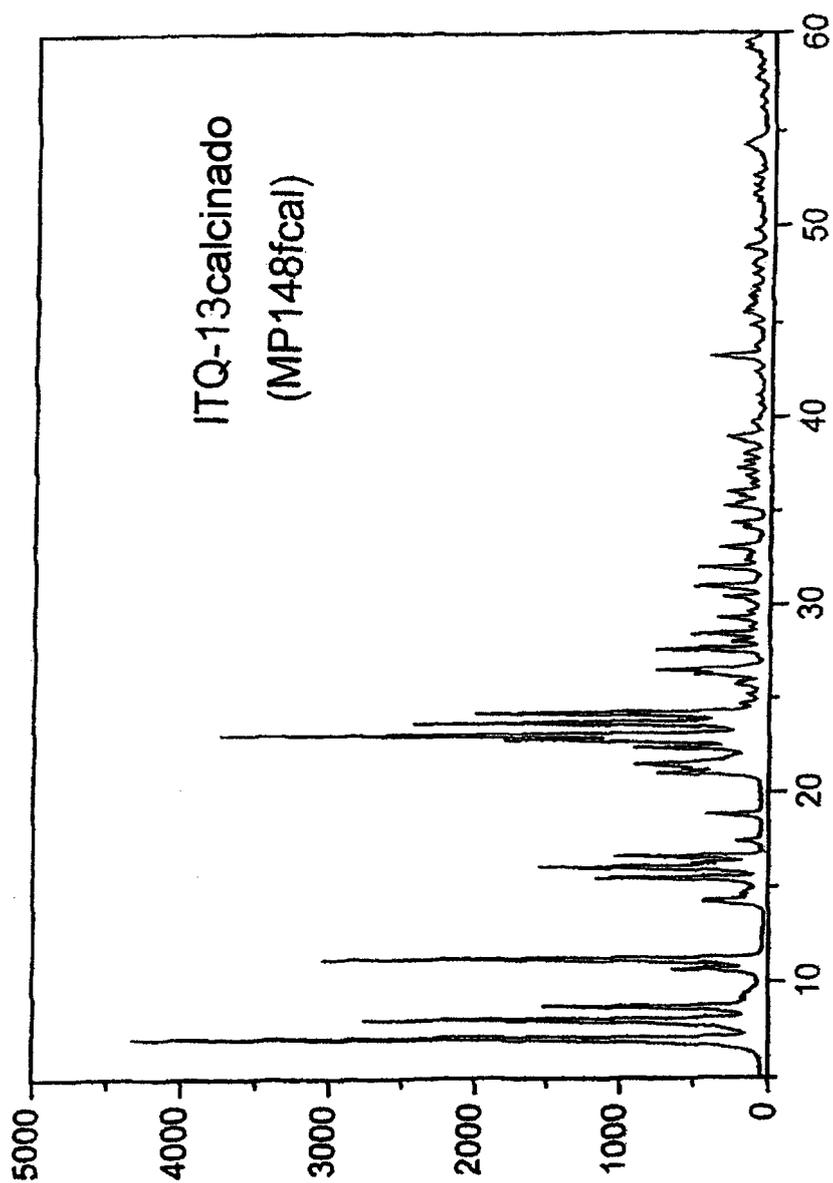


FIG. 4



2θ
FIG. 5



2 θ
FIG. 6