

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 646**

21 Número de solicitud: 201830797

51 Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)
C01B 39/04 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

01.08.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.02.2020

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

04.05.2020

Fecha de concesión:

11.01.2021

45 Fecha de publicación de la concesión:

18.01.2021

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(50.0%)**

**Ctro. Apoyo a la Innovación, la Investigación y la
Transferencia de Tecnologías CTT, Edf. 6G,
Camino de Vera s/n
46022 Valencia (Valencia) ES y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GALLEGO SÁNCHEZ, Eva María;
PARIS CARRIZO, Cecilia Gertrudis;
MARTÍNEZ SÁNCHEZ, María Cristina;
MOLINER MARÍN, Manuel y
CORMA CANOS, Avelino**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DEL MATERIAL MWW EN SU FORMANANOCRISTALINA Y SU USO EN APLICACIONES CATALÍTICAS**

57 Resumen:

Procedimiento de síntesis del material MWW en su forma nanocrystalina y su uso en aplicaciones catalíticas.

Procedimiento de síntesis de un material con estructura zeolítica MVWV en su forma nanocrystalina, que comprende los siguientes pasos:

- i) Preparación de una mezcla que comprenda una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y, al menos una fuente de un elemento trivalente X, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), y al menos dos moléculas orgánicas (ADEO1 y ADEO2), donde ADEO1 es un amonio cuaternario monocíclico en que uno de los sustituyentes es una cadena alquílica de 3-6 átomos de carbono, y ADEO2 está seleccionado entre cualquier amina o amonio capaz de dirigir la formación de MWW.
- ii) Cristalización de la mezcla obtenida en i) en un reactor.
- iii) Recuperación del material cristalino obtenido en ii).

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.

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

ES 2 739 646 B2

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de síntesis del material MWW en su forma nanocrystalina y su uso en aplicaciones catalíticas

5

Campo de la Técnica

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de la zeolita con estructura cristalina MWW en su forma nanocrystalina, así como al uso como catalizador del material zeolítico sintetizado de acuerdo con el presente procedimiento de síntesis.

10

Antecedentes

Las zeolitas son materiales microporosos con estructuras cristalinas formadas por tetraedros TO_4 ($T=Si, Al, P, Ti, Ge, Sn...$) interconectados por átomos de oxígeno, que se disponen formando poros y cavidades de dimensiones moleculares (3-15 Å) uniformes en tamaño y forma. La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) ha aceptado más de 230 zeolitas (<http://www.iza-online.org>) con distinta topología, zeolitas que se pueden clasificar en función del tamaño de sus poros, cuyas aperturas o ventanas están delimitadas por un número T de átomos. Así pues, las zeolitas de poro pequeño presentan ventanas delimitadas por 8 átomos T, las zeolitas de poro medio presentan ventanas delimitadas por 10 átomos T, las zeolitas de poro medio presentan ventanas delimitadas por 12 átomos T, y las zeolitas de poro extra-grande presentan ventanas delimitadas por más de 12 átomos T. De manera general, se puede indicar que las estructuras zeolíticas, dependiendo de su composición química (p.e. aluminosilicatos), son tradicionalmente aniónicas y, por tanto, pueden estar compensadas por cationes, como por ejemplo cationes alcalinos y/o alcalinotérreos (p.e. Na, K, Ca, Mg, entre otros), cationes amonio, protones, y también cualquier catión de naturaleza metálica, como por ejemplo (Cu, Pd, Pt, Rh, Au, entre otros).

15

20

25

30

Gracias a esta gran variedad de estructuras y a la posibilidad de modificar la composición química de la mayoría de las zeolitas, estos materiales tienen numerosas aplicaciones en procesos de adsorción, intercambio iónico y como catalizadores heterogéneos en los campos de refinado, petroquímica y medioambiente (*Nature 2002, 417, 813; Coord. Chem. Rev. 2011, 255, 1558*).

35

En su aplicación como catalizadores heterogéneos, la presencia de poros y cavidades de dimensiones moleculares confiere a las zeolitas la denominada selectividad de

forma, ejercida por su estructura a los reactantes, estados de transición o productos involucrados en la reacción. Sin embargo, las dimensiones reducidas de estos sistemas de canales también pueden ocasionar problemas de difusión de moléculas más voluminosas, que tendrán consecuencias directas en su actividad, selectividad y velocidad de desactivación, y supondrán una infrutilización del material zeolítico. Por estos motivos puede ser conveniente disminuir la longitud de los poros de la zeolita y, por tanto, la longitud de los caminos difusionales. Existen distintas propuestas para reducir la longitud de los canales, como la generación de mesoporosidad intracristalina por síntesis directa mediante métodos de “hard templating” o mediante tratamientos de desmetalización post-síntesis (*Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 2530; *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003, 65, 59). Otra alternativa para disminuir la longitud de los poros es reducir el tamaño de cristal de las zeolitas, de dimensiones microscópicas a dimensiones nanoscópicas, en particular, por debajo de los 100 nm (*Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 7207-7233).

15

La estructura zeolítica MWW está compuesta por dos sistemas independientes de poros, uno de ellos está formado por grandes cavidades de $\sim 0.7 \times 1.8$ nm conectadas por aperturas delimitadas por anillos de 10 átomos T, y el otro está definido por un canal circular de 10 átomos T. La superficie externa de la estructura MWW expone la mitad de las grandes cavidades, generando una especie de “copas” superficiales.

Diferentes grupos de investigación han descrito diversas metodologías de síntesis con el fin de controlar el tamaño de cristal de las zeolitas con estructura MWW en su escala nanométrica (menor a los 100 nm), al menos en alguna dimensión de los cristales con estructura MWW. Para ello, y de manera general, se requiere el uso de compuestos orgánicos voluminosos, tales como cationes de naturaleza surfactante (*Nature*, 1998, 396, 353; *Chem. Sci.*, 2015, 6, 6320; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 13724) o polímeros catiónicos (*Catal. Commun.*, 2014, 43, 218). Estos ADEOs voluminosos descritos para estos procesos de síntesis suelen presentar cadenas alifáticas largas y/o requerir del uso de numerosas etapas de síntesis, lo cual puede encarecer la preparación de la estructura MWW.

Es, además, importante destacar que los métodos que presentan el uso de moléculas orgánicas de naturaleza surfactante con largas cadenas alifáticas (> 12 carbonos) dirigen la cristalización del material MWW con tamaños menores a los 10 nm a lo largo del eje cristalográfico [001], pero, por el contrario, no permite reducir las dimensiones a lo largo de los ejes cristalográficos [100] y [010] por debajo de los 300 nm (*Nature*, 1998, 396, 353; *Chem. Sci.*, 2015, 6, 6320; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 13724).

La reducción del tamaño del cristal de MWW por debajo de los 100 nm en los ejes [100] y [010] sería muy importante, ya que permitiría una mejor difusión a lo largo de los canales circulares de 10 átomos T, permitiendo a su vez una mejor accesibilidad a las grandes cavidades presentes en la estructura MWW.

5

La preparación de la zeolita MWW con tamaños de cristal heterogéneos, con rangos comprendidos entre 10-900 nm ó 50-300 nm, se ha descrito recientemente utilizando cristales de MWW como siembra en el gel de síntesis (CN104528757; Shiyou Huagong, 2012, 41, 19-21, respectivamente).

10

A pesar de los antecedentes encontrados en la bibliografía y descritos en los párrafos anteriores, existe una clara necesidad por parte de la industria química en mejorar la síntesis de la zeolita MWW en su forma nanocristalina y, en particular, en sintetizarla con morfologías en las que se reduzca el tamaño de cristal en las direcciones cristalográficas [100] y [010] utilizando moléculas orgánicas sencillas, para su posterior aplicación como catalizador y/o adsorbente en diversos procesos catalíticos, y de manera más particular, para su uso en procesos de alquilación de aromáticos con olefinas ligeras, la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x, o como adsorbente pasivo de NO_x a bajas temperaturas.

20

Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de un material cristalino que presenta la estructura zeolítica MWW en su forma nanocristalina utilizando moléculas orgánicas sencillas, donde la dimensión de los cristales de dicho material zeolítico a lo largo de las direcciones cristalográficas [100] y [010] está comprendida en promedio en el intervalo de 10 a 100 nm, y a lo largo de la dirección cristalográfica [001] está comprendida en promedio en el intervalo de 2 a 50 nm. Los ejes [100] y [010] definen los canales circulares de 10 átomos T presentes en la estructura MWW, los cuales permiten mejorar la accesibilidad a las grandes cavidades presentes en la estructura MWW. La presente invención también se refiere al posterior uso de dicho material sintetizado como catalizador y/o adsorbente en diversos procesos catalíticos, preferentemente como catalizador en procesos de alquilación de aromáticos con olefinas ligeras, como catalizador para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x, o como adsorbente pasivo de NO_x a bajas temperaturas.

35

Este nuevo procedimiento de síntesis de un material zeolítico con la estructura MWW en su forma nanocristalina puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

i) Preparación de una mezcla que comprenda al menos una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y, al menos una fuente de un elemento trivalente X, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), y al menos dos moléculas orgánicas (ADEO1 y ADEO2),
 5 donde ADEO1 está seleccionado entre un amonio cuaternario monocíclico donde al menos uno de los sustituyentes es una cadena alquílica lineal formada por entre 3-6 átomos de carbono, y ADEO2 está seleccionado entre cualquier amina o amonio capaz de dirigir la síntesis a la cristalización de una zeolita con estructura MWW. La composición molar de la mezcla es:

$$10 \quad l X_2O_3 : YO_2 : m ADEO1 : n ADEO2 : a A : y H_2O$$

donde

l está comprendido en el intervalo de 0 a 0.5, preferentemente entre 0.003 a 0.1; y más preferentemente entre 0.01 a 0.075.

m está comprendido en el intervalo de 0.01 a 1, preferentemente entre 0.01 a
 15 0.5; y más preferentemente entre 0.05 a 0.2.

n está comprendido en el intervalo de 0.01 a 2, preferentemente entre 0.05 a 1; y más preferentemente entre 0.1 a 0.6.

a está comprendido en el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre 0 a 1; y más preferentemente entre 0 a 0.8.

20 *y* está comprendido en el intervalo de 2 a 200, preferentemente entre 5 a 150, y más preferentemente entre 7 a 75.

ii) Cristalización de la mezcla obtenida en i) en un reactor

iii) Recuperación del material cristalino obtenido en ii)

25 Según una realización particular, la fuente del elemento tetravalente Y puede estar seleccionada entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos. De manera preferente, la fuente del elemento Y es una fuente de silicio que puede estar seleccionada entre óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice fumante, tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico, un material previamente
 30 sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas.

Según una realización particular, la fuente de Si puede estar seleccionada entre un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo
 35 y combinaciones de las mismas, y que puede contener, además, otros heteroátomos en su estructura. Algunos ejemplos podrían ser zeolitas tipo faujasita (FAU), tipo L (LTL) y materiales mesoporosos ordenados amorfos, como la MCM-41.

Según una realización preferente, el elemento trivalente X puede estar seleccionada entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos, preferentemente entre Al, B y combinaciones de los mismos y, más preferente Al.

- 5 Según una realización particular, el elemento trivalente X es aluminio. La fuente de aluminio puede estar seleccionada entre, al menos, cualquier sal de aluminio (por ejemplo nitrato de aluminio), o cualquier óxido de aluminio hidratado.

10 Según una realización particular, la zeolita con estructura MWW se puede encontrar en su forma aluminosilicato, metalaluminosilicato, borosilicato, aluminoborosilicato o puramente silíceo, pudiendo estar seleccionada de manera preferente entre la zeolita MCM-22, ERB-1, SSZ-25, ITQ-1, o cualquiera de sus variantes desorganizadas y/o pilareadas, así como la MCM-56, MCM-49, ITQ-30 o SSZ-70 o cualquiera de sus variantes deslaminadas, como ITQ-2, DS-ITQ-2 y/o MIT-1.

15

Según una realización particular, la zeolita con estructura MWW se encuentra en su forma aluminosilicato, y es la zeolita MCM-22.

20 Según una realización particular de la presente invención, el ADEO1 puede estar seleccionado entre un amonio cuaternario monocíclico con la estructura $R_1R_2\text{CicloN}^+$, donde el grupo Ciclo puede estar formado entre 4-8 átomos de carbono, y los grupos R_1 y R_2 pueden ser cadenas alquílicas lineales comprendidas entre 1-4 y 3-6 átomos de carbono, respectivamente.

25 En la presente invención, el término "Ciclo" se refiere a una cadena alquílica lineal de entre 4-8 átomos de carbono, opcionalmente sustituida por un alquilo de entre 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente un metilo, cuyos carbonos terminales se unen al N del amonio cuaternario correspondiente, de manera que dicha cadena alquílica lineal junto al átomo de N conforman un heterociclo.

30

Según una realización particular de la presente invención, el ADEO1 puede estar seleccionado entre alquil-pirrolidínios, alquil-piperidínios, alquil-hexametilenamonios, alquil-heptametilenamonios y combinaciones de los mismos, preferentemente puede ser un alquil-hexametilenamonio y más preferentemente es *N*-butil-*N*-metilhexametilenamonio.

35

Según una realización particular de la presente invención, el ADEO2 puede estar seleccionada entre cualquier amina o amonio que dirija la síntesis hacia la cristalización de zeolita con estructura MWW, y combinaciones de los mismos.

- 5 Según una realización particular de la presente invención, ADEO2 puede estar seleccionado entre aminas, diaminas o poliaminas primarias, secundarias o terciarias, o amonios, diamonios o poliamonios cuaternarios, y combinaciones de los mismos.

10 Según una realización particular de la presente invención, ADEO2 puede estar seleccionado entre pirrolidinas, piperidinas, hexameteniminas, heptameteniminas, pirrolidinos, piperidinos, hexametenamonios, heptametenamonios, sus derivados alquilados, y combinaciones de los mismos. De manera preferente ADEO2 puede ser pirrolidina, piperidina, hexametenimina o combinaciones de los mismos y más preferentemente es hexametenimina.

15

Según la presente invención, el paso de cristalización descrito en ii) se puede llevar a cabo preferentemente en autoclave, en condiciones que pueden ser estáticas o dinámicas a una temperatura seleccionada entre 80 y 200°C, preferentemente entre 90 y 185°C y más preferentemente entre 100 y 175°C y un tiempo de cristalización que
20 puede estar comprendido entre 6 horas y 50 días preferentemente entre 1 y 35 días, y más preferentemente entre 2 y 25 días. Hay que tener en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de diferentes fuentes lo que puede hacer variar las condiciones de cristalización descritas.

25 Según una realización particular del proceso de la presente invención, es posible añadir cristales de MWW a la mezcla de síntesis, que actúan como semillas favoreciendo la síntesis descrita, en una cantidad de hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de los óxidos correspondientes a las fuentes de X e Y introducidas en el medio de síntesis. Estos cristales pueden añadirse antes o durante del proceso de
30 cristalización.

Según el proceso descrito, después de la cristalización descrita en ii), el sólido resultante se separa de las aguas madre y se recupera. El paso de recuperación iii) se puede llevar a cabo por diferentes técnicas de separación conocidas como por ejemplo
35 decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación o cualquier otra técnica de separación sólido-líquido y combinaciones de las mismas.

El procedimiento de la presente invención puede comprender, además, la eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material mediante cualquier técnica de eliminación/extracción conocida.

- 5 Según una realización particular, la eliminación del compuesto orgánico recluido en el interior del material se puede llevar a cabo mediante un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 25°C, preferentemente entre 100 y 1000°C y durante un periodo de tiempo comprendido preferentemente entre 2 minutos y 25 horas.
- 10 Según otra realización particular, el material producido según la presente invención puede ser peletizado utilizando cualquier técnica conocida.

Según una realización preferente, cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado mediante intercambio iónico por otros cationes utilizando técnicas convencionales. Así pues, dependiendo de la relación molar X_2O_3/YO_2 del material sintetizado, cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado, por lo menos en parte, mediante intercambio iónico. Dichos cationes pueden estar seleccionados preferentemente entre metales, protones, precursores de protones y mezclas de ellos, y más preferentemente el catión de intercambio es un metal seleccionado entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos.

15

20

Según una realización particular, el metal podría estar seleccionado entre cobre, hierro, paladio, platino, rodio, oro, plata, iridio, rutenio, osmio, y combinaciones de los mismos; preferentemente, están seleccionados entre cobre, hierro, paladio, platino, rodio, y combinaciones de los mismos; y de manera más preferente, entre cobre, hierro, paladio y combinaciones de los mismos.

25

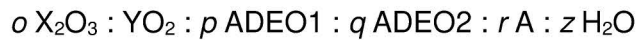
Según una realización preferente, cualquier metal seleccionado entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos, puede ser incorporado durante la etapa de cristalización, o por cualquier método de deposición post-sintética, preferentemente por impregnación o mezcla física. Estos metales pueden ser introducidos en su forma catiónica y/o a partir de sales u otros compuestos que por descomposición generen el componente metálico u óxido en su forma catalítica adecuada.

30

35

Según una realización particular, el metal incorporado durante la etapa de cristalización o por cualquier método de deposición post-sintética, podría estar seleccionado entre cobre, hierro, paladio, platino, rodio, oro, plata, iridio, rutenio, osmio, y combinaciones de los mismos; preferentemente, están seleccionados entre
 5 cobre, hierro, paladio, platino, rodio, y combinaciones de los mismos; y de manera más preferente, entre cobre, hierro, paladio y combinaciones de los mismos.

La presente invención también se refiere a un material zeolítico con estructura MWW obtenido según el proceso descrito anteriormente y que puede tener la siguiente
 10 composición molar:



donde

X es un elemento trivalente;

Y es un elemento tetravalente;

15 A es un catión alcalino o alcalinotérreo;

o está comprendido en el intervalo de 0 a 0.5, preferentemente entre 0.003 a 0.1; y más preferentemente entre 0.01 a 0.075.

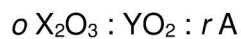
p está comprendido en el intervalo de 0.01 a 1, preferentemente entre 0.01 a 0.5; y más preferentemente entre 0.05 a 0.2.

20 q está comprendido en el intervalo de 0.01 a 2, preferentemente entre 0.05 a 1; y más preferentemente entre 0.1 a 0.6.

r está comprendido en el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre 0 a 1; y más preferentemente entre 0 a 0.8.

z está comprendido en el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre 0 a 1; y más
 25 preferentemente entre 0 a 0.8.

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser calcinado. Así, el material zeolítico con estructura MWW puede tener la siguiente composición molar después de ser calcinado:



donde

X es un elemento trivalente;

Y es un elemento tetravalente;

A es un catión alcalino o alcalinotérreo;

35 o está comprendido en el intervalo 0 a 0.5, preferentemente entre 0.003 a 0.1; y más preferentemente entre 0.01 a 0.075.

r está comprendido en el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre 0 a 1; y más preferentemente entre 0 a 0.8.

5 En el material zeolítico con estructura MWW descrito, el elemento tetravalente Y puede estar seleccionado entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos, preferentemente es Si, y el elemento trivalente X puede estar seleccionado entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos, preferentemente entre Al y B y, más preferentemente, Al.

10 En el material descrito anteriormente, cualquier catión presente en el material puede ser incorporado mediante intercambio iónico por otros cationes utilizando técnicas convencionales. Así pues, dependiendo de la relación molar X_2O_3/YO_2 del material sintetizado, cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado, por lo menos en parte, mediante intercambio iónico. Estos cationes de intercambio están
15 preferentemente seleccionados entre metales, protones, precursores de protones (como por ejemplo iones amonio) y mezclas de ellos, más preferentemente dicho catión es un metal seleccionado entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos, y posteriormente tratado térmicamente.

20 En el material descrito anteriormente, cualquier metal seleccionado entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos puede ser incorporado durante la etapa de cristalización, por intercambio (si ha lugar), y/o por impregnación o por mezcla física.
25 Estos metales pueden ser introducidos en su forma catiónica y/o a partir de sales u otros compuestos, como por ejemplo complejos organometálicos, que por descomposición generen el componente metálico u óxido en su forma catalítica adecuada.

30 Según una realización particular, el metal incorporado podría estar seleccionado entre cobre, hierro, paladio, platino, rodio, oro, plata, iridio, rutenio, osmio, y combinaciones de los mismos; preferentemente, están seleccionados entre cobre, hierro, paladio, platino, rodio, y combinaciones de los mismos; y de manera más preferente, entre cobre, hierro, paladio y combinaciones de los mismos.

35 La presente invención también se refiere al uso de los materiales descritos anteriormente y obtenidos según el procedimiento de síntesis de la presente invención

como catalizadores para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o como tamiz molecular para la eliminación/separación o adsorción selectiva de componentes de corrientes reactivas (por ejemplo mezclas de gases) poniendo en contacto las alimentaciones con el material obtenido.

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado como catalizador en procesos de alquilación de aromáticos, donde el compuesto aromático alquilable puede estar seleccionado entre benceno, bifenilo, naftaleno, antraceno, fenantreno, tiofeno, benzotiofeno, derivados sustituidos de ellos y combinaciones de los mismos, y el agente alquilante está seleccionado entre olefinas, alcoholes, compuestos aromáticos polialquilados y combinaciones de los mismos. El material obtenido, conteniendo o no componentes hidrogenantes-deshidrogenantes, puede ser utilizado en procesos de dealquilación de alquil aromáticos, transalquilación de alquilarómicos, isomerización de alquil aromáticos, o en procesos combinados de dealquilación y transalquilación de alquilaromáticos.

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado como catalizador en procesos de oligomerización de olefinas ligeras, como por ejemplo, propeno, buteno, o penteno, para la producción de combustibles líquidos sintéticos, dentro del rango de la gasolina o del diésel.

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado como catalizador en procesos de isomerización de hidrocarburos lineales, como por ejemplo en procesos de isomerización de buteno, en procesos de isomerización de n-parafinas pertenecientes a la fracción de nafta, o en procesos de isomerización de n-parafinas de cadena larga (procesos de desparafinado o isodewaxing).

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado como catalizador en procesos de craqueo de hidrocarburos, o en procesos de conversión de metanol a olefinas ligeras y/o hidrocarburos.

Según otra realización preferente, el material obtenido en la presente invención puede ser utilizado como catalizador en reacciones de reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x (óxido de nitrógenos) en una corriente de gas. De manera particular, la RCS de NO_x se realizará en presencia de agentes reductores, tales como amonio, urea y/o

hidrocarburos. Son especialmente útiles para este uso los materiales a los que se les han introducido átomos de cobre según cualquiera de las técnicas conocidas.

5 Según otra realización preferente, el material obtenido en la presente invención puede ser utilizado como adsorbente pasivo para tratar los gases de escape de un motor de combustión interna, que comprende la adsorción de NO_x a temperaturas bajas, preferentemente menores de 200°C, y su posterior desorción térmica a temperaturas superiores a la de adsorción, siendo posible la eliminación del NO_x desorbido en un catalizador situado después del adsorbente pasivo, preferentemente en un catalizador
10 RCS.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la
15 invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no pretenden ser limitantes de la misma.
20

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1: Patrones de difracción de los materiales obtenidos en los Ejemplos 2 y 3 de la presente invención.

Figura 2: Imágenes de TEM de los materiales sintetizados de acuerdo a los Ejemplos
25 2 y 3 de la presente invención.

Figura 3: Adsorción-desorción de NO_x utilizando el material sintetizado según los Ejemplos 4 y 5 de la presente invención.

EJEMPLOS

30 Ejemplo 1: Síntesis del ADEO *N*-butil-*N*-metilhexametilenamonio (BMH)

La síntesis del ioduro de *N*-butil-*N*-metilhexametilenamonio (BMH) se describe a continuación.

El reactivo 1-bromobutano (60.88 g; 0.445 moles) se adiciona gota a gota a una
35 disolución de hexametilenimina (44,14 g; 0.444 moles) en dimetilformamida anhidra (250 ml) bajo atmósfera inerte, manteniendo una agitación vigorosa. Posteriormente, se calienta la mezcla a 70°C y se deja reaccionar durante 16 h. A continuación, se deja

enfriar la mezcla y se forma un sólido blanco cristalino correspondiente a la sal de bromuro de *N*-butilhexametilenamonio, la cual se separa mediante filtración a presión reducida. Los cristales se lavan para eliminar restos de dimetilformamida y se secan a presión reducida y calor. Seguidamente, se disuelve dicha sal (50.39 g; 0.213 moles) en 400 ml de agua, se adiciona Na₂CO₃ anhidro (22.61 g; 0.213 moles) y se deja reaccionar a temperatura ambiente bajo agitación fuerte. A medida que transcurre la reacción, se forma una mezcla bifásica. La mezcla resultante se trasvasa a un embudo de decantación, y se separan las fases, reservándose la fase orgánica. Dicha fase orgánica se lava con una disolución saturada de NaCl (100 ml) y, posteriormente, se seca con MgSO₄ anhidro y se filtra para separar la sal inorgánica. La *N*-butilhexametilenimina se obtiene como un líquido denso incoloro.

A continuación, se disuelve la *N*-butilhexametilenimina (21.84 g; 0.141 moles) en 200 ml de cloroformo, enfriándose la disolución obtenida en un baño de hielo. Una vez que la disolución alcanza los 0°C, se adiciona gota a gota el yodometano (39.91 g; 0.281 moles). Cuando el sistema alcanza temperatura ambiente, se deja reaccionar durante 72 h. Finalizada la reacción, se evapora mayoritariamente el disolvente y se adiciona acetato de etilo para precipitar el compuesto. El yoduro de *N*-butil-*N*-metilhexametilenamonio (BMH) se obtiene como un sólido blanco.

20

Ejemplo 2: Síntesis de la zeolita MCM-22 nanocristalina (nMWW)

En un primer paso, se disuelven 231 mg de aluminato sódico (NaAlO₂; 58.9% Al₂O₃, 38.7% Na₂O, 2.4% H₂O, Carlo Erba) en 1783 mg de una disolución acuosa de hidróxido sódico (NaOH, 20% en agua) y, posteriormente, se añaden 30.9 g de agua milliQ. Una vez la mezcla está homogénea, se añaden 1190 mg de BMH, cuya síntesis se ha descrito en el Ejemplo 1. A continuación, se añaden 1600 mg de hexametilenimina (HMI 99%, Sigma Aldrich), y la mezcla resultante se deja 15 minutos en agitación. Finalmente, se añaden 2400 mg de sílice ahumada (tamaño de partícula = 0.007 μm, Sigma Aldrich), y la mezcla se mantiene en agitación durante una hora para obtener un gel homogéneo. La composición final del gel es: SiO₂ : 0.042 Al₂O₃ : 0.15 Na₂O : 0.1 BMH : 0.4 HMI : 45 H₂O. El gel se introduce en un autoclave de acero recubierto con una funda de teflón, y se mantiene a 150°C durante 7 días. Transcurrido dicho período de tiempo, el sólido resultante se lava con abundante agua destilada y acetona, y se seca a 90°C durante la noche. Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la zeolita MCM-22, estructura MWW (ver Ejemplo 2 en la Figura 1).

35

La materia orgánica ocluida en el interior de los poros de la estructura MWW se elimina mediante una etapa de calcinación con aire a 550°C durante 8 horas. La forma ácida del material se obtiene por intercambio catiónico utilizando una disolución 1.0 M de NH₄Cl (1.0 g muestra: 10 ml disolución) a 80°C durante 3 horas. La muestra se filtra y lava con agua destilada y acetona, y se calcina en aire a 350°C durante 4 horas.

La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 11.1. Las propiedades texturales del material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 2 de la presente invención se han calculado por adsorción/desorción de N₂, obteniéndose 483 m²/g, 358 m²/g, y 125 m²/g, para el área total BET, área de microporo y área externa, respectivamente. El material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 2 presenta nanocristales con tamaños promedio en torno a 50-90 nm en las direcciones cristalográficas [100] y [010] (ver Ejemplo 2 en Figura 2).

15 **Ejemplo 3: Síntesis de la zeolita MCM-22 convencional (MWW) (ejemplo comparativo)**

Se disuelven 231 mg de aluminato sódico (NaAlO₂; 58.9% Al₂O₃, 38.7% Na₂O, 2.4% H₂O, Carlo Erba) en 1783 mg de una disolución acuosa de hidróxido sódico (NaOH, 20% en agua) y, posteriormente, se añaden 30.9 g de agua milliQ. A continuación, se añaden 2000 mg de hexametilenoimina (HMI 99%, Sigma Aldrich) a la disolución anterior, y la mezcla resultante se deja 15 minutos en agitación. Finalmente, se añaden 2400 mg de sílice ahumada (tamaño de partícula = 0.007 μm, Sigma Aldrich), y la mezcla se mantiene en agitación durante una hora para obtener un gel homogéneo. La composición final del gel es: SiO₂ : 0.042 Al₂O₃ : 0.15 Na₂O : 0.5 HMI : 45 H₂O. El gel se introduce en un autoclave de acero recubierto con una funda de teflón, y se mantiene a 150°C bajo rotación a 60 rpm durante 7 días. Transcurrido dicho período de tiempo, el sólido resultante se lava con abundante agua destilada y acetona, y se seca a 90°C durante la noche. Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la zeolita MCM-22, estructura MWW (ver Ejemplo 3 en la Figura 1).

La materia orgánica ocluida en el interior de los poros de la estructura MWW se elimina mediante una etapa de calcinación con aire a 550°C durante 8 horas. La forma ácida del material se obtiene por intercambio catiónico utilizando una disolución 1.0 M de NH₄Cl (1.0 g muestra : 10 ml disolución) a 80°C durante 3 horas. La muestra se filtra y lava con agua destilada y acetona, y se calcina en aire a 350°C durante 4 horas.

La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 10.6. Las propiedades texturales del material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 3 de la presente invención se han calculado por adsorción/desorción de N₂, obteniéndose 457 m²/g, 374 m²/g, y 83 m²/g, para el área total BET, área de microporo y área externa, respectivamente. El material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 3 presenta cristales planos de simetría hexagonal con tamaños promedio en torno a 250-300 nm en las direcciones cristalográficas [100] y [010] (ver imagen de TEM en la Figura 2).

Ejemplo 4: Preparación del material Pd-nMWW mediante intercambio catiónico

Se disuelven 50 mg de cloruro de tetraaminopaladio(II) monohidratado [(NH₃)₄PdCl₂·H₂O, Sigma-Aldrich] en 100 ml de agua. Posteriormente, 2.0 g del material nMWW sintetizado de acuerdo al Ejemplo 2 de la presente invención se añaden a la anterior disolución, manteniendo en agitación la mezcla a temperatura ambiente durante 40 horas. Transcurrido dicho tiempo, el sólido se filtra y se lava con abundante agua y acetona, secándose a 60°C. Finalmente, el sólido se calcina a 550°C en aire durante 5 horas.

Ejemplo 5: Preparación del material Pd-MWW mediante intercambio catiónico (ejemplo comparativo)

Se disuelven 50 mg de cloruro de tetraaminopaladio(II) monohidratado [(NH₃)₄PdCl₂·H₂O, Sigma-Aldrich] en 100 ml de agua. Posteriormente, 2.0 g del material MWW sintetizado de acuerdo al Ejemplo 3 de la presente invención se añaden a la anterior disolución, manteniendo en agitación la mezcla a temperatura ambiente durante 40 horas. Transcurrido dicho tiempo, el sólido se filtra y se lava con abundante agua y acetona, secándose a 60°C. Finalmente, el sólido se calcina a 550°C en aire durante 5 horas.

Ejemplo 6: Preparación del material Cu-nMWW mediante intercambio catiónico

La muestra sintetizada y calcinada de acuerdo al método expuesto en el Ejemplo 2, se lava con 150 g de una disolución acuosa de 0.04 M de nitrato de sodio (NaNO₃, Fluka, 99% en peso) por gramo de zeolita.

A continuación, se disuelven 33.6 mg de acetato de cobre [(CH₃COO)₂Cu·H₂O, Probus, 99%) en 30 g de agua, y se añaden 303 mg de la zeolita lavada previamente. La suspensión se mantiene en agitación durante 24 h. Transcurrido este tiempo el

producto obtenido se recupera mediante filtración y se lava con abundante agua. Finalmente, el material se calcina en aire a 550°C durante 4h.

Ejemplo 7: Ensayo catalítico para la reacción de alquilación de benceno con propileno empleando los materiales sintetizados según los Ejemplos 2 y 3.

5 Los materiales sintetizados según los Ejemplos 2 y 3 se han tamizado seleccionando el tamaño de partícula entre 0.25 y 0.42 mm, para llevar a cabo la reacción de alquilación de benceno con propileno. Las muestras (0.050 g) se diluyen con carburo de silicio (0.59-0.84 mm) hasta un volumen de lecho catalítico total de 3.6 ml. Los catalizadores diluidos se introducen en un reactor tubular de acero de 1 cm de diámetro, y se activan a en flujo de nitrógeno (100 ml/min) a 200°C durante 2 horas. A continuación, se baja la temperatura hasta la temperatura de reacción de 125°C en flujo de N₂, se interrumpe el flujo de N₂ y se alimenta una mezcla de benceno:*n*-octano (relación 15:1 en peso) hasta conseguir una presión de 3.5 MPa. El *n*-octano se utiliza como patrón interno y es inerte en las condiciones experimentales utilizadas. En este punto se aísla el reactor para alimentar una mezcla de benceno:*n*-octano (655 µl/min) y propileno (165 µl/min), siendo la relación molar benceno/propileno de 3.5, por una conducción paralela hasta conseguir una composición constante, momento en que la alimentación se pasa de nuevo a través del reactor, y que se considera el inicio de la reacción. En estas condiciones experimentales la velocidad espacial, WHSV (Weight Hour Space Velocity) referida al propileno, es de 100 h⁻¹, y el benceno se encuentra en fase líquida. La composición de la corriente a la salida del reactor se ha analizado por cromatografía de gases en un Varian 450 conectado en línea, equipado con una columna capilar 5%fenil-95% dimetilpolisiloxano y con un detector de ionización de llama (FID).

Los resultados catalíticos obtenidos con los materiales sintetizados según los Ejemplos 2 y 3 de la presente invención se muestran en la Tabla 1.

30

35

Tabla 1. Conversión de propileno (X, %) y rendimiento a productos (isopropilbenceno, R_{IPB}, diisopropilbenceno, R_{DIPB}, y triisopropilbenceno, R_{TIPB}, % peso) obtenidos en la reacción de alquilación de benceno con propileno, utilizando como catalizador los materiales preparados según los catalizadores sintetizados en los Ejemplos 2 y 3 de la presente invención.

5

Catalizador	Ejemplo 2			
TOS (min)	X	R _{IPB}	R _{DIPB}	R _{TIPB}
27	97.5	71.7	21.3	4.4
54	98.0	77.5	16.4	4.1
108	97.4	79.1	15.2	3.0
217	95.0	80.2	12.8	2.0
324	93.4	79.2	12.3	1.9
Catalizador	Ejemplo 3			
TOS (min)	X	R _{IPB}	R _{DIPB}	R _{TIPB}
21	67.7	58.3	8.0	1.3
53	42.9	38.4	3.8	0.7
107	29.8	27.8	1.7	0.3
215	21.7	20.8	0.9	0.0
323	20.5	19.6	0.8	0.0

Comparando los resultados de los materiales presentados en la Tabla 1, se concluye que el catalizador basado en la zeolita MWW nanocrystalina obtenida según el Ejemplo 2 de la presente invención es mucho más activo que el catalizador basado en zeolita MWW convencional utilizado a efectos comparativos (ver Ejemplo 3). Así, las conversiones de propileno para los catalizadores basados en la zeolita MWW nanocrystalina y en la zeolita MWW convencional son de 96.3 y 57.5% a un tiempo de reacción (TOS, Time On Stream) de 27 y 21 min, respectivamente. Por otra parte, el catalizador basado en el material obtenido según el Ejemplo 2 produce mayor rendimiento al producto de alquilación, isopropilbenceno (IPB).

Ejemplo 8: Adsorción/Desorción de NO_x utilizando los materiales sintetizados según los Ejemplos 4 y 5.

Se hace pasar una corriente gaseosa de 500 ml/min, formada por 60 ppm NO, 5%vol CO₂, 10%vol O₂, 5%vol H₂O, y el resto N₂, sobre 100 mg de los catalizadores Pd-nMWW y PdMWW preparados según los Ejemplos 4 y 5 de la presente invención,

respectivamente, a la temperatura de adsorción seleccionada (100°C) durante 5 minutos. Esta etapa de adsorción es seguida por una desorción a temperatura programada utilizando una rampa de temperatura de 17°C/minuto en presencia de la misma corriente gaseosa, hasta alcanzar una temperatura de 450°C.

5

Los resultados de adsorción/desorción de NOx utilizando los catalizadores Pd-nMWW y Pd-MWW en función de la temperatura están resumidos en la Figura 3. La cantidad total desorbida de NOx es de 44.1 y 26.6 μmol de NOx/gramo de catalizador para los materiales Pd-nMWW y Pd-MWW, respectivamente. Estos resultados permiten concluir que el material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 4 de la presente invención presenta una mayor capacidad de adsorción/desorción de NOx que el material basado en una zeolita MWW convencional utilizado a efectos comparativos (ver Ejemplo 5).

10

Ejemplo 9: Ensayo catalítico para la reacción de RCS de NOx utilizando el material sintetizados según el Ejemplo 6.

15

La actividad catalítica de la muestra Cu-nMWW sintetizada según el Ejemplos 6 de la presente invención se ha evaluado para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx. El material sintetizado se ha tamizado seleccionando el tamaño de partícula entre 0.25 y 0.42 mm, diluyéndose 100 mg de dicha muestra en carburo de silicio (0.59-0.84 mm) hasta un volumen de lecho catalítico total de 1.5 ml. El catalizador diluido se introduce en un reactor tubular de acero de 1.2 cm de diámetro y 20 cm de largo, y se activa en flujo de nitrógeno (100 ml/min) a 550°C durante 1 hora. A continuación, se introduce la mezcla reactiva (300 ml/min, 500 ppm NO, 530 ppm NH₃, 7% O₂ y 5% H₂O), y la reacción se evalúa en el intervalo de temperaturas entre 350-550°C. El NOx presente a la salida de los gases del reactor se analiza de forma continua mediante un detector quimiluminiscente (Thermo 62C).

20

25

Los resultados catalíticos del catalizador preparado según el Ejemplo 6 de la presente invención se resumen en la Tabla 2.

30

Tabla 2: Conversión (%) de NOx a diferentes temperaturas (350, 400, 450, 500°C) empleando el catalizador preparado según el Ejemplo 6 de la presente invención.

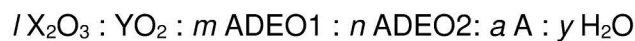
Conversión (%) de NOx a diferentes temperaturas					
	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C
Ejemplo 6	92.9	89.8	96.5	92.9	86.8

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de un material zeolítico con la estructura MWW en su forma nanocristalina, caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes
5 pasos:

i) Preparación de una mezcla que comprenda al menos una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y, al menos una fuente de un elemento trivalente X, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), y al menos dos moléculas orgánicas (ADEO1 y ADEO2),

10 donde ADEO1 está seleccionado entre un amonio cuaternario monocíclico donde al menos uno de los sustituyentes es una cadena alquílica lineal formada por entre 3-6 átomos de carbono, y ADEO2 está seleccionado entre cualquier amina o amonio capaz de dirigir la síntesis a la cristalización de una zeolita con estructura MWW siendo la composición molar de la mezcla :



donde

l está comprendido en el intervalo de 0 a 0.5

m está comprendido en el intervalo de 0.01 a 1

n está comprendido en el intervalo de 0.01 a 2

20 *a* está comprendido en el intervalo de 0 a 2

z está comprendido en el intervalo de 2 a 200

ii) Cristalización de la mezcla obtenida en i) en un reactor

iii) Recuperación del material cristalino obtenido en ii).

25 2. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente del elemento tetravalente Y está seleccionada entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos.

30 3. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 2, caracterizado porque la fuente del elemento tetravalente Y es una fuente de silicio seleccionada entre óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada, tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico, un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas.

35 4. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 3, caracterizado porque la fuente de silicio está seleccionada entre un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas.

5. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 4, caracterizado porque los materiales previamente sintetizados contienen otros heteroátomos en su estructura.
- 5 6. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente del elemento trivalente X está seleccionada entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos.
7. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
10 caracterizado porque el material zeolítico con estructura MWW está seleccionado entre materiales MCM-22, ERB-1, SSZ-25, ITQ-1, o cualquiera de sus variantes desorganizadas y/o pilareadas, cualquiera de sus variantes deslaminadas, y combinaciones de las mismas.
- 15 8. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 7, caracterizado porque el material zeolítico con estructura MWW es MCM-22.
9. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 1, caracterizado porque el amonio cuaternario ADEO1 está seleccionado entre un amonio cuaternario monocíclico con la
20 estructura $R_1R_4\text{CicloN}^+$, donde el grupo Ciclo está formado entre 4-8 átomos de carbono, y los grupos R_1 y R_2 son cadenas alquílicas lineales comprendidas entre 1-4 y 3-6 átomos de carbono, respectivamente.
10. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho
25 ADEO1 está seleccionado entre alquil-pirrolidinos, alquil-piperidinos, alquil-hexametilenamonios, alquil-heptametilenamonios y combinaciones de los mismos.
11. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho
30 ADEO1 es un alquil-hexametilenamonio.
12. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho
ADEO1 es *N*-butil-*N*-metilhexametilenamonio.
13. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 1, caracterizado porque la
35 molécula orgánica ADEO2 está seleccionada entre aminas, diaminas o poliaminas primarias, secundarias o terciarias, o amonios, diamonios o poliamonios cuaternarios y combinaciones de los mismos.

14. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 13, caracterizado porque ADEO2 está seleccionado entre pirrolidinas, piperidinas, hexameteniminas, heptameteniminas, pirrolidinos, piperidinos, hexametenamonios, heptametenamonios, sus derivados alquilados, y combinaciones de los mismos.
15. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 14, caracterizado porque ADEO2 es pirrolidina, piperidina, hexametenimina y combinaciones de los mismos.
16. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 15, caracterizado porque ADEO2 es hexametenimina.
17. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el paso de cristalización descrito en ii) se lleva a cabo en autoclave, en condiciones estáticas o dinámicas.
18. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en ii) se lleva a cabo a una temperatura entre 80 y 200°C.
19. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiempo de cristalización del proceso descrito en ii) está comprendido entre 6 horas y 50 días.
20. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, además, añadir cristales de MWW como semillas a la mezcla de síntesis en una cantidad hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de óxidos.
21. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 20, caracterizado porque los cristales de MWW se añaden antes del proceso de cristalización o durante el proceso de cristalización.
22. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el paso de recuperación iii) se lleva a cabo con una técnica de separación seleccionada entre decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación y combinaciones de las mismas.

23. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, además, la eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material.

5

24. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 23, caracterizado porque el proceso de eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material se realiza mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre 100 y 1000°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.

10

25. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material obtenido es peletizado.

26. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado mediante intercambio iónico por otros cationes utilizando técnicas convencionales.

15

27. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 26, caracterizado porque el catión de intercambio está seleccionado entre metales, protones, precursores de protones y mezclas de ellos.

20

28. Procedimiento de síntesis según las reivindicaciones 26 y 27, caracterizado porque el catión de intercambio es un metal seleccionado entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos.

25

29. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 28, caracterizado porque el catión de intercambio está seleccionado entre cobre, hierro, paladio, platino, rodio, oro, plata, iridio, rutenio, osmio, y combinaciones de los mismos.

30

30. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 29, caracterizado porque el catión de intercambio es cobre, hierro, paladio y combinaciones de los mismos.

31. Procedimiento de síntesis según las reivindicaciones 1 a 25, caracterizado porque cualquier metal seleccionado entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos, puede ser

35

incorporado durante la etapa de cristalización, o por cualquier método de deposición post-sintética.

5 32. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 31, caracterizado porque el metal está seleccionado entre cobre, hierro, paladio, platino, rodio, oro, plata, iridio, rutenio, osmio, y combinaciones de los mismos.

33. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 32, caracterizado porque el metal está seleccionado entre cobre, hierro, paladio y combinaciones de los mismos.

10

34. Material zeolítico con estructura MWW obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 33, caracterizado porque tiene la siguiente composición molar



15 donde

X es un elemento trivalente;

Y es un elemento tetravalente;

A es un elemento alcalino o alcalinotérreo;

o está comprendido en el intervalo de 0 a 0.5;

20

p está comprendido en el intervalo de 0.01 a 1;

q está comprendido en el intervalo de 0.01 a 2;

r está comprendido en el intervalo de 0 a 2;

z está comprendido en el intervalo de 0 a 2.

25 35. Material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 34, caracterizado porque comprende, además, un metal seleccionado entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos.

30 36. Material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 35, caracterizado porque comprende, además, un metal seleccionado entre cobre, hierro, paladio, platino, rodio, oro, plata, iridio, rutenio, osmio, y combinaciones de los mismos.

35 37. Material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 36, caracterizado porque el metal está seleccionado entre cobre, hierro, paladio y combinaciones de los mismos.

38. Material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 34, caracterizado porque tiene la siguiente composición molar después de ser calcinado:



donde

- 5 X es un elemento trivalente;
 Y es un elemento tetravalente; y
 A es un elemento alcalino o alcalinotérreo;
 o está comprendido en el intervalo 0 y 0.5;
 r está comprendido en el intervalo de 0 a 2.

10

39. Material zeolítico con estructura MWW según cualquiera de las reivindicaciones 34 a 38, caracterizado porque el elemento tetravalente Y está seleccionado entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos.

15 40. Material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 39, caracterizado porque el elemento tetravalente Y es silicio.

41. Material zeolítico con estructura MWW según cualquiera de las reivindicaciones 34 a 38, caracterizado porque el elemento trivalente X está seleccionado entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos.

20

42. Material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 41, caracterizado porque el elemento trivalente X es aluminio.

25 43. Material zeolítico con estructura MWW según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la dimensión de los cristales de dicho material zeolítico a lo largo de las dirección cristalográficas [100] y [010] está comprendida en el intervalo de 10 a 100 nm, y a lo largo de la dirección cristalográfica [001] está comprendida en el intervalo de 2 a 50 nm.

30

44. Uso de un material zeolítico con estructura MWW descrito en las reivindicaciones 34 a 43 y obtenido según el procedimiento de síntesis descrito en las reivindicaciones 1 a 33 en procesos para la conversión de determinados componentes de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o para su eliminación y/o adsorción selectiva de una corriente reactiva poniendo en contacto dicha alimentación con el material descrito.

35

45. Uso de un material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 44, para la revalorización de corrientes ricas en compuestos aromáticos mediante procesos de alquilación, dealquilación, transalquilación, isomerización y combinaciones de los mismos.

5

46. Uso de un material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 44, para la producción de combustibles líquidos sintéticos, dentro del rango de la gasolina o del diésel, tras poner en contacto dicho material con olefinas ligeras en determinadas condiciones de reacción.

10

47. Uso de un material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 44, para la revalorización de corrientes ricas en parafinas lineales mediante procesos de isomerización, hidroisomerización y combinaciones de los mismos.

15

48. Uso de un material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 44, para la producción de olefinas ligeras mediante procesos de craqueo catalítico.

49. Uso de un material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 44 para la conversión de metanol a olefinas ligeras y/o hidrocarburos.

20

50. Uso de un material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 44 para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x (óxido de nitrógenos) en una corriente de gas.

25

51. Uso de un material zeolítico con estructura MWW según la reivindicación 44 como adsorbente pasivo de NO_x a temperaturas menores de 200°C, y, posteriormente, capaz de desorber dicho NO_x a temperaturas superiores a 200°C.

Figura 1

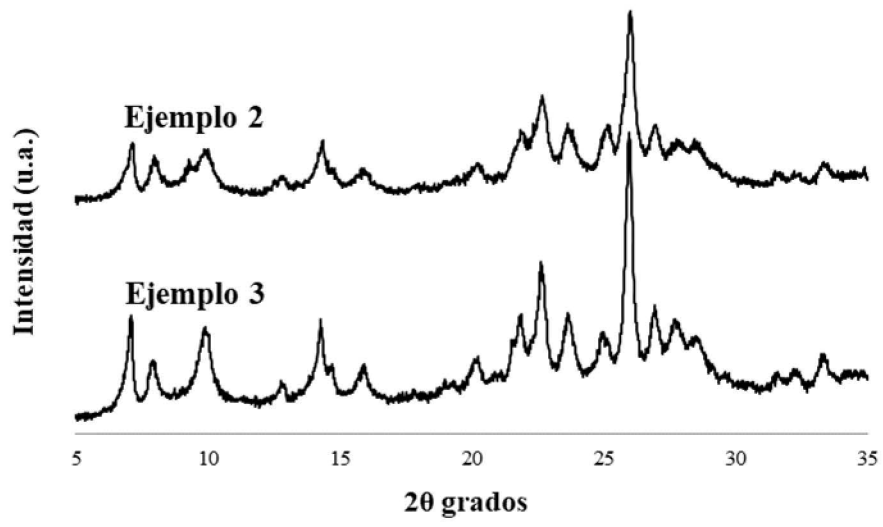


Figura 2

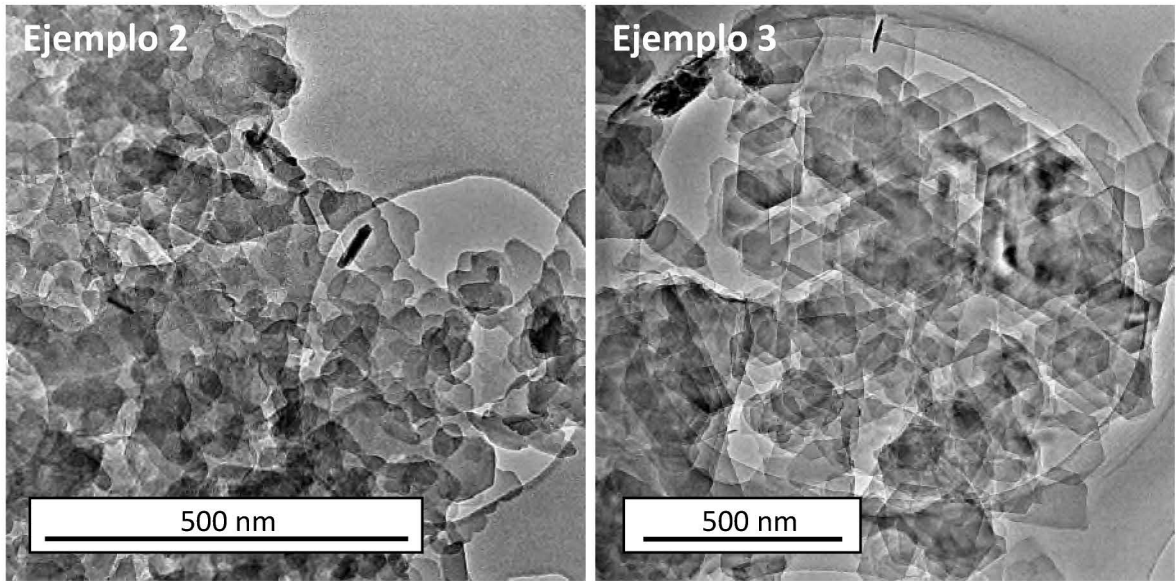


Figura 3

