



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 263 369**

21 Número de solicitud: 200500245

51 Int. Cl.:  
**C01B 39/02** (2006.01)  
**C01B 39/48** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **02.02.2005**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2006**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**01.12.2006**

71 Solicitante/s: **Universidad Politécnica de Valencia  
CTT-Edif. I1 y I2, Camino de Vera, s/n  
46022 Valencia, ES  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
(CSIC)**

72 Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;  
Cantín Sanz, Ángel;  
Rey García, Fernando;  
Valencia Valencia, Susana y  
Leiva Herrero, Sandra**

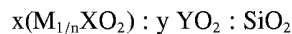
74 Agente: **No consta**

54 Título: **Material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, zeolita ITQ-32, procedimiento de preparación y uso.**

57 Resumen:

Material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, zeolita ITQ-32, procedimiento de preparación y uso.

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, ITQ-32, caracterizado porque tiene, en estado calcinado y en ausencia de defectos en su red cristalina manifestados por la presencia de silanoles, la fórmula empírica



en la que M está seleccionado entre H<sup>+</sup>, al menos un catión inorgánico de carga +n, X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3, Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4 distinto de Si, x toma un valor comprendido entre 0 y 0,2, ambos incluidos, y toma un valor comprendido entre 0 y 0,1, ambos incluidos, y porque el material, tal y como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas mostrados en la tabla I, a su procedimiento de preparación y a su uso en procesos de transformación, adsorción y separación de compuestos orgánicos.

ES 2 263 369 A1

**DESCRIPCIÓN**

Material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, zeolita ITQ-32, procedimiento de preparación y uso.

**5 Campo de la técnica**

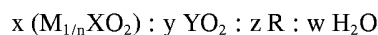
La presente invención pertenece al campo técnico de los materiales cristalinos microporosos de naturaleza zeolítica, útiles como adsorbentes, catalizadores o componentes de catalizadores, para procesos de transformación, adsorción y separación de compuestos orgánicos.

10

**Antecedentes**

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

20



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

30

La estructura cristalina de cada zeolita, con un sistema de canales y cavidades específico, da lugar a un patrón de difracción de rayos X característico, lo que permite diferenciarlas entre sí.

35 Muchas zeolitas han sido sintetizadas en presencia de una molécula orgánica que actúa como agente director de estructura. Las moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de estructura (ADE) contienen generalmente nitrógeno en su composición, y pueden dar lugar a cationes orgánicos estables en el medio de reacción.

La movilización de las especies precursoras durante la síntesis de zeolitas se puede llevar a cabo en presencia de grupos hidroxilo y medio básico, que puede introducirse como hidróxido del mismo ADE, como por ejemplo hidróxido de tetrapropilamonio en el caso de la zeolita ZSM-5. También los iones fluoruro pueden actuar como agentes movilizantes en síntesis de zeolitas, por ejemplo en la patente EP-A-337479 se describe el uso de HF en  $H_2O$  a bajo pH como agente movilizante de la sílice para la síntesis de zeolita ZSM-5.

40

**Descripción de la invención**

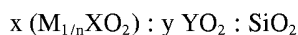
45

La presente invención se refiere a un nuevo material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, identificado como "zeolita ITQ-32", y a su procedimiento de preparación. Este material, tanto en su forma calcinada como sintetizada sin calcinar tiene un patrón de difracción de rayos X que es diferente al de otros materiales zeolíticos conocidos y, por tanto, es característico de este material.

50

La presente invención se refiere en primer lugar a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica que tiene, en estado calcinado y en ausencia de defectos en su red cristalina manifestados por la presencia de silanoles, la fórmula empírica

55



en la que

60 M está seleccionado entre  $H^+$ , al menos un catión inorgánico de carga +n, y una mezcla de ambos,

X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3,

Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4 distinto de Si,

65

x toma un valor comprendido entre 0 y 0,2, ambos incluidos,

y toma un valor comprendido entre 0 y 0,1, ambos incluidos,

## ES 2 263 369 A1

y porque el material, tal y como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo  $2\theta$  (grados) e intensidades relativas ( $I/I_0$ ) mostrados en la tabla I, siendo lo la intensidad del pico más intenso al cual se le asigna un valor de 100:

5

TABLA I

|    | $2\theta$ (grados) $\pm 0.5$ | Intensidad ( $I/I_0$ ) |
|----|------------------------------|------------------------|
| 10 | 7.3                          | f                      |
|    | 8.8                          | mf                     |
|    | 9.7                          | d                      |
|    | 16.4                         | d                      |
| 15 | 19.6                         | f                      |
|    | 20.2                         | f                      |
|    | 21.0                         | f                      |
|    | 21.9                         | mf                     |
| 20 | 24.2                         | m                      |
|    | 26.0                         | m                      |
|    | 27.0                         | m                      |
|    | 27.5                         | m                      |

25

donde

d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%,

30

m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%,

f es una intensidad relativa fuerte entre 40 y 60%, y

35

mf es una intensidad relativa muy fuerte entre 60 y 100%.

El material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la invención, tras ser calcinado para eliminar los compuestos orgánicos ocluidos en su interior, posee un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo  $2\theta$  (grados) e intensidades relativas ( $I/I_0$ ) indicados en la tabla II:

40

TABLA II

|    | $2\theta$ (grados) $\pm 0.5$ | Intensidad ( $I/I_0$ ) |
|----|------------------------------|------------------------|
| 45 | 7.4                          | mf                     |
|    | 8.9                          | mf                     |
|    | 12.9                         | d                      |
|    | 19.5                         | d                      |
| 50 | 20.3                         | m                      |
|    | 20.9                         | m                      |
|    | 22.0                         | m                      |
|    | 24.3                         | d                      |
| 55 | 26.0                         | d                      |
|    | 27.1                         | m                      |
|    | 27.6                         | d                      |

60

donde d, m, f y mf tienen el significado anterior.

El elemento X está seleccionado preferentemente entre Al, Ga, B, Fe, Cr y mezclas de los mismos.

El elemento Y está seleccionado preferentemente entre Ge, Ti, Sn, V y mezclas de los mismos.

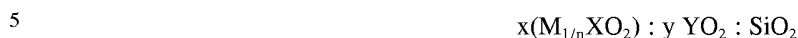
65

En la fórmula empírica anterior "x" toma un valor preferentemente inferior a 0.1.

En la fórmula empírica anterior "y" toma un valor preferentemente inferior a 0.05.

## ES 2 263 369 A1

Según una realización especialmente preferida de la presente invención el material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica ITQ-32, tiene, en estado calcinado y en ausencia de defectos en su red cristalina manifestados por la presencia de silanoles, la fórmula empírica



en la que

M está seleccionado entre  $H^+$ , al menos un catión inorgánico de carga +n, preferentemente alcalinos o alcalino-térreos, y una mezcla de ambos,

X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3, seleccionado entre Al, Ga, B, Fe, Cr y mezclas de los mismos,

Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4 distinto de Si, seleccionado entre Ge, Ti, Sn, V y mezclas de los mismos,

x toma un valor comprendido entre 0 y 0.1, ambos incluidos,

y toma un valor comprendido entre 0 y 0.05, ambos incluidos,

y el material, tal y como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo  $2\theta$  (grados) e intensidades relativas mencionadas anteriormente (tabla I) y dicho material tiene en estado calcinado un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo  $2\theta$  (grados) e intensidades relativas ( $I/I_0$ ) mencionados anteriormente (tabla II).

Los patrones de difracción de rayos X del material ITQ-32 se han obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija de  $1/8^\circ$  y empleando la radiación  $K\alpha$  del Cu. Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción listados para esta muestra de zeolita ITQ-32 como líneas sencillas o únicas, pueden estar formados por múltiples solapamientos o superposición de reflexiones que, en ciertas condiciones, tales como diferencias en cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Generalmente, los cambios cristalográficos pueden incluir pequeñas variaciones en los parámetros de la celda unidad y/o cambios en la simetría del cristal, sin que se produzca un cambio en la estructura. Así, las posiciones, anchuras e intensidades relativas de los picos dependen en cierta medida de la composición química del material, así como del grado de hidratación y del tamaño de cristal.

En particular, cuando la red está compuesta exclusivamente por óxidos de silicio y de aluminio, con una relación molar Si/Al = 35 y se ha sintetizado en presencia de aniones fluoruro usando el catión amonio cuaternario N,N,N',N'-tetrametil-decahidrociclobuta[1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio como agente director de estructura, la zeolita ITQ-32 tal y como se sintetiza presenta un patrón de difracción de rayos X como el que se muestra en la figura 1. Este diagrama se caracteriza por los valores de ángulo  $2\theta$  (grados) e intensidades relativas ( $I/I_0$ ) que se presentan en la tabla III, donde d, m, f y mf tienen el mismo significado que en la tabla I.

TABLA III

| $2\theta$ (grados) | Intensidad ( $I/I_0$ ) |
|--------------------|------------------------|
| 7.32               | f                      |
| 8.79               | mf                     |
| 9.75               | d                      |
| 12.92              | d                      |
| 13.66              | d                      |
| 14.68              | d                      |
| 16.40              | d                      |
| 19.59              | f                      |
| 20.21              | f                      |
| 20.38              | f                      |
| 20.80              | m                      |
| 20.97              | f                      |
| 21.94              | mf                     |
| 22.64              | d                      |
| 22.92              | d                      |

# ES 2 263 369 A1

TABLA III (continuación)

|    | 2θ (grados) | Intensidad (I/I <sub>0</sub> ) |
|----|-------------|--------------------------------|
| 5  | 23.44       | d                              |
|    | 24.21       | m                              |
|    | 24.48       | d                              |
| 10 | 24.71       | d                              |
|    | 25.66       | d                              |
|    | 26.00       | m                              |
|    | 27.05       | m                              |
|    | 27.52       | m                              |
| 15 | 27.76       | d                              |
|    | 27.97       | d                              |
|    | 28.46       | d                              |
|    | 28.65       | d                              |
| 20 | 29.91       | d                              |
|    | 30.57       | d                              |
|    | 31.61       | d                              |
|    | 32.32       | d                              |
| 25 | 33.15       | d                              |
|    | 33.62       | d                              |
|    | 35.44       | d                              |
|    | 35.84       | d                              |
| 30 | 37.27       | d                              |
|    | 37.80       | d                              |
|    | 38.10       | d                              |
|    | 38.59       | d                              |
| 35 | 39.08       | d                              |
|    | 39.61       | d                              |

El patrón de difracción de rayos X de la anterior muestra de ITQ-32 tras ser calcinada a 580°C para eliminar los compuestos orgánicos ocluidos en su interior se muestra en la figura 2. Este difractograma se caracteriza por los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I<sub>0</sub>) que se muestran en la tabla IV, donde d, m, f y mf tienen los mismos significados que en la tabla I. La comparación de los difractogramas de rayos X correspondientes a la zeolita ITQ-32 tal y como se sintetiza y en estado calcinado evidencian la gran estabilidad térmica del material.

TABLA IV

|    | 2θ (grados) | Intensidad (I/I <sub>0</sub> ) |
|----|-------------|--------------------------------|
| 50 | 7.36        | mf                             |
|    | 8.90        | mf                             |
|    | 9.74        | d                              |
|    | 12.26       | d                              |
| 55 | 12.94       | d                              |
|    | 13.70       | d                              |
|    | 14.89       | d                              |
|    | 15.68       | d                              |
| 60 | 16.11       | d                              |
|    | 16.39       | d                              |
|    | 19.52       | d                              |
|    | 19.66       | d                              |
| 65 | 20.25       | m                              |
|    | 20.41       | d                              |
|    | 20.92       | m                              |
|    | 21.96       | m                              |

# ES 2 263 369 A1

TABLA IV (continuación)

|    | 2θ (grados) | Intensidad (I/I <sub>0</sub> ) |
|----|-------------|--------------------------------|
| 5  | 22.94       | d                              |
|    | 23.41       | d                              |
|    | 24.26       | d                              |
| 10 | 24.50       | d                              |
|    | 24.70       | d                              |
|    | 25.58       | d                              |
|    | 26.02       | d                              |
|    | 27.07       | m                              |
| 15 | 27.57       | d                              |
|    | 27.94       | d                              |
|    | 28.51       | d                              |
|    | 28.69       | d                              |
| 20 | 29.88       | d                              |
|    | 30.42       | d                              |
|    | 31.57       | d                              |
|    | 32.23       | d                              |
| 25 | 33.09       | d                              |
|    | 33.59       | d                              |
|    | 35.35       | d                              |
|    | 35.82       | d                              |
| 30 | 37.37       | d                              |
|    | 37.70       | d                              |
|    | 38.55       | d                              |
|    | 39.11       | d                              |
| 35 | 39.66       | d                              |

En segundo lugar la presente invención se refiere a un procedimiento para sintetizar el material cristalino microporoso ITQ-32, caracterizado porque una mezcla de reacción que comprende al menos:

- 40 una o más fuentes de SiO<sub>2</sub>,
- una o varias fuentes de catión orgánico R,
- 45 una o más fuentes de iones fluoruro, y
- agua,

50 se somete a calentamiento a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, hasta conseguir su cristalización, y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

- ROH/SiO<sub>2</sub> = 0.01-1.0,
- 55 F/SiO<sub>2</sub> = 0.1-3.0,
- H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 1-50.

60 Según una realización particular del procedimiento la mezcla de reacción comprende exclusivamente:

- una o más fuentes de SiO<sub>2</sub>,
- una o varias fuentes de catión orgánico R,
- 65 una o más fuentes de iones fluoruro, y
- agua,

## ES 2 263 369 A1

y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$$\text{ROH/SiO}_2 = 0.01-1.0,$$

5  $\text{F/SiO}_2 = 0.1-3.0,$  y

$$\text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 1-50.$$

10 Según una realización particular adicional del procedimiento la mezcla de reacción comprende además:  
una fuente de uno o varios elementos trivalentes X,

y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

15

$$\text{ROH/SiO}_2 = 0.01-1.0,$$

$$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0$$

20

$$\text{F/SiO}_2 = 0.1-3.0, \text{ y}$$

$$\text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 1-50.$$

25 Según una realización particular adicional del procedimiento la mezcla de reacción comprende además:  
una fuente de otro u otros elementos tetravalentes Y, distintos de Si,

y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

30

$$\text{ROH/SiO}_2 = 0.01-1.0,$$

$$\text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0$$

35

$$\text{F/SiO}_2 = 0.1-3.0, \text{ y}$$

$$\text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 1-50.$$

40 Según una realización particular adicional del procedimiento la mezcla de reacción comprende además:  
una fuente de otro u otros elementos tetravalentes Y distintos de Si,

una fuente de uno o varios elementos trivalentes X,

45

y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$$\text{ROH/SiO}_2 = 0.01-1.0,$$

50

$$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0,$$

$$\text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0.1, \text{ excluyendo el valor } 0$$

55

$$\text{F/SiO}_2 = 0.1-3.0, \text{ y}$$

$$\text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 1-50.$$

60 Según una realización particular preferida del procedimiento, la mezcla de reacción comprende:

una fuente de  $\text{SiO}_2$ ,

una fuente de otro u otros elementos tetravalentes Y, distintos de Si, seleccionados entre Ge, Ti, V, Sn, y mezclas de ellos,

65

una fuente de uno o varios elementos trivalentes X seleccionados entre Al, B, Ga, Fe, Cr y mezclas de ellos,

## ES 2 263 369 A1

una fuente de cationes inorgánicos M de carga +n, seleccionados entre alcalinos, alcalinotérreos, y mezclas de ellos,

una o varias fuentes de catión orgánico R, seleccionado entre el N,N,N',N'-tetrametil-decahidro-ciclobuta [1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio o el 4-ciclohexil-1,1-dimetil-piperazinio,

una fuente de iones fluoruro, y

agua,

se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200°C, hasta conseguir su cristalización, y tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$$\text{ROH/SiO}_2 = 0.1-1.0$$

$$\text{M}_{1/n} \text{OH/SiO}_2 = 0-0.2$$

$$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0.05$$

$$\text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0.05$$

$$\text{F/SiO}_2 = 0.1-2.0$$

$$\text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 1-20.$$

La composición de la mezcla de reacción que da lugar a la obtención del material ITQ-32 se puede representar de manera general por la fórmula siguiente con los valores de los parámetros que se indican en términos de relaciones molares:

$$r \text{ ROH} : s \text{ M}_{1/n} \text{OH} : t \text{ X}_2\text{O}_3 : u \text{ YO}_2 : v \text{ F} : \text{SiO}_2 : w \text{ H}_2\text{O}$$

donde M es uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; preferentemente alcalinos o alcalinotérreos, X es uno o varios elementos trivalentes, preferiblemente Al, B, Ga, Fe, Cr o mezclas de ellos; Y es uno o varios elementos tetravalentes distintos de Si, preferentemente Ge, Ti, Sn, V o mezclas de ellos; R es uno o más cationes orgánicos, preferiblemente el N,N,N',N'-tetrametil-decahidro-ciclobuta[1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio o el 4-ciclohexil-1,1-dimetil-piperazinio; F es una o más fuentes de iones fluoruro, preferiblemente HF, NH<sub>4</sub>F, o una mezcla de ambos, y los valores de r, s, t, u, v y w varían en los intervalos:

$$r = \text{ROH/SiO}_2 = 0.01-1.0, \text{ preferentemente } 0.1-1.0$$

$$s = \text{M}_{1/n}\text{OH/SiO}_2 = 0-1.0, \text{ preferentemente } 0-0.2$$

$$t = \text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0.1, \text{ preferentemente } 0-0.05$$

$$u = \text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0.1, \text{ preferentemente } 0-0.05$$

$$v = \text{F/SiO}_2 = 0.1-3.0, \text{ preferentemente } 0.1-2.0$$

$$w = \text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 1-50, \text{ preferentemente } 1-20$$

Los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de distintas fuentes, y dependiendo de estos pueden variar los tiempos y condiciones de cristalización.

Preferentemente el tratamiento térmico de la mezcla se lleva a cabo a temperatura entre 130 y 200°C. El tratamiento térmico de la mezcla de reacción puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla. Una vez finalizada la cristalización se separa el producto sólido por filtración o centrifugación y se seca. La calcinación posterior a temperaturas superiores a 350°C, preferiblemente entre 400 y 1000°C, produce la descomposición de los restos orgánicos ocluidos en el interior de la zeolita y la salida de éstos, dejando libres los canales zeolíticos.

La fuente de SiO<sub>2</sub> puede ser, por ejemplo, tetraetilortosilicato, sílice coloidal, sílice amorfa y mezcla de ellas.

El anión fluoruro se utiliza como agente movilizante de las especies precursoras. La fuente de iones fluoruro es preferentemente HF, NH<sub>4</sub>F o una mezcla de ambos.

El, o los cationes orgánicos, representados por R, se adicionan a la mezcla de reacción preferentemente en forma de sal, por ejemplo, un haluro, o en forma de hidróxido y, adicionalmente, se puede añadir una fuente de iones alcalinos, alcalinotérreos o mezcla de ambos (M), en forma de hidróxido o en forma de sal.





## ES 2 263 369 A1

Transcurrido este tiempo se concentra a vacío sin llegar a sequedad provocando la precipitación por adición de éter dietílico. El precipitado se filtra a vacío obteniendo 20.8 g (89%) de la sal de amonio cuaternaria. La caracterización de este sólido mediante análisis elemental y resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  confirma que se trata del ioduro del catión N,N,N',N'-tetrametil-decahidro-ciclobuta[1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio ( $\text{RI}_2$ ).

5 El ioduro del catión se intercambia por hidróxido utilizando una resina de intercambio iónico de acuerdo con el siguiente procedimiento: 20 g (44 mmol) de ioduro del catión ( $\text{RI}_2$ ) se disuelven en agua. A la disolución obtenida se añade 89 g de resina Dowex SBR y se mantiene en agitación hasta el día siguiente. Posteriormente, se filtra, se lava con agua destilada y se obtiene una disolución de dihidróxido de N,N,N',N'-tetrametil-decahidro-ciclobuta[1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio ( $\text{R}(\text{OH})_2$ ) que se valora con  $\text{HCl}$  (aq.), utilizando fenoltaleína como indicador, obteniéndose una eficiencia en el intercambio superior al 90%. La disolución final contiene 0.47 equivalentes de hidróxido por 1000 g de disolución.

### Ejemplo 2

#### Preparación del hidróxido de 4-ciclohexil-1,1-dimetil-piperazinio

15 A un matraz de fondo redondo se adicionan 15 g (89 mmol) de N-ciclohexilpiperazina y 12.3 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (89 mmol) y se disuelven en aproximadamente 300 ml de acetona. A continuación se añaden 51 g (359 mmol) de ioduro de metilo lentamente y se agita a temperatura ambiente durante 24 h. Después de este tiempo se elimina el disolvente en rotavapor y se añade éter dietílico. El sólido obtenido se somete a extracción en soxhlet durante una noche empleando cloroformo como disolvente. La suspensión obtenida se concentra en rotavapor y se provoca la precipitación de la sal por adición de éter dietílico. El sólido se recoge por filtración, se lava exhaustivamente con éter dietílico y se seca a vacío. El rendimiento del proceso es superior al 90%. La caracterización de este sólido mediante análisis elemental y resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  confirma que se trata del ioduro del catión 4-ciclohexil-1,1-dimetil-piperazinio ( $\text{R}'\text{I}$ ).

25 El ioduro del catión se intercambia por hidróxido utilizando una resina de intercambio iónico de acuerdo con el siguiente procedimiento: 20 g (62 mmol) de ioduro del catión ( $\text{R}'\text{I}$ ) se disuelven en agua. A la disolución obtenida se añade 62 g de resina Dowex SBR y se mantiene en agitación hasta el día siguiente. Posteriormente, se filtra, se lava con agua destilada y se obtiene una disolución de hidróxido de 4-ciclohexil-1,1-dimetil-piperazinio ( $\text{R}'\text{OH}$ ) que se valora con  $\text{HCl}$  (aq.), utilizando fenoltaleína como indicador, obteniéndose una eficiencia en el intercambio superior al 90%. La disolución final contiene 1 equivalente de hidróxido por 1000 g de disolución.

### Ejemplo 3

#### Preparación de zeolita ITQ-32

35 Se añaden 0.081 g de isopropóxido de Al sobre 4.13 g de tetraetilortosilicato (TEOS). A continuación se adicionan 21.51 g de una disolución de dihidróxido de N,N,N',N'-tetrametil-decahidro-ciclobuta[1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio ( $\text{R}(\text{OH})_2$ ) que contiene 0.47 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0.40 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:



50 La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a  $175^\circ\text{C}$  durante 14 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El difractograma de rayos X del sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a  $100^\circ\text{C}$  se muestra en la figura 1 y presenta el listado de los picos más característicos que aparece en la tabla III. La calcinación a  $580^\circ\text{C}$  en aire durante 3 horas permite eliminar las especies orgánicas ocluidas. El patrón de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-32 calcinada se muestra en la figura 2 y presenta los picos más característicos que aparece en la tabla IV e indica que el material es estable durante este proceso.

### Ejemplo 4

#### Preparación de zeolita ITQ-32

60 Se añaden 0.196 g de isopropóxido de Al sobre 4 g de tetraetilortosilicato (TEOS). A continuación se adicionan 21.44 g de una disolución de dihidróxido de N,N,N',N'-tetrametil-decahidro-ciclobuta[1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio ( $\text{R}(\text{OH})_2$ ) que contiene 0.47 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0.40 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:



## ES 2 263 369 A1

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 175°C durante 20 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-32.

### 5 Ejemplo 5

#### *Preparación de zeolita ITQ-32*

Se añaden 0.151 g de isopropóxido de Al sobre 7.88 g de tetraetilortosilicato (TEOS). A continuación se adicionan 10 20.08 g de una disolución de hidróxido de 4-ciclohexil-1,1-dimetil-piperazinio (R'(OH)) que contiene 1 equivalente de hidróxido en 1000 g. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0.80 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:

15  $\text{SiO}_2 : 0,01 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,54 \text{ R}'(\text{OH}) : 0,54 \text{ HF} : 7 \text{ H}_2\text{O}.$

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 175°C durante 6 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-32.

### 20 Ejemplo 6

#### *Preparación de zeolita ITQ-32*

Se añaden 7.86 g de tetraetilortosilicato (TEOS) sobre 20 g de una disolución de hidróxido de 4-ciclohexil-1,1-dimetil-piperazinio (R'(OH)) que contiene 1 equivalente de hidróxido en 1000 g. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0.80 g de una disolución de ácido fluorhídrico 30 (50% de HF en peso) y una suspensión en agua de 0.22 g de zeolita ITQ-32 preparada tal como se describe en el ejemplo 5. La composición del gel es:

$\text{SiO}_2 : 0,54 \text{ R}'(\text{OH}) : 0,54 \text{ HF} : 7 \text{ H}_2\text{O}.$

35 La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 175°C durante 2 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-32.

### 40 Ejemplo 7

#### *Preparación de zeolita ITQ-32*

Se añaden 0.099 g de isopropóxido de Al y 0.055 g de tetraetóxido de Ti (IV) (TEOTi) sobre 5 g de tetraetilortosilicato (TEOS). A continuación se adicionan 16.94 g de una disolución de dihidróxido de N,N,N',N'-tetrametil-decahidro-ciclobuta[1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio (R(OH)<sub>2</sub>) que contiene 0.73 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis de TEOS y TEOTi más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0.49 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:

50  $\text{SiO}_2 : 0,01 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,01 \text{ TiO}_2 : 0,26 \text{ R}(\text{OH})_2 : 0,52 \text{ HF} : 7 \text{ H}_2\text{O}.$

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 175°C durante 14 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-32.

### 55 Ejemplo 8

#### *Preparación de zeolita ITQ-32*

Se añaden 4 g de tetraetilortosilicato (TEOS) sobre 18.14 g de una disolución de dihidróxido de N,N,N',N'-tetrametil-decahidro-ciclobuta[1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio (R(OH)<sub>2</sub>) que contiene 0.54 equivalentes de hidróxido en 1000 g. A continuación se adiciona una disolución formada por 0.17 g de Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O y 1 g de agua. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0.39 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:

65  $\text{SiO}_2 : 0,01 \text{ Ga}_2\text{O}_3 : 0,25 \text{ R}(\text{OH})_2 : 0,5 \text{ HF} : 7 \text{ H}_2\text{O}.$

## ES 2 263 369 A1

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 175°C durante 16 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-32.

### 5 Ejemplo 9

#### *Preparación de zeolita ITQ-32*

10 Se añaden 4 g de tetraetilortosilicato (TEOS) sobre 15.27 g de una disolución de dihidróxido de N,N,N',N'-tetrametil-decahidro-ciclobuta[1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio (R(OH)<sub>2</sub>) que contiene 0.66 equivalentes de hidróxido en 1000 g. A continuación se adiciona 0.059 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0.40 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:

15



20 La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 175°C durante 24 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-32.

#### **Breve descripción de las figuras**

25 La figura 1 representa los picos más característicos del patrón de difracción de rayos X del material ITQ-32, tal como se sintetiza, obtenido según el ejemplo 3.

La figura 2 representa los picos más característicos del patrón de difracción de rayos X del material del ejemplo 3 en estado calcinado.

30

35

40

45

50

55

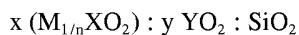
60

65

# ES 2 263 369 A1

## REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica **caracterizado** porque tiene, en estado calcinado y en ausencia de defectos en su red cristalina manifestados por la presencia de silanoles, la fórmula empírica



en la que

M está seleccionado entre  $H^+$ , al menos un catión inorgánico de carga  $+n$ , y una mezcla de ambos,

X es al menos un elemento químico de estado de oxidación  $+3$ ,

Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación  $+4$  distinto de Si,

$x$  toma un valor comprendido entre 0 y 0,2, ambos incluidos,

y toma un valor comprendido entre 0 y 0,1, ambos incluidos,

y porque el material, tal y como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo  $2\theta$  (grados) e intensidades relativas

| $2\theta$ (grados) $\pm 0.5$ | Intensidad ( $I/I_0$ ) |
|------------------------------|------------------------|
| 7.3                          | f                      |
| 8.8                          | mf                     |
| 9.7                          | d                      |
| 16.4                         | d                      |
| 19.6                         | f                      |
| 20.2                         | f                      |
| 21.0                         | f                      |
| 21.9                         | mf                     |
| 24.2                         | m                      |
| 26.0                         | m                      |
| 27.0                         | m                      |
| 27.5                         | m                      |

donde

d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%,

m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%,

f es una intensidad relativa fuerte entre 40 y 60%, y

mf es una intensidad relativa muy fuerte entre 60 y 100%.

2. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1, **caracterizado** porque, en estado calcinado, tiene un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo  $2\theta$  (grados) e intensidades relativas ( $I/I_0$ )

## ES 2 263 369 A1

|    | $2\theta$ (grados) $\pm 0.5$ | Intensidad(I/I <sub>0</sub> ) |
|----|------------------------------|-------------------------------|
| 5  | 7.4                          | mf                            |
|    | 8.9                          | mf                            |
|    | 12.9                         | d                             |
|    | 19.5                         | d                             |
| 10 | 20.3                         | m                             |
|    | 20.9                         | m                             |
|    | 22.0                         | m                             |
|    | 24.3                         | d                             |
| 15 | 26.0                         | d                             |
|    | 27.1                         | m                             |
|    | 27.6                         | d                             |

20 donde

d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%,

m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%,

25 f es una intensidad relativa fuerte entre 40 y 60%, y

mf es una intensidad relativa muy fuerte entre 60 y 100%.

30 3. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque X está seleccionado entre Al, Ga, B, Fe, Cr y mezclas de los mismos.

4. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque Y está seleccionado entre Ge, Ti, Sn, V y mezclas de los mismos.

35 5. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque "x" toma un valor inferior a 0.1.

40 6. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque "y" toma un valor inferior a 0.05.

7. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque tiene, en estado calcinado y en ausencia de defectos en su red cristalina manifestados por la presencia de silanoles, la fórmula empírica



en la que

50 M está seleccionado entre H<sup>+</sup>, al menos un catión inorgánico de carga +n seleccionado entre metales alcalinos, alcalino-térreos y combinaciones de los mismos, y una mezcla de ambos,

55 X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3, seleccionado entre Al, Ga, B, Fe, Cr y mezclas de los mismos,

Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4 distinto de Si, seleccionado entre Ge, Ti, Sn, V y mezclas de los mismos,

60 x toma un valor comprendido entre 0 y 0.1, ambos incluidos,

y toma un valor comprendido entre 0 y 0.05, ambos incluidos,

65

## ES 2 263 369 A1

y el material, tal y como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo  $2\theta$  (grados) e intensidades relativas:

| $2\theta$ (grados) $\pm 0.5$ | Intensidad ( $I/I_0$ ) |
|------------------------------|------------------------|
| 7.3                          | f                      |
| 8.8                          | mf                     |
| 9.7                          | d                      |
| 16.4                         | d                      |
| 19.6                         | f                      |
| 20.2                         | f                      |
| 21.0                         | f                      |
| 21.9                         | mf                     |
| 24.2                         | m                      |
| 26.0                         | m                      |
| 27.0                         | m                      |
| 27.5                         | m                      |

y dicho material tiene en estado calcinado un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo  $2\theta$  (grados) e intensidades relativas ( $I/I_0$ ):

| $2\theta$ (grados) $\pm 0.5$ | Intensidad ( $I/I_0$ ) |
|------------------------------|------------------------|
| 7.4                          | mf                     |
| 8.9                          | mf                     |
| 12.9                         | d                      |
| 19.5                         | d                      |
| 20.3                         | m                      |
| 20.9                         | m                      |
| 22.0                         | m                      |
| 24.3                         | d                      |
| 26.0                         | d                      |
| 27.1                         | m                      |
| 27.6                         | d                      |

8. Un procedimiento para sintetizar el material cristalino microporoso de una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque una mezcla de reacción que comprende al menos:

- una o más fuentes de  $\text{SiO}_2$ ,
- una o varias fuentes de catión orgánico R,
- una o más fuentes de iones fluoruro, y
- agua,

se somete a calentamiento a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, hasta conseguir su cristalización, y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

$$\text{ROH}/\text{SiO}_2 = 0.01-1.0,$$

$$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0.1-3.0,$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1-50.$$

## ES 2 263 369 A1

9. Un procedimiento para sintetizar el material cristalino microporoso de una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque una mezcla de reacción que comprende exclusivamente:

- 5 una o más fuentes de SiO<sub>2</sub>,  
una o varias fuentes de catión orgánico R,  
una o más fuentes de iones fluoruro, y  
10 agua,

se somete a calentamiento a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, hasta conseguir su cristalización, y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

15  $\text{ROH/SiO}_2 = 0.01-1.0,$

$\text{F/SiO}_2 = 0.1-3.0,$

20  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 1-50.$

10. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque la mezcla de reacción comprende además:

- 25 una fuente de uno o varios elementos trivalentes X,

y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

30  $\text{ROH/SiO}_2 = 0.01-1.0,$

$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0.1,$  excluyendo el valor 0,

$\text{F/SiO}_2 = 0.1-3.0,$  y

35  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 1-50.$

11. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque la mezcla de reacción comprende además:

- 40 una fuente de otro u otros elementos tetravalentes Y, distintos de Si,

y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

45  $\text{ROH/SiO}_2 = 0.01-1.0,$

$\text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0.1,$  excluyendo el valor 0,

$\text{F/SiO}_2 = 0.1-3.0,$  y

50  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 1-50.$

12. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque la mezcla de reacción comprende además:

- 55 una fuente de otro u otros elementos tetravalentes Y, distintos de Si,

- una fuente de uno o varios elementos trivalentes X,

y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

60  $\text{ROH/SiO}_2 = 0.01-1.0,$

$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0.1,$  excluyendo el valor 0,

65  $\text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0.1,$  excluyendo el valor 0,

$\text{F/SiO}_2 = 0.1-3.0,$  y



## ES 2 263 369 A1

$H_2O/SiO_2 = 1-50$ .

13. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque la mezcla de reacción comprende

5 una fuente de  $SiO_2$ ,

una fuente de otro u otros elementos tetravalentes Y, distintos de Si, seleccionados entre Ge, Ti, V, Sn, y mezclas de ellos,

10 una fuente de uno o varios elementos trivalentes X seleccionados entre Al, B, Ga, Fe, Cr y mezclas de ellos,  
una fuente de cationes inorgánicos M de carga +n,

15 una o varias fuentes de catión orgánico R, seleccionado entre el N,N,N',N'-tetrametil-decahidro-ciclobuta [1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio o el 4-ciclohexil-1,1-dimetil-piperazinio,

una fuente de iones fluoruro, y

20 agua,

se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200°C, hasta conseguir su cristalización, y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

25  $ROH/SiO_2 = 0.01-1.0$

$M_{1/n}OH/SiO_2 = 0-1.0$

$X_2O_3/SiO_2 = 0-0.1$

30  $YO_2/SiO_2 = 0-0.1$

$F/SiO_2 = 0.1-3.0$

35  $H_2O/SiO_2 = 1-50$ .

14. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque la mezcla de reacción comprende

40 una fuente de  $SiO_2$ ,

una fuente de otro u otros elementos tetravalentes Y, distintos de Si, seleccionados entre Ge, Ti, V, Sn, y mezclas de ellos,

45 una fuente de uno o varios elementos trivalentes X seleccionados entre Al, B, Ga, Fe, Cr y mezclas de ellos,

una fuente de cationes inorgánicos M de carga +n,

50 una o varias fuentes de catión orgánico R, seleccionado entre el N,N,N',N'-tetrametil-decahidro-ciclobuta [1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio o el 4-ciclohexil-1,1-dimetil-piperazinio,

una fuente de iones fluoruro, y

agua,

55 se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200°C, hasta conseguir su cristalización, y porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos

60  $ROH/SiO_2 = 0.1-1.0$

$M_{1/n}OH/SiO_2 = 0-0.2$

$X_2O_3/SiO_2 = 0-0.05$

65  $YO_2/SiO_2 = 0-0.05$

$F/SiO_2 = 0.1-2.0$

## ES 2 263 369 A1

$H_2O/SiO_2 = 1-20$ .

5 15. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el catión orgánico R es N,N,N',N'-tetrametil-decahidro-ciclobuta[1,2-*c*;3,4-*c'*]dipirrolidinio ó 4-ciclohexil-1,1-dimetil-piperazinio, y es añadido en forma seleccionada entre hidróxido, otra sal y una mezcla de hidróxido y otra sal.

10 16. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque a la mezcla de reacción se le añade una cantidad de material cristalino de una de las reivindicaciones 1 y 2, como promotor de la cristalización, en una cantidad comprendida entre 0,01 y 20% en peso con respecto al total de óxidos inorgánicos añadidos.

17. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque a la mezcla de reacción se le añade una cantidad de material cristalino de una de las reivindicaciones 1 y 2, como promotor de la cristalización, en una cantidad comprendida entre 0,05 y 10% en peso con respecto al total de óxidos inorgánicos añadidos.

15 18. Uso de una forma activa del material de la reivindicación 2 como catalizador o componente de catalizadores en procesos de transformación de compuestos orgánicos.

19. Uso de una forma activa del material de la reivindicación 2 en procesos de separación de compuestos orgánicos.

20 20. Uso de una forma activa del material de la reivindicación 2 como adsorbente en procesos de adsorción de compuestos orgánicos.

25 21. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, **caracterizado** porque dicho material está en una forma seleccionada entre forma ácida, intercambiado con cationes y mezcla de ambas.

30

35

40

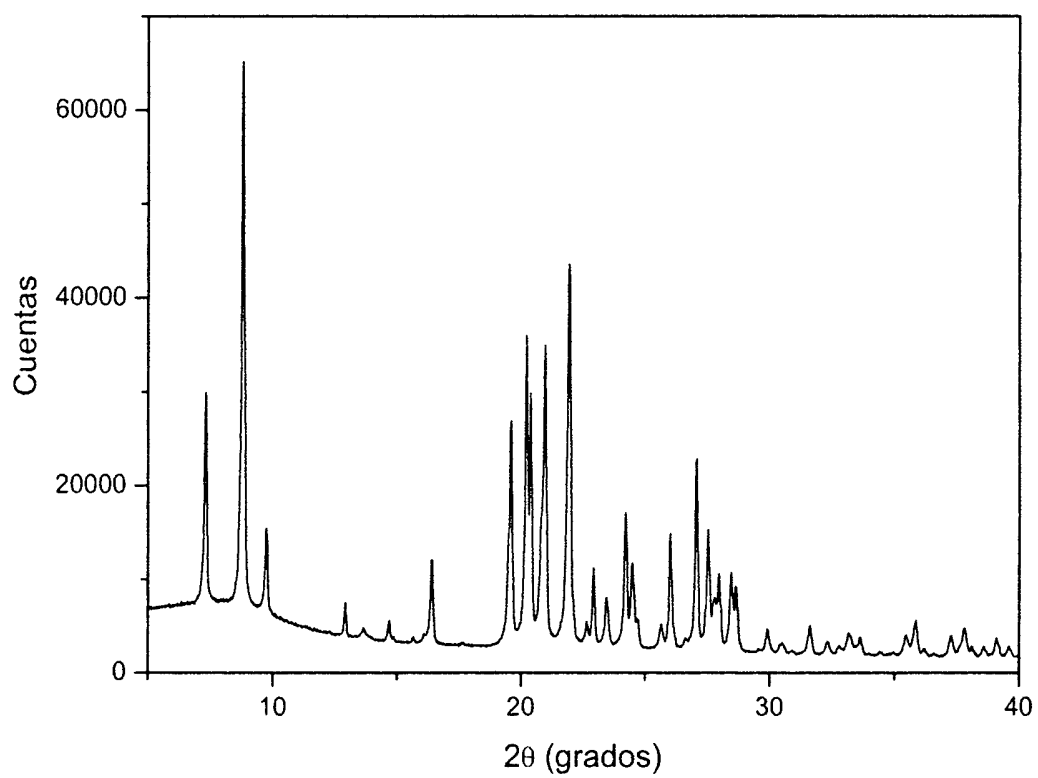
45

50

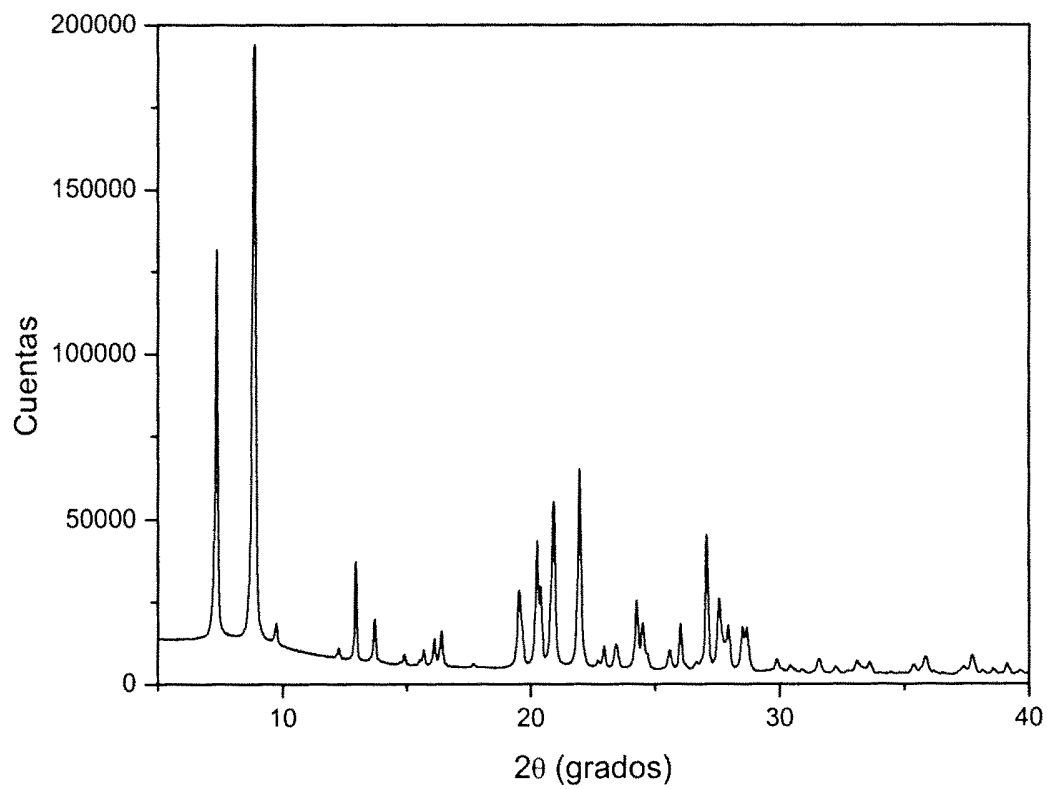
55

60

65



**Figura 1**



**Figura 2**



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 263 369

② Nº de solicitud: 200500245

③ Fecha de presentación de la solicitud: 02.02.2005

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: C01B 39/02 (2006.01)  
C01B 39/48 (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados   | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| A         | ES 2155761 A1 (CSIC; UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA) 16.05.2001, todo el documento.   | 1-26                       |
| A         | US 2004191167 A1 (ELOMARI) 30.09.2004, todo el documento.  | 1-28                       |
| A         | WO 2003006376 A1 (CHEVRON U.S.A. INC.) 23.01.2003, todo el documento.  | 1-26                       |
| A         | OLSON, D.H. et al. "Light Hydrocarbon Sorption Properties of Pure Silica Si-CHA and ITQ-3 and High Silica ZSM-58" Microporous and Mesoporous Materials (Enero 2004) vol. 67. Páginas 27-33, todo el documento. | 28-31                      |

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
25.10.2006

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/1