

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 364 918**

21 Número de solicitud: 201030324

51 Int. Cl.:
C01B 39/48 (2006.01)
C01B 37/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **05.03.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2011**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.09.2011

71 Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 50%)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Politécnica de Valencia (Titular al 50%)

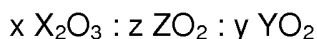
72 Inventor/es: **Corma Canos, Avelino;**
Rey García, Fernando;
Navarro Villalba, María Teresa;
Simancas Coloma, Raquel;
Velamazán Cirujeda, Noemí;
Cantín Sanz, Ángel y
Jorda Moret, José Luis

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **Material ITQ-47, su procedimiento de obtención y su uso.**

57 Resumen:

Material ITQ-47, su procedimiento de obtención y su uso. En la presente invención, se presenta un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral denominado Boggsita y su procedimiento de preparación, que tiene una composición:



en la que X es un elemento trivalente tal como Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de éstos, donde $(y+z)/x$ puede tomar valores entre 9 e infinito; Z corresponde a un elemento tetravalente seleccionado entre Si y Ge o mezclas de ellos; Y corresponde a un elemento tetravalente tal como Ti, Sn, Zr, V o mezclas de ellos, donde z/y puede tomar valores entre 10 e infinito.

ES 2 364 918 A1

DESCRIPCIÓN

Material ITQ-47, su procedimiento de obtención y su uso.

5 Campo de la invención

Esta patente se refiere a un material zeolítico denominado ITQ-47, cuya estructura es similar a la del mineral denominado Boggsita y a su método de preparación.

10 Estado de la técnica anterior a la invención

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que han encontrado importantes aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Estos materiales zeolíticos tienen estructuras bien definidas que forman canales y cavidades en su interior de tamaño y forma uniforme que permiten la adsorción de determinadas moléculas, mientras que impiden el paso al interior del cristal de otras moléculas de tamaño demasiado grande para difundir a través de los poros. Esta característica confiere a estos materiales propiedades de tamiz molecular. Estos tamices moleculares pueden incluir en la red, además de Si, otros elementos del grupo IIIA del sistema periódico, todos ellos tetraédricamente coordinados. La carga negativa generada por los elementos del grupo IIIA tetraédricamente coordinados en posiciones de red está compensada por la presencia en el cristal de cationes, como por ejemplo cationes alcalinos o alcalinotérreos. Estos cationes pueden ser intercambiados total o parcialmente por otro tipo de cationes mediante técnicas de intercambio iónico, pudiendo variar así las propiedades de un silicato dado seleccionando los cationes deseados.

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.

Además de las zeolitas sintéticas, sin análogo natural, otras muchas se encuentran en la naturaleza, siendo ejemplo de ellas la Mordenita, Faujasita, Chabacita entre otras. Estas zeolitas generalmente se encuentran en forma de silicoaluminatos de baja relación Si/Al y cuya carga está compensada por cationes alcalinos. Sin embargo, su utilidad está seriamente limitada por la presencia de impurezas (tales como Fe) y/o fuerte variabilidad composicional que impiden su empleo industrial como catalizadores. Es por tanto de interés encontrar nuevos materiales con estructuras similares a las zeolitas naturales que puedan ser sintetizados con composiciones bien definidas y con composiciones diferentes a las encontradas en la Naturaleza.

La Boggsita es un mineral zeolítico extremadamente raro que hasta el momento no presenta ningún análogo sintético. La Boggsita ha sido encontrada en dos diferentes yacimientos localizados uno en Goble, Columbia County, Oregón (D.G. Howard *et al.*, Amer. Miner. (1990) vol. 75, 1200-1204), y el otro en el Monte Adamson, Northern Victoria Land, Antártida (E. Galli *et al.*, Eur. J. Mineral. (1995) vol. 7, 1029-1032). Ambas zeolitas naturales presentan relaciones molares Si/X inferiores a 4.4 (donde X representa al sumatorio de elementos trivalentes presentes en los minerales, Al y Fe) estando principalmente compensada la carga negativa de la red zeolítica por cationes Ca²⁺, que se localizan en los canales de esta zeolita.

Descripción de la invención

En la presente invención, se describe un material cristalino microporoso sintético denominado ITQ-47 cuya estructura está relacionada con la del mineral Boggsita, presentando una distinta composición química de este mineral. En esta invención se describe el método de preparación de la zeolita ITQ-47. La zeolita ITQ-47 tiene en su forma sin calcinar un diagrama de difracción de rayos X cuyos picos de difracción más importantes vienen dados en la tabla 1, en la tabla 2 para su forma calcinada, en la tabla 3 para la forma calcinada y sometida a un tratamiento de lavado y en la tabla 4 para el material ITQ-47 sometido a un tratamiento post-síntesis para incorporar cationes trivalentes en su estructura.

ES 2 364 918 A1

TABLA 1

	$2\theta^a$	Intensidad Relativa
5	7.54	d
10	7.99	mf
	8.33	f
15	8.87	d
	11.22	d
	11.64	d
20	11.94	md
	13.32	md
25	15.06	md
	15.25	d
	15.97	md
30	17.81	md
	19.76	md
35	20.16	d
	20.68	d
40	22.52	md
	23.35	mf
	24.05	md
45	24.52	md
	25.10	d
50	26.81	d

^a (± 0.4)

55

60

65

ES 2 364 918 A1

TABLA 2

	$2\theta^a$	Intensidad Relativa
5		
	7.53	d
10	7.97	mf
	8.31	m
15	8.86	md
	11.15	md
	11.62	md
20	13.29	md
	15.04	md
25	15.20	md
	16.63	md
	17.75	md
30	19.74	md
	20.12	md
35	20.63	md
	22.46	md
40	23.32	md
	23.99	md
	24.52	md
45	25.02	md
	26.73	md

^a (± 0.4)

50

55

60

65

ES 2 364 918 A1

TABLA 3

	$2\theta^a$	Intensidad Relativa
5	7.54	d
10	7.98	mf
	8.31	m
15	8.88	d
	11.21	md
	11.63	md
20	13.31	md
	15.07	md
25	15.22	md
	15.97	md
	16.65	md
30	17.77	md
	19.76	md
35	20.15	md
	20.66	md
	22.50	md
40	23.36	d
	24.02	md
45	24.58	md
	25.05	md
50	26.77	md

^a (± 0.4)

55

60

65

ES 2 364 918 A1

TABLA 4

$2\theta^a$	Intensidad Relativa
7.47	m
7,90	mf
8,24	m
8,80	d
11,26	d
13,20	md
14,98	d
17,70	md
19,60	md
19,98	md
20,51	md
23,21	d
24,90	md
26,56	d

^a (± 0.4)

Estos difractogramas de Rayos X se obtuvieron con un difractómetro Panalytical X'Pert Pro equipado con una rendija de divergencia fija utilizando la radiación K_α del cobre. La intensidad relativa de las líneas se calcula como el porcentaje respecto del pico más intenso, y se considera muy fuerte (mf)= 80-100, fuerte (f)=60-80, media (m)= 40-60, débil (d)=20-40, y muy débil (md)= 0-20.

Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción listados para estas muestras como líneas sencillas o únicas, pueden estar formados por múltiples solapamientos o superposición de reflexiones que, en ciertas condiciones, tales como diferencias en la composición química, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Generalmente, los cambios en la composición química pueden originar 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. Estas modificaciones, que incluyen también cambios en intensidades relativas pueden deberse también a diferencias en el tipo y cantidad de cationes de compensación, composición de red, tamaño de cristal y forma de los mismos, orientación preferente o al tipo de tratamientos térmicos o hidrotérmicos sufridos.

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso denominado ITQ-47, isoestructural con el mineral Boggsita, que puede poseer una composición química:



donde:

- X es un elemento trivalente seleccionado entre Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de estos;
- Y es un elemento tetravalente seleccionado entre Ti, Sn, Zr, V o mezclas de ellos, preferentemente entre Ti, Sn, Zr, o mezclas de los mismos;

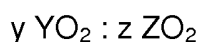
ES 2 364 918 A1

- Z es un elemento tetravalente seleccionado entre Si, Ge o mezclas de ellos, preferentemente Si;
- el valor de $(y+z)/x$ está comprendido entre 9 e infinito, preferentemente entre 20 e infinito;
- 5 - el valor de z/y está comprendido entre 10 e infinito, preferentemente entre 15 e infinito.

De los valores dados se deduce claramente que el material cristalino ITQ-47 se puede sintetizar en ausencia de elementos trivalentes añadidos. El difractograma de Rayos X de la zeolita en su forma calcinada y lavada presenta los picos de difracción que se listan en la Tabla 3.

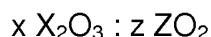
Según una realización particular de la presente invención, el valor de x puede ser igual a cero por lo que puede poseer una composición química:

15



Según otra realización particular, el valor de y es igual a cero por lo que puede poseer una composición química:

20



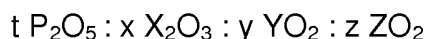
donde:

25

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito, y más preferentemente entre 20 e infinito.

Según una realización preferente, el material de la presente invención, ITQ-47, posee una composición química:

30



35 donde:

- X es un elemento trivalente seleccionado entre Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de estos;
- Y es un elemento tetravalente seleccionado entre Ti, Sn, Zr, V o mezclas de ellos, preferentemente entre Ti, Sn, Zr, o mezclas de los mismos;
- Z es un elemento tetravalente seleccionado entre Si, Ge o mezclas de ellos, preferentemente Si;
- el valor de $(y+z)/x$ está comprendido entre 9 e infinito, preferentemente entre 20 e infinito;
- 45 - el valor de z/y está comprendido entre 10 e infinito, preferentemente entre 15 e infinito.
- el valor de $t/(x+y+z)$ puede estar comprendido entre 1 y 0.

50

De los valores dados se deduce claramente que el material cristalino ITQ-47 se puede sintetizar en ausencia de elementos trivalentes añadidos, "t" puede estar comprendido entre n y 0 dependiendo de la naturaleza del agente director de estructura. El difractograma de Rayos X de la zeolita en su forma calcinada presenta los picos de difracción que se listan en la Tabla 2.

55

Según una realización particular, x puede ser 0 y el material ITQ-47 puede poseer una composición química:

60



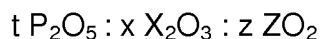
donde:

65

- $t/(y+z)$ puede estar comprendido entre 1 y 0.

ES 2 364 918 A1

Según otra realización particular, y puede ser 0 y el material ITQ-47 puede poseer una composición química:

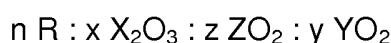


5 donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito, preferentemente entre 20 e infinito.
- $t/(x+z)$ puede estar comprendido entre 1 y 0.

10 El material cristalino calcinado ITQ-47 puede ser sometido a uno o varios procesos de extracción química o lavado en medio acuoso, alcohólico, orgánico o mezcla de ellos para eliminar los residuos inorgánicos P_2O_5 provenientes de la eliminación del agente director de estructura. Este tratamiento de extracción o lavado puede ser realizado en medio ácido, neutro o alcalino.

Según otra realización preferente, el material de la presente invención, ITQ-47, posee una composición química:



20 donde:

- X es un elemento trivalente seleccionado entre Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de estos;
- Y es un elemento tetravalente seleccionado entre Ti, Sn, Zr, V o mezclas de ellos, preferentemente entre Ti, Sn, Zr, o mezclas de los mismos;
- Z es un elemento tetravalente seleccionado entre Si, Ge o mezclas de ellos, preferentemente Si;
- el valor de $(y+z)/x$ está comprendido entre 9 e infinito, preferentemente entre 20 e infinito;
- el valor de z/y está comprendido entre 10 e infinito, preferentemente entre 15 e infinito.
- R es un agente director de estructura, preferentemente dicho R contiene P, más preferentemente R contiene enlaces P-N, y más preferentemente está seleccionado entre ter-Butil-imino-tris(di-metil-amino)-fosforano y su derivado protonado;
- el valor de $n/(x+y+z)$ está comprendido entre 1 y 0,001.

40 De los valores dados se deduce claramente que el material cristalino ITQ-47 se puede sintetizar en ausencia de elementos trivalentes añadidos. La relación n/z puede estar comprendida entre 1 y 0.001 en el material ITQ-47 según se sintetiza. El difractograma de Rayos X de la zeolita en su forma sintetizada presenta los picos de difracción que se listan en la Tabla 1.

Según una realización particular, x puede ser 0 y el material ITQ-47 puede poseer una composición química:



50 donde:

- el valor de $n/(y+z)$ está comprendido entre 1 y 0,001.

55 Según otra realización particular, y puede ser 0 y el material ITQ-47 puede poseer una composición química



60 donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito, preferentemente entre 20 e infinito.
- el valor de $n/(x+z)$ está comprendido entre 1 y 0,001.

65

ES 2 364 918 A1

El material cristalino ITQ-47 calcinado y/o calcinado y lavado pueden ser sometidos a uno o varios procesos post-síntesis de incorporación o intercambio de elementos trivalentes empleando disoluciones que contengan elementos trivalentes X que pueden estar seleccionados entre Al, Ga, B, Cr, Fe, In y mezclas de los mismos en medio acuoso, alcohólico, orgánico o mezcla de ellos. En este proceso se pueden eliminar los residuos inorgánicos P_2O_5 provenientes de la eliminación del agente director de estructura y/o incorporar los elementos trivalentes de las disoluciones. Este tratamiento de incorporación de metales trivalentes y/o lavado puede ser realizado en medio ácido, neutro o alcalino. El material cristalino con metales trivalentes incorporados mediante tratamientos post-síntesis tiene una composición molar en su estado anhidro que viene dado por la ecuación:



en la que X es un elemento trivalente tal como Al, B, Fe, In, Ga, Cr o mezclas de estos, Y es un elemento tetravalente tal como Ti, Sn, Zr, V o mezclas de ellos, y Z corresponde a un elemento seleccionado entre Si o Ge, o mezclas de ellos. El valor de $(y+z)/x$ es al menos 9, y puede estar comprendido entre 20 e ∞ y el valor z/y es de al menos 10. De los valores dados se deduce claramente que el material cristalino ITQ-47 se puede sintetizar en ausencia de elementos trivalentes añadidos. El difractograma de Rayos X de la zeolita tras el tratamiento post-síntesis para incorporar elementos trivalentes en su estructura presenta los picos de difracción que se listan en la Tabla 4.

La estructura de la zeolita ITQ-47 puede describirse por su celda unidad, que es la unidad estructural más pequeña que contiene todos los elementos estructurales de este material. Según una realización particular, el material ITQ-47 puede poseer átomos en coordinación tetraédrica unidos a través de átomos de oxígeno puente que conectan átomos en coordinación tetraédrica contiguos, conteniendo 96 átomos en coordinación tetraédrica en su celda unidad, denominados T1, T3, T4 hasta T96, distintos de oxígeno, que están localizados en las posiciones cristalográficas con coordenadas atómicas cartesianas a , b y c que se muestran en la Tabla 5.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 364 918 A1

TABLA 5

Coordenadas atómicas	a (Å)	b (Å)	c (Å)
T1	3.75	4.50	8.48
T2	13.78	16.31	2.16
T3	16.30	7.30	8.49
T4	6.27	19.11	2.16
T5	3.75	19.11	4.17
T6	13.78	7.30	10.49
T7	16.30	16.31	4.17
T8	6.27	4.50	10.49
T9	16.30	19.11	4.17
T10	6.27	7.30	10.49
T11	3.75	16.31	4.17
T12	13.78	4.50	10.49
T13	16.30	4.50	8.49
T14	6.27	16.31	2.16
T15	3.75	7.30	8.49
T16	13.78	19.11	2.16
T17	1.48	4.52	10.50
T18	11.51	16.32	4.17
T19	18.57	7.29	10.50
T20	8.54	19.09	4.17
T21	1.48	19.09	2.15
T22	11.51	7.29	8.48
T23	18.57	16.32	2.15
T24	8.54	4.52	8.48
T25	18.57	19.09	2.15
T26	8.54	7.29	8.48
T27	1.48	16.32	2.15
T28	11.51	4.52	8.48
T29	18.57	4.52	10.50
T30	8.54	16.32	4.17
T31	1.48	7.29	10.50
T32	11.51	19.09	4.17
T33	3.80	0.58	4.26

ES 2 364 918 A1

	T34	13.83	12.39	10.58
5	T35	16.25	11.22	4.26
	T36	6.23	23.03	10.58
	T37	3.80	23.03	8.40
10	T38	13.83	11.22	2.07
	T39	16.25	12.39	8.40
15	T40	6.23	0.58	2.07
	T41	16.25	23.03	8.40
	T42	6.23	11.22	2.07
20	T43	3.80	12.39	8.40
	T44	13.83	0.58	2.07
25	T45	16.25	0.58	4.26
	T46	6.23	12.39	10.58
	T47	3.80	11.22	4.26
30	T48	13.83	23.03	10.58
	T49	1.63	0.60	2.00
35	T50	11.66	12.40	8.32
	T51	18.42	11.21	2.00
40	T52	8.39	23.01	8.32
	T53	1.63	23.01	10.66
	T54	11.66	11.20	4.33
45	T55	18.42	12.40	10.66
	T56	8.39	0.60	4.33
50	T57	18.42	23.01	10.66
	T58	8.39	11.21	4.33
	T59	1.63	12.40	10.66
55	T60	11.66	0.60	4.33
	T61	18.42	0.60	2.00
60	T62	8.39	12.40	8.32
	T63	1.63	11.21	2.00
65	T64	11.66	23.01	8.32

ES 2 364 918 A1

	T65	4.54	2.01	6.90
5	T66	14.57	13.81	0.57
	T67	15.51	9.80	6.90
10	T68	5.49	21.60	0.57
	T69	4.54	21.60	5.76
	T70	14.57	9.80	12.08
15	T71	15.51	13.81	5.76
	T72	5.49	2.01	12.08
20	T73	15.51	21.60	5.76
	T74	5.49	9.80	12.08
	T75	4.54	13.81	5.76
25	T76	14.57	2.01	12.08
	T77	15.51	2.01	6.90
30	T78	5.49	13.81	0.57
	T79	4.54	9.80	6.90
	T80	14.57	21.60	0.57
35	T81	2.39	2.03	12.05
	T82	12.41	13.84	5.73
40	T83	17.67	9.77	12.05
	T84	7.64	21.58	5.73
	T85	2.39	21.58	0.60
45	T86	12.41	9.77	6.93
	T87	17.67	13.84	0.60
50	T88	7.64	2.03	6.93
	T89	17.67	21.58	0.60
55	T90	7.64	9.77	6.93
	T91	2.39	13.84	0.60
	T92	12.41	2.03	6.93
60	T93	17.67	2.03	12.05
	T94	7.64	13.84	5.73
65	T95	2.39	9.77	12.05

ES 2 364 918 A1

T96	12.41	21.58	5.73
-----	-------	-------	------

5 Cada uno de los átomos T de la Tabla 5 se encuentra rodeado por cuatro átomos de oxígeno como primeros vecinos y otros cuatro átomos T como segundos vecinos, de tal forma que los átomos T quedan conectados dos a dos a través de oxígenos puente formando enlaces T-O-T. La presencia de cationes o dependiendo de la naturaleza de los átomos T pueden modificar los valores presentados en la Tabla 5, por lo que cada coordenada cristalográfica puede modificarse hasta 0.5 Å del valor dado en la Tabla 5.

10 La estructura del material denominado ITQ-47 presenta una red microporosa constituida por canales con aperturas formadas por 10 y 12 tetraedros TO_4 que se cruzan entre sí.

15 El componente orgánico presente en el material ITQ-47 según se sintetiza se puede eliminar, por ejemplo por extracción y/o por tratamiento térmico calentando a temperatura por encima de 200°C durante un periodo de tiempo que puede estar comprendido entre 2 minutos y 25 horas.

20 Los cationes de compensación en el material en su forma sin calcinar, o después de un tratamiento térmico, pueden intercambiarse, en el caso de estar presentes, por otros cationes tales como iones metálicos, H^+ y precursores de H^+ como por ejemplo NH_4^+ . Entre los cationes que pueden introducirse por intercambio iónico se prefieren aquellos que pueden tener un papel positivo en la actividad del material como catalizador, y más específicamente se prefieren cationes tales como H^+ , cationes de tierras raras, y metales del grupo VIII, así como del grupo IIA, IIIA, IVA, Va, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB de la tabla periódica de los elementos.

25 Asimismo, es posible introducir cationes en la red de la zeolita ITQ-47 mediante tratamientos post-síntesis. Estos tratamientos consisten en suspender la muestra de ITQ-47 calcinada o calcinada y lavada en una disolución acuosa, alcohólica, orgánica o mezclas de ambos que contiene el elemento trivalente que se desea incorporar a temperatura entre 0 y 200°C durante periodos comprendidos entre 1 hora y 15 días.

30 Con el fin de preparar catalizadores, el material cristalino de la presente invención puede combinarse íntimamente con componentes hidrogenantes-deshidrogenantes como platino, paladio, níquel, renio, cobalto, tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, manganeso, hierro y combinaciones de los mismos. La introducción de estos elementos se puede llevar a cabo en la etapa de cristalización, por intercambio (sí ha lugar), y/o por impregnación o por mezcla física. Estos elementos 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.

Además, la presente invención se refiere al procedimiento de obtención del material ITQ-47 descrito anteriormente.

40 Según la presente invención, el procedimiento de preparación del material ITQ-47 puede comprender al menos un primer paso de preparación de una mezcla que contiene H_2O , un óxido u otra fuente del material tetravalente Z y un agente director de estructura (R), una fuente del elemento trivalente X, un óxido u otra fuente del material tetravalente Y, donde la mezcla de síntesis tiene una composición molar de óxidos en los siguientes rangos:

45 $(YO_2+ZO_2)/X_2O_3$ mayor de 2, preferentemente mayor de 5.

$H_2O/(YO_2+ZO_2)$ 1-50, preferentemente 2-30.

$R/(YO_2 + ZO_2)$ 0.05-3.0, preferentemente entre 0.05-1.

50 $OH^-(YO_2 + ZO_2)$ 0.05-3.0, preferentemente entre 0.05-1.

ZO_2/YO_2 mayor de 5, preferentemente entre 8-25.

55 SiO_2/GeO_2 mayor de 2, preferentemente mayor de 5.

Un segundo paso en el que se puede mantener la mezcla a una temperatura entre 80 y 200°C hasta que se formen los cristales del material y un paso posterior de recuperación del material cristalino.

60 Según una realización preferente de la presente invención, Z es Si.

65 Según otra realización preferente, el agente director de estructura R puede ser un compuesto que contiene P, preferentemente R contiene enlaces P-N, y más preferentemente está seleccionado entre ter-Butil-imino-tris(di-metil-amino)-fosforano y su derivado catiónico protonado.

El método de preparación de este material se puede llevar a cabo en medio básico y ausencia de iones fluoruro añadidos.

ES 2 364 918 A1

Este material se puede preparar según una realización particular, a partir de una mezcla de reacción que contiene H₂O, opcionalmente un óxido o una fuente del elemento trivalente X, como por ejemplo Al y/o B, un óxido o una fuente del elemento o elementos tetravalentes Y, como por ejemplo Si, una fuente de Ge, como por ejemplo GeO₂ y un agente orgánico director de estructura (R) generalmente un catión orgánico, que puede contener átomos distintos de C, H y N en su composición. Pueden utilizarse como agentes directores de estructura compuestos del tipo base de fosfaceno caracterizados por la presencia de enlaces P-N en su estructura, y más preferentemente es el compuesto ter-Butil-imino-tris(di-metil-amino)-fosforano o su derivado catiónico protonado.

La composición de la mezcla de reacción tiene la siguiente composición en términos de relaciones molares de óxidos:

<u>Reactivos</u>	<u>Útil</u>	<u>Preferido</u>
(YO ₂ +ZO ₂)/X ₂ O ₃	mayor de 2	mayor de 5
H ₂ O/(YO ₂ +ZO ₂)	1-50	2-30
R/(YO ₂ + ZO ₂)	0.05-3.0	0.05-1.0
OH ⁻ /(YO ₂ + ZO ₂)	0.05-3.0	0.05-1.0
ZO ₂ /YO ₂	mayor de 5	8-25
SiO ₂ /GeO ₂	mayor de 2	mayor de 5

La cristalización del material se puede llevar a cabo en agitación, en autoclaves a temperatura comprendida entre 80 y 200°C, a tiempos suficientes para conseguir la cristalización, por ejemplo entre 12 horas y 30 días.

Al finalizar la etapa de cristalización, se separan los cristales del material de las aguas madres, y se recuperan. Debe tenerse en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de distintas fuentes, y dependiendo de estos pueden variar tiempos y condiciones de cristalización. Con el fin de facilitar la síntesis, se pueden añadir cristales de del mismo material o de este material calcinado como semillas, en cantidades de hasta 15% en peso respecto del total de óxidos, a la mezcla de síntesis. Estas pueden ser adicionadas previamente o durante la cristalización.

Según una realización particular, el procedimiento de preparación del material ITQ-47 puede comprender un paso de calcinación del material cristalino obtenido, calcinación que se puede llevar a cabo a vacío, en aire, nitrógeno, hidrógeno, argón, helio o cualquier otro gas y a una temperatura superior a 200°C e inferior a 1200°C, preferentemente entre 200 y 1000°C durante un tiempo que puede ser entre 2 minutos y 25 horas. El material ITQ-47 tras la calcinación, posee un sistema de poros libre de materia orgánica, cuyo difractograma de Rayos X presenta los picos que se listan en la Tabla 2. Durante esta calcinación pueden quedar en el interior de los canales o sobre la superficie del material residuos inorgánicos provenientes del agente director de estructura. Estos residuos pueden ser eliminados mediante un tratamiento posterior de lavado con agua, cualquier alcohol con menos de seis carbonos o mezclas de ellos, así como por disoluciones acuosas o alcohólicas de sales inorgánicas.

Según una realización particular, dicho proceso o procesos de lavado puede comprender al menos la siguiente etapa:

a) suspensión del material en una disolución de un compuesto seleccionado entre un ácido, una base, una sal amónica, una sal sódica, de cualquier metal alcalino, cualquier metal alcalino-terreo o mezclas de ellos. De manera preferente dicha disolución es una disolución acuosa, alcohólica, orgánica o mezcla de ambas.

El proceso de lavado se lleva a cabo a una temperatura preferentemente comprendida entre 0°C y 200°C. El diagrama de difracción del material resultante presenta los picos de difracción que se listan en la Tabla 3.

Además, el material ITQ-47 calcinado o el material ITQ-47 calcinado y lavado puede ser sometido a uno o más tratamientos post-síntesis. Dichos tratamientos puede consistir de manera preferente en tratar la ITQ-47 con disoluciones acuosas, alcohólicas, orgánicas o mezclas de ellas que contenga elementos trivalentes X, seleccionados preferentemente entre Al, Ga, B, Cr, Fe In, y mezclas de ellos con el fin de incorporarlos a la red zeolítica. Este tratamiento post-síntesis se puede realizar a pHs alcalinos, ácidos o neutros a temperaturas comprendidas preferentemente entre 0 y 200°C durante un tiempo preferido entre 1 hora a 15 días. El material resultante presenta los picos de difracción que se muestran en la Tabla 4 y contiene elementos provenientes de la disolución de tratamiento incorporados a la red.

ES 2 364 918 A1

Posteriormente se puede recuperar del sólido lavado mediante filtración, centrifugación o cualquier técnica de separación de sólidos de líquidos y puede ser posteriormente activado mediante calcinación a temperaturas superiores a 200°C.

5 La presente invención se refiere, además, al uso del material ITQ-47 obtenido según el procedimiento descrito anteriormente, como componente de catalizadores de craqueo catalítico de hidrocarburos, hidro-craqueo catalítico de hidrocarburos, procesos de alquilación de aromáticos con alcoholes u olefinas y en procesos de esterificación, acilación, reacción de anilina con formaldehído en su forma ácida y/o intercambiado con cationes adecuados así como para convertir alimentaciones formadas por compuestos orgánicos a productos de mayor valor añadido. El material
10 producido ITQ-47 puede ser pastillado de acuerdo con técnicas conocidas.

Breve descripción de la figura

15 Fig. 1.- Muestra el ajuste entre el diagrama experimental y el simulado del material del ejemplo 10.

Ejemplos

20 Ejemplo 1

Preparación de tert-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano

13.8 g de PCl_5 se disuelven en 100 ml de CH_2Cl_2 anhidro bajo atmósfera de nitrógeno. A esta disolución se le
25 adiciona lentamente una mezcla compuesta por 11.7 g de una disolución 2M en tetrahidrofurano de dimetilamina a -50°C y de 26.3 g de trietilamina. La mezcla se agita vigorosamente a baja temperatura durante 1 hora y se deja finalizar la reacción a temperatura ambiente durante 12 horas.

30 Sobre esta mezcla se adicionan 33.0 g de tertbutilamina a -50°C. La mezcla resultante se filtra y se elimina el disolvente del filtrado a vacío.

El producto sólido resultante se disuelve en agua y se precipita en forma de sal de tetrafluoroborato al adicionar un exceso de tetrafluoroborato sódico. Los cristales resultantes se recuperan mediante filtración, siendo recristalizados en acetato de etilo.

35 Los cristales obtenidos son transformados en el tert-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano deseado mediante tratamiento con potasa metanólica, separando el residuo sólido no deseado del sobrenadante. La disolución resultante se lleva a sequedad mediante evacuación a alto vacío, y el sólido se trata con 0.5 g de óxido de bario, destilándose el tert-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano a alto vacío.

40 Ejemplo 2

Preparación de la zeolita ITQ-47

45 A 7.068 g (0.030 mol) de tert-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano preparados según se describe en el ejemplo 1, se le añaden 9.135 g (0.508 mol) de H_2O , manteniendo la mezcla bajo agitación durante quince minutos. A esta mezcla se le añade 13.048 g (0.063 mol) de tetraetilortosilicato, 1.312 g (0.0125 mol) de GeO_2 y 0.177 g (0.0028 mol) de H_3BO_3 . La mezcla se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente hasta la total evaporación del etanol formado
50 durante la hidrólisis del tetraetilortosilicato. Posteriormente se añaden 6.919 g (0.384 mol) de H_2O hasta alcanzar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}+\text{Ge}$ de 10.

El gel obtenido es trasvasado a autoclaves de acero recubiertos de teflón y se introducen en una estufa a 150°C durante 26 días.

55 Transcurrido el tiempo de síntesis, el sólido obtenido es lavado con 100 ml de una disolución acuosa de tert-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano de pH = 11.5. Posteriormente es lavado con 2000 ml de agua destilada y secado a 100°C durante 10 horas.

60 El sólido resultante presenta un diagrama de difracción de Rayos X que contiene todos los picos que se indican en la Tabla 6.

65

ES 2 364 918 A1

TABLA 6

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

2θ	Intensidad Relativa
7.540	20
7.991	100
8.327	75
8.870	21
11.225	25
11.643	25
11.938	17
13.316	5
15.060	17
15.252	28
15.984	10
17.805	5
19.775	18
20.161	37
20.682	38
22.513	6
23.355	95
24.059	10
24.522	8
25.103	34
26.797	25

ES 2 364 918 A1

Ejemplo 3

Preparación de la zeolita ITQ-47 en su forma calcinada

5 Un sólido preparado tal y como se describe en el ejemplo 2 se introduce en un horno de mufla y se calcina en aire a 700°C durante 5 horas, para descomponer la materia orgánica retenida en su interior.

El sólido resultante presenta un diagrama de difracción de Rayos X que contiene todos los picos que se indican en la Tabla 7.

TABLA 7

2θ	Intensidad Relativa
7.526	35
7.978	100
8.320	46
8.880	19
11.224	2
11.633	2
11.929	1
13.306	6
15.072	8
15.233	3
16.688	2
17.797	2
19.770	3
20.129	7
20.643	8
22.503	2
23.376	17
24.016	2
24.612	1
25.063	6
26.729	10

ES 2 364 918 A1

Ejemplo 4

Lavado de una zeolita ITQ-47 calcinada

5 0.25 g del sólido preparados tal y como se describe en el ejemplo 3 se tratan con 16 ml de una disolución de acetato amónico 3M a 75°C durante 1 hora, y 3 horas a 90°C. El sólido se recupera por filtración y se lava exhaustivamente con agua a ebullición. El sólido se seca a 100°C durante 10 horas.

10 El sólido resultante presenta un diagrama de difracción de Rayos X que contiene todos los picos que se indican en la Tabla 8.

TABLA 8

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

$2\theta^a$	Intensidad Relativa
7.535	28
7.977	100
8.314	47
8.875	20
11.217	4
11.637	3
13.314	6
15.066	10
15.231	4
15.963	2
16.621	2
17.776	2
19.763	4
20.146	8
20.665	9
22.498	3
23.357	24
24.015	3
24.591	2
25.052	11
26.771	13

ES 2 364 918 A1

Ejemplo 5

Tratamiento post-síntesis de una zeolita ITQ-47 calcinada para obtener Al-ITQ-47

5 0.42 g del sólido preparados tal y como se describe en el ejemplo 3 se añaden a 30 ml de una disolución de nitrato de aluminio 8%. La mezcla se trasvasa a autoclaves de acero recubiertos de teflón y se introducen en una estufa a 140°C durante 3 días. Posteriormente es lavado con 2000 ml de agua destilada y secado a 100°C durante 10 horas.

10 El sólido resultante presenta un diagrama de difracción de Rayos X que contiene todos los picos que se indican en la Tabla 9.

TABLA 9

2θ ^a	Intensidad Relativa
7.466	31
7.902	100
8.242	48
8.803	29
11.262	27
13.198	7
14.981	28
17.727	12
19.604	15
19.978	16
20.511	12
23.208	37
24.904	14
26.561	24

Ejemplo 6

50 *Tratamiento post-síntesis de una zeolita ITQ-47 calcinada para obtener ITQ-47 sin elementos trivalentes en su composición*

55 0.42 g del sólido preparados tal y como se describe en el ejemplo 3 se añaden a 30 ml de una disolución de nitrato ácido nítrico 2N. La mezcla se trasvasa a autoclaves de acero recubiertos de teflón y se introducen en una estufa a 140°C durante 3 días. Posteriormente es lavado con 2000 ml de agua destilada y secado a 100°C durante 10 horas.

El sólido resultante presenta un diagrama de difracción de Rayos X característico de la zeolita ITQ-47.

60

Ejemplo 7

Preparación de la zeolita ITQ-47

65 A 2.554 g (0.011 mol) de tert-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano preparados según se describe en el ejemplo 1, se le añaden 4.281 g (0.238 mol) de H₂O, manteniendo la mezcla bajo agitación durante quince minutos. A esta mezcla se le añade 6.378 g (0.031 mol) de tetraetilortosilicato, 0.316 g (0.003 mol) de GeO₂ y 0.079 g (0.0013 mol)

ES 2 364 918 A1

de H_3BO_3 . La mezcla se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente hasta la total evaporación del etanol formado durante la hidrólisis del tetraetilortosilicato. Posteriormente se añaden 2.792 g (0.155 mol) de H_2O hasta alcanzar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}+\text{Ge}$ de 10.

5 El gel obtenido es trasvasado a autoclaves de acero recubiertos de teflón y se introducen en una estufa a 150°C durante 26 días.

Transcurrido el tiempo de síntesis, el sólido obtenido es lavado con 100 ml de una disolución acuosa de tert-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano de $\text{pH} = 11.5$. Posteriormente es lavado con 2000 ml de agua destilada y
10 secado a 100°C durante 10 horas.

El sólido resultante presenta un diagrama de difracción de Rayos X característico de la zeolita ITQ-47.

15 Ejemplo 8

Preparación de la zeolita ITQ-47

A 2.578 g (0.011 mol) de tert-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano preparados según se describe en el ejemplo
20 1, se le añaden 3.971 g (0.221 mol) de H_2O , manteniendo la mezcla bajo agitación durante quince minutos. A esta mezcla se le añade 5.217 g (0.025 mol) de tetraetilortosilicato. La mezcla se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente hasta la total evaporación del etanol formado durante la hidrólisis del tetraetilortosilicato. Posteriormente se añaden 1.068 g (0.059 mol) de H_2O hasta alcanzar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ de 10.

25 El gel obtenido es trasvasado a autoclaves de acero recubiertos de teflón y se introducen en una estufa a 150°C durante 26 días.

Transcurrido el tiempo de síntesis, el sólido obtenido es lavado con 100 ml de una disolución acuosa de tert-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano de $\text{pH} = 11.5$. Posteriormente es lavado con 2000 ml de agua destilada y
30 secado a 100°C durante 10 horas.

El sólido resultante presenta un diagrama de difracción de Rayos X que presenta líneas de difracción características de la zeolita ITQ-47.

35 Ejemplo 9

Preparación de la zeolita ITQ-47

A 2.373 g (0.010 mol) de tert-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano preparados según se describe en el ejemplo
40 1, se le añaden 3.823 g (0.212 mol) de H_2O , manteniendo la mezcla bajo agitación durante quince minutos. A esta mezcla se le añade 4.897 g (0.0235 mol) de tetraetilortosilicato, 0.167 g (0.0016 mol) de GeO_2 y 0.061 g (0.001 mol) de H_3BO_3 . La mezcla se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente hasta la total evaporación del etanol formado durante la hidrólisis del tetraetilortosilicato. Posteriormente se añaden 0.070 mg de siembra de zeolita ITQ-47 dispersa
45 en 1.516 g (0.084 mol) de H_2O hasta alcanzar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}+\text{Ge}$ de 10.

El gel obtenido es trasvasado a autoclaves de acero recubiertos de teflón y se introducen en una estufa a 150°C durante 26 días.

50 Transcurrido el tiempo de síntesis, el sólido obtenido es lavado con 100 ml de una disolución acuosa de tert-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano de $\text{pH} = 11.5$. Posteriormente es lavado con 2000 ml de agua destilada y secado a 100°C durante 10 horas.

El sólido resultante presenta un diagrama de difracción de Rayos X característico de la zeolita ITQ-47.

55

Ejemplo 10

Refinamiento de la estructura de ITQ-47 según el método de Rietveld

60

La estructura de la zeolita ITQ-47 puede ser satisfactoriamente refinada empleando el método de Rietveld aplicado a un diagrama de difracción de Rayos X obtenido de una muestra preparada según se describe en el ejemplo 3. El ajuste entre el diagrama experimental y el simulado se muestra en la Figura 1. El grupo espacial, los parámetros del refinamiento y las posiciones atómicas de la zeolita ITQ-47 se muestran en la Tabla 5.

65

ES 2 364 918 A1

TABLA 5

Grupo espacial:

I m m a

Parámetros de celda unidad:

a=20.0534(10) angstroms

b=23.6102(14) angstroms

c=12.6528(9) angstroms

alpha=beta=gamma=90°

Posiciones atómicas:

Si1 0.1872(4) 0.1906(3) 0.6708(5)

Si2 0.0740(3) 0.1914(3) 0.8298(5)

Si3 0.1895(4) 0.0246(3) 0.3364(5)

Si4 0.0815(4) 0.0254(3) 0.1578(5)

Si5 0.2263(3) 0.0850(2) 0.5451(5)

Si6 0.1191(3) 0.0862(2) 0.9525(5)

O1 0.1948(19) 0.1459(8) 0.5782(13)

O2 0.1204(11) 0.1711(11) 0.7321(19)

O3 0.188(3) 0.2500 0.6121(15)

O4 0.2500 0.1822(19) 0.7500

O5 0.0943(17) 0.1505(7) 0.9248(13)

O6 0.0000 0.1682(13) 0.806(3)

O7 0.091(2) 0.25000 0.8879(19)

O8 0.198(2) 0.0734(8) 0.4270(15)

O9 0.1883(14) 0.9599(6) 0.382(2)

O10 0.1240(11) 0.0165(13) 0.2639(16)

O11 0.25000 0.0422(13) 0.25000

O12 0.0938(16) 0.0759(7) 0.0718(12)

O13 0.0822(14) 0.9594(6) 0.122(3)

O14 0.00000 0.0360(17) 0.170(4)

O15 0.3035(4) 0.1032(8) 0.538(2)

ES 2 364 918 A1

REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita, **caracterizado** porque posee una composición química:



donde:

- X es un elemento trivalente seleccionado entre Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de estos;
 - Y es un elemento tetravalente seleccionado entre Ti, Sn, Zr, V o mezclas de ellos;
 - Z es un elemento tetravalente seleccionado entre Si, Ge o mezclas de ellos;
 - el valor de $(y+z)/x$ está comprendido entre 9 e infinito;
 - el valor de z/y está comprendido entre 10 e infinito;
- y porque tiene un patrón de rayos X representado en la tabla 3.

2. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según la reivindicación 1, **caracterizado** porque

- Y está seleccionado entre Ti, Sn, Zr, o mezclas de los mismos;
- el valor de $(y+z)/x$ está comprendido entre 20 e infinito;
- el valor de z/y está comprendido entre 15 e infinito;

3. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque Z es Si.

4. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque x es igual a cero y posee una composición química:



5. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque y es igual a cero y posee una composición química:



donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito.

6. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el valor de z/x está comprendido entre 20 e infinito.

7. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque posee una composición química:



donde:

- el valor de $t/(x+y+z)$ puede estar comprendido entre 1 y 0.
- y porque tiene un patrón de rayos X representado en la tabla 2.

ES 2 364 918 A1

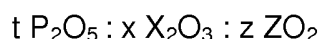
8. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según la reivindicación 7, **caracterizado** porque posee una composición química:



donde:

10 - $t/(y+z)$ puede estar comprendido entre 1 y 0.

15 9. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según una de las reivindicaciones 6 y 7, **caracterizado** porque posee una composición química:



20 donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito;

25 - $t/(x+z)$ puede estar comprendido entre 1 y 0.

30 10. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el valor de z/x está comprendido entre 20 e infinito.

35 11. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque posee una composición química:



donde:

40 - R es un agente director de estructura;

- el valor de $n/(x+y+z)$ está comprendido entre 1 y 0,001.

45 y porque tiene un patrón de rayos X representado en la tabla 1.

12. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el agente director de estructura R contiene P.

50 13. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según la reivindicación 12, **caracterizado** porque R contiene enlaces P-N.

55 14. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según la reivindicación 13, **caracterizado** porque R está seleccionado entre ter- Butil-imino-tris(di-metil-amino)-fosforano y su derivado protonado.

15. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado** por la siguiente composición química:



donde:

65 - el valor de $n/(y+z)$ está comprendido entre 1 y 0,001.

ES 2 364 918 A1

16. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado** por la siguiente composición química:



donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito;
- el valor de $n/(x+z)$ está comprendido entre 1 y 0,001.

17. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según la reivindicación 16, **caracterizado** porque el valor de z/x está comprendido entre 20 e infinito.

18. Un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque posee átomos en coordinación tetraédrica unidos a través de átomos de oxígeno puente que conectan átomos en coordinación tetraédrica contiguos, conteniendo 96 átomos en coordinación tetraédrica en su celda unidad, denominados T1, T3, T4 hasta T96, que están localizados en las posiciones cristalográficas con coordenadas atómicas cartesianas a , b y c que se muestran en la Tabla 5.

19. Un procedimiento de preparación del material descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque comprende al menos los siguientes pasos:

a) preparación de una mezcla que contiene H_2O , un óxido u otra fuente del material tetravalente Z y un agente director de estructura (R), una fuente del elemento trivalente X, un óxido u otra fuente del material tetravalente Y, donde la mezcla de síntesis tiene una composición molar de óxidos en los siguientes rangos:

$$(YO_2 + ZO_2) / X_2O_3 \quad \text{mayor de 2}$$

$$H_2O / (YO_2 + ZO_2) \quad 1-50$$

$$R / (YO_2 + ZO_2) \quad 0.05-3.0$$

$$OH^- / (YO_2 + ZO_2) \quad 0.05-3.0$$

$$ZO_2 / YO_2 \quad \text{mayor de 5}$$

$$SiO_2 / GeO_2 \quad \text{mayor de 2}$$

b) mantener la mezcla a una temperatura entre 80 y 200°C hasta que se formen los cristales del material;

c) recuperación del material cristalino.

20. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 19, **caracterizado** porque Z es Si.

21. Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 y 20, **caracterizado** porque el agente director de estructura R es un compuesto que contiene P.

22. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 21, **caracterizado** porque R contiene enlaces P-N.

23. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 22, **caracterizado** porque R está seleccionado entre ter-Butil-imino-tris(di-metil-amino)-fosforano y su derivado catiónico protonado.

24. Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, **caracterizado** porque comprende, además, la calcinación del material cristalino obtenido.

25. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 24, **caracterizado** porque la calcinación se lleva a cabo a una temperatura entre 200 y 1000°C.

26. Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 y 25, **caracterizado** porque comprende, además, al menos un proceso de lavado del material calcinado.

ES 2 364 918 A1

27. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 26, **caracterizado** porque dicho proceso o procesos de lavado comprende al menos la siguiente etapa:

5 a) suspensión del material en una disolución de un compuesto seleccionado entre un ácido, una base, una sal amónica, una sal sódica, de cualquier metal alcalino, cualquier metal alcalino-terreo o mezclas de ellos.

10 28. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 27, **caracterizado** porque dicha disolución está seleccionada entre una disolución acuosa, alcohólica, orgánica o mezcla de ellas.

29. Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 28, **caracterizado** porque dicho lavado se realiza a una temperatura entre 0 y 200°C.

15 30. Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 29, **caracterizado** porque comprende, además uno o varios procesos post-síntesis.

31. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 30, **caracterizado** porque dicho tratamiento post-síntesis comprende al menos:

20 a) suspender en una disolución que contiene al menos un elemento trivalente X seleccionado entre Al, Ga, B, Cr, Fe, In o mezclas de ellos;

b) recuperación del sólido mediante filtración, centrifugación o cualquier técnica de separación de sólidos de líquidos;

25 c) activación del material mediante calcinación a temperaturas superiores a 200°C.

32. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 31, **caracterizado** porque la disolución está seleccionada entre una disolución acuosa, alcohólica, orgánica o mezcla de ambas.

33. Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las la reivindicaciones 31 y 32, **caracterizado** porque el tratamiento post-síntesis se a cabo a una temperatura entre 0 y 200°C.

35 34. Uso de un material descrito según las reivindicaciones 1 a 18, y obtenido según el procedimiento de obtención descrito en las reivindicaciones 19 a 33, para convertir alimentaciones formadas por compuestos orgánicos a productos de mayor valor añadido.

40 36. Uso de un material descrito según las reivindicaciones 1 a 18, y obtenido según el procedimiento de obtención descrito en las reivindicaciones 19 a 33, en procesos de craqueo catalítico de hidrocarburos.

37. Uso de un material descrito según las reivindicaciones 1 a 18, y obtenido según el procedimiento de obtención descrito en las reivindicaciones 19 a 33, en procesos de alquilación de compuestos aromáticos con alcoholes u olefinas.

45

50

55

60

65

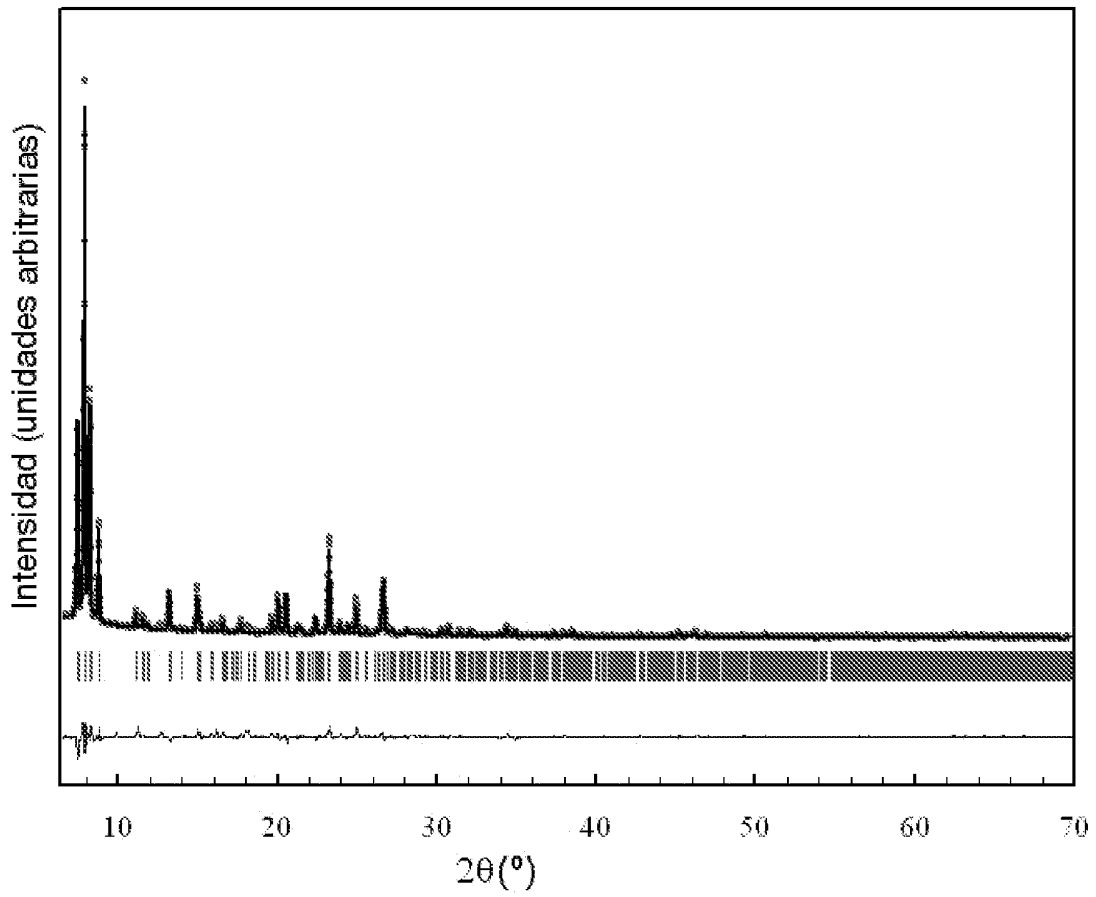


FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N.º solicitud: 201030324

② Fecha de presentación de la solicitud: 05.03.2010

③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl. : **C01B39/48** (2006.01)
C01B37/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 7402545 B2 (LACOMBE et al.) 22.07.2008, columna 1, líneas 60-67; columna 2, líneas 1-67; columna 3, líneas 1-54.	1-32
A	DONALD G. HOWARD et al. "Boggsite, a new high-silica zeolite from Goble, Columbia County, Oregon" American Mineralogist, 1990, Volumen 75, páginas 1200-1204; todo el documento.	1-32
A	US 4528172 A (RIECK et al.) 09.07.1985, columna 2, líneas 18-46.	1-32

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
22.03.2011

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.03.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-32	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-32	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 7402545 B2 (LACOMBE et al.)	22.07.2008
D02	DONALD G. HOWARD et al. American Mineralogist, 1990, Volumen 75, páginas 1200-1204.	
D03	US 4528172 A (RIECK et al.)	09.07.1985

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es una material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita y su procedimiento de obtención.

El documento D01 describe un catalizador que comprende una zeolita isoestructural con la el mineral Boggsita en su forma ácida que comprende sílice y un elemento seleccionado entre aluminio, hierro, galio y boro, estando la proporción entre ellos comprendida entre 4 y 50 (columna 1, líneas 60-67; columnas 1-67; columna 3, líneas 1-45).

En el documento D02 se estudian las propiedades físicas y químicas de la Boggsitas encontradas en el condado de Columbia (Oregon). Dichas Boggsitas presentan una composición en peso de SiO₂ (63.01%), Al₂O₃ (12.6%), Fe₂O₃ (0.11%), MgO (0.07%), CaO (5.89%), Na₂O₃ (1.23%), K₂O (0.10%) y H₂O (17%). Así mismo, posee átomos en coordinación tetraédrica unidos a través de átomos de oxígeno, conteniendo 96 átomos en coordinación tetraédrica en su celda unida (todo el documento).

En el documento D03 se describe un método de obtención de zeolitas que comprende el uso de un agente director de estructura que contiene fósforo (columna 2, líneas 18-46).

Ninguno de los documentos citados, ni cualquier combinación relevante de los mismos, divulga un material cristalino microporoso isoestructural con el mineral Boggsita que presente la composición química y el patrón de rayos X recogido en la presente invención y tampoco, un procedimiento de obtención del mismo que comprenda el uso del compuesto ter- Butilimino-tris(di-metil-amino)-fosforano como agente director de estructura.

En consecuencia, se considera que el objeto de la reivindicaciones 1-32 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.