



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 468**

51 Int. Cl.:
C01B 33/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00918065 .4**

96 Fecha de presentación : **16.03.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1214272**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.06.2002**

54 Título: **Óxidos inorgánicos con mesoporosidad, o meso- y microporosidad combinadas, y proceso para la preparación de los mismos.**

30 Prioridad: **07.09.1999 US 390276**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.03.2011

73 Titular/es: **Technische Universiteit Delft
Julianalaan 134
2628 BL Delft, NL
LUMMUS TECHNOLOGY Inc.**

72 Inventor/es: **Shan, Zhiping;
Maschmeyer, Thomas y
Jansen, Jacobus, Cornelis**

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

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

DESCRIPCIÓN

ÓXIDOS INORGÁNICOS CON MESOPOROSIDAD, O MESO- Y MICROPOROSIDAD COMBINADAS, Y PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS MISMOS

5 Esta solicitud es una continuación parcial de la Solicitud de Estados Unidos con N° de Serie 09/390.276, presentada el 7 de septiembre de 1999.

La invención se refiere a materiales de óxido inorgánico que tienen mesoporos, así como microporos o mesoporos, con una cantidad reducida de microporos, o microporos con una cantidad reducida de mesoporos, y a un proceso para la preparación de los mismos.

10 Las zeolitas y materiales relacionados poseen sistemas de poro bien conocidos y presentan tamaños de poro uniformes. Sin embargo, estos materiales tienden a poseer sólo micro- o sólo mesoporos. Adicionalmente, estos materiales son bastante caros de producir.

El documento JP 11-226391 describe una zeolita que tiene tanto mesoporos, con un tamaño de poro de 2-5 nm, como microporos, con un tamaño de poro de como máximo 2 nm, y estos mesoporos y microporos adsorben los hidrocarburos (HC) contenidos en un gas de escape.

15 El documento WO 00/15551 describe un material inorgánico amorfo bimodal que, en una representación de la distribución del tamaño de poro, tiene distintos picos para mesoporos y microporos, así como un proceso para la producción de un material bimodal o un material que contiene básicamente sólo mesoporos, en el que un óxido inorgánico se calienta en presencia de un material que se une al óxido inorgánico mediante enlace de hidrógeno.

20 Hay necesidad de materiales inorgánicos y, en particular, materiales catalíticos (o soportes catalíticos) que incluyen tanto meso- como microporos.

Hay necesidad también de nuevos procedimientos para producir materiales inorgánicos que contengan mesoporos y/o microporos.

25 Por consiguiente, de acuerdo con la invención, se proporciona un material de óxido inorgánico que tiene una estructura de poro, en la que al menos parte de sus poros están en el intervalo de tamaño de mesoporo, y una parte están en el intervalo de tamaño de microporo, y un método para producir dicho material, así como materiales que contienen básicamente sólo mesoporos (menos del tres por ciento en volumen y, generalmente, menos del dos por ciento en volumen de microporos) de una manera fácil, barata y reproducible.

30 Adicionalmente, un objeto de la presente invención es proporcionar un material de silicato que pueda modificarse fácilmente para tener propiedades ventajosas, tales como propiedades catalíticas específicas, por ejemplo, sustituyendo parte de los átomos de silicio por átomos metálicos, tales como aluminio, titanio, vanadio, galio, hierro y similares. Otros objetos y ventajas quedarán claros a partir de la descripción posterior.

35 De acuerdo con un aspecto de la invención, los óxidos inorgánicos que incluyen microporos y mesoporos pueden prepararse de una manera fácil y sencilla mediante el uso de ciertos compuestos, dando como resultado materiales que tienen propiedades ventajosas, tales como una estructura de poro específica, un alto volumen de poro y la capacidad de ser modificados, tanto en la superficie como en el propio material.

En una realización, el material de la invención es un óxido inorgánico (preferiblemente un silicato), que tiene una estructura bimodal de microporos y mesoporos, estando conectados los dominios de dichos microporos a dichos mesoporos, en el que tamaño de mesoporo medio, determinado por porosimetría de N₂, es entre 2 y 25 nm, y el tamaño de microporo medio, determinado por porosimetría de N₂, es entre 0,4 y 2,0 nm, preferiblemente entre 0,5 y 1,5 nm.

40 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, los mesoporos del material tienen una distribución del tamaño de poro definida. Más particularmente, la distribución del tamaño de poro de los mesoporos es tal que en una representación de la distribución del tamaño de poro, en la que la derivada del volumen de poro se representa en el eje y, y el diámetro de poro se representa en el eje x, en dicha representación, la proporción de anchura de la representación en el punto del eje y que está a la mitad de la altura de la representación, respecto al diámetro de poro a la altura máxima de la representación, no es mayor de 0,75 y, preferiblemente, no es menor de 0,01. Más preferiblemente, dicha proporción no es mayor de 0,5.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un patrón de rayos x del material producido en el Ejemplo 1;

50 La Figura 1B es una representación de la derivada del volumen de poro como una función del diámetro de poro para los microporos del material del Ejemplo 1;

La Figura 1C es una representación de la derivada del volumen de poro como una función del diámetro de poro para los mesoporos del material del Ejemplo 1;

La Figura 2 es un patrón de rayos x del material producido en el Ejemplo 2;

55 La Figura 2B es una representación de la derivada del volumen de poro como una función del diámetro de poro para los microporos del material del Ejemplo 2;

La Figura 2C es una representación de la derivada del volumen de poro como una función del diámetro de poro para los mesoporos del material del Ejemplo 2;

La Figura 3 es un patrón de rayos x del material producido en el Ejemplo 3;

La Figura 3B es una representación de la derivada del volumen de poro como una función del diámetro de poro para los microporos del material del Ejemplo 3;

5 La Figura 3C es una representación de la derivada del volumen de poro como una función del diámetro de poro para los mesoporos del material del Ejemplo 3;

La Figura 4 es un patrón de rayos x del material producido en el Ejemplo 4;

La Figura 5 es un patrón de rayos x del material producido en el Ejemplo 5;

La Figura 5B es una representación de la derivada del volumen de poro como una función del diámetro de poro para los microporos del material del Ejemplo 5;

10 La Figura 5C es una representación de la derivada del volumen de poro como una función del diámetro de poro para los mesoporos del material del Ejemplo 5;

La Figura 6 es un patrón de rayos x del material producido en el Ejemplo 6;

La Figuras 7A-7C son patrones de rayos x de zeolita beta pura y el material producido en el Ejemplo 8.

La Figura 8 es una imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión del material producido en el Ejemplo 8.

15 La Figura 9 es una representación de la derivada del volumen de poro como una función del diámetro de poro para los microporos del material en el Ejemplo 8.

La Figura 10 es una representación de la desorción de amoníaco, a temperatura programada, del material producido en el Ejemplo 8.

La Figura 11 es una imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión del material producido en el Ejemplo 3.

20 El material inorgánico bimodal, que incluye tanto mesoporos como microporos, generalmente incluye al menos un 3 por ciento en volumen de microporos (preferiblemente al menos el 5%) y generalmente no incluye más del 60 por ciento en volumen de microporos (preferiblemente no más del 50%), estando basados dichos porcentajes en volumen en el volumen combinado de mesoporos y microporos. El producto de acuerdo con la presente invención se define en la reivindicación 14.

25 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un óxido inorgánico que incluye tanto mesoporos como microporos, que se prepara calentando una mezcla de (1) un óxido inorgánico en agua y (2) un material orgánico, como se define en la reivindicación 1, que se mezcla bien con el óxido, y que forma enlaces de hidrógeno con el mismo. Opcionalmente, la mezcla puede incluir también una plantilla del tipo que se usa para producir microporos en la formación de tamices moleculares (en particular, zeolitas), siendo dicho calentamiento a niveles de temperatura y durante un tiempo suficiente para producir un silicato que contenga tanto mesoporos como microporos. La mezcla incluye adicionalmente una zeolita cristalina preformada, en forma finamente dividida, para introducir una fase microporosa cristalina, y ayudar en la producción de una estructura cristalina microporosa de acuerdo con la invención.

35 21. Adicionalmente, el óxido inorgánico puede prepararse de acuerdo con el proceso definido en la reivindicación

El material de partida generalmente es un material amorfo, y puede estar comprendido por uno o más óxidos inorgánicos, tales como óxido de silicio u óxido de aluminio, con o sin óxidos metálicos adicionales. Los metales adicionales pueden incorporarse en el material antes de iniciar el proceso de producción de una estructura que contiene mesoporos y microporos, y/o el metal puede añadirse a la preparación que se emplea en la producción de un óxido inorgánico que contiene tanto micro- como mesoporos.

40 El compuesto o compuestos orgánicos que se unen al óxido inorgánico mediante enlace de hidrógeno es un glicol (un compuesto que incluye dos o más grupos hidroxilo), o un miembro o miembros del grupo que consiste en trietanolamina, sulfolano, tetraetilenpentamina y dibenzoato de dietilenglicol.

45 La plantilla o agente de formador de microporos que puede combinarse con el material que se une mediante hidrógeno al óxido inorgánico es del tipo que se usa generalmente para producir tamices moleculares o zeolitas a partir de silicatos. Dichas plantillas se conocen, generalmente, en la técnica.

50 En general, el agente de plantilla para producir microporos puede ser un compuesto orgánico que contiene un elemento del Grupo VA de la tabla periódica de los elementos, particularmente nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio, preferiblemente N o P y, más preferiblemente, N. Los compuestos contienen también, al menos, un grupo alquileo, alquilo o arilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Los compuestos que contienen nitrógeno particularmente preferidos para su uso como agentes de plantilla son las aminas y compuestos de amonio cuaternario, estando estos últimos representados generalmente por la fórmula R_4N^+ , en la que R es un grupo alquilo o arilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, o mono-, di- y triaminas, en solitario o en combinación con un compuesto de amonio cuaternario u otro compuesto de plantilla. Los agentes de plantilla orgánicos, ilustrativos, son los siguientes: sales de tetrametilamonio ("TMA"), tetraetilamonio ("TEA"), tetra-n-propilamonio ("TPA"), tetra-isopropilamonio y tetrabutilamonio, di-n-propilamina, di-n-butilamina, tri-n-propilamina, trietilamina, tributilamina, quinuclidina ("Q"), hidróxido de metil quinuclidina, ciclohexilamina, neopentilaminas, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, di-n-pentilamina, isopropilamina, t-butilamina, etilendiamina; hexametilendiamina, pirrolidina; 2-imidazolidona, piperidina, 2-metilpiridina, N,N'-

5 dimetilpiperazina, N-metildietanolamina, N-metiletanolamina, N-metilpiperidina, 3-metilpiperidina, N-metilciclohexilamina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, dietilpiperidinio ("DEPP"), trimetilbencilamonio ("TMBA"), tetrametilfosfonio ("TMP"), 5-azoniaespiro(4,4)nonato o bispirrolidinio ("BP"), (2-hidroxietil)trimetilamonio ("colina"), 1,4-dimetil-1,4-diazoniabicyclo(2,2,2)octano ("DDO"), 1,4-diazoniabicyclo(2,2,2)octano ("DO" o "DABCO"), ión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano, etc.

10 Aunque una plantilla del tipo usado para producir un tamiz molecular con microporos puede usarse en la presente invención junto con el material de enlace de hidrógeno, y se sabe que dichos materiales, en muchos casos, producen una estructura cristalina, cuando se usan en la presente invención, dichas plantillas pueden dar lugar a la formación de microporos, aunque no producen una estructura cristalina. Por otro lado, si se forma una estructura cristalina, puede que no sea detectable por difracción de rayos X, debido al tamaño limitado de los dominios de microporo. Sin embargo, estos dominios de microporo pueden afectar de forma medible a la acidez del material. Si se añade una fase zeolítica preformada, los dominios microporosos son suficientemente grandes para ser detectados por difracción de rayos X. En muchos casos el óxido inorgánico resultante, que incluye tanto microporos como mesoporos, es un material pseudocristalino que incluye una estructura ordenada o regular en un patrón tridimensional, sin ser cristalino.

15 Sin limitar la presente invención, se cree que el material que se une al óxido inorgánico mediante enlace de hidrógeno (solo o en combinación con la "plantilla") provoca que el óxido forme una estructura de pared fina, que tiene mesoporos. Los microporos se dispersarán homogéneamente dentro de las paredes de la estructura mesoporosa.

20 El material de la invención es, por consiguiente, un material de óxido inorgánico mesoporoso o un material de óxido inorgánico mesoporoso-microporoso (preferiblemente un silicato), que opcionalmente puede contener iones metálicos de los grupos IVB-IIB y IIIA, tales como aluminio o titanio, como parte de la estructura mesoporosa, añadidos durante la preparación incorporados directamente durante la síntesis, o que pueden introducirse en la red por intercambio con los iones metálicos que están presentes en la red después de la producción. Dependiendo de la naturaleza de los otros iones metálicos, las propiedades del material pueden diferir. Por ejemplo, incorporando aluminio en los silicatos, es posible dar al material propiedades ácidas, mientras que algunos otros metales pueden dar como resultado propiedades alcalinas, haciéndolo así útil como un catalizador de oxidación.

25 El material tiene mesoporos interconectados, con un diámetro de poro entre 2 y 25 nm. Se cree que los mesoporos están formados por jaulas que tienen una especie de "estructura salchicha". Los poros tienen una forma un tanto esférica, generalmente con dos o más conexiones a otros poros en los extremos opuestos de los mismos. La evidencia de este tipo de estructura se encuentra por formación de imágenes por Microscopía Electrónica de Transmisión del material, véase el Ejemplo 3. Por otro lado, el material puede contener también dominios o fases de microporos que están conectados a los mesoporos. De esta manera, de acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método en una etapa para producir un sistema de poro bimodal.

30 En el material inorgánico bimodal de la presente invención, hay un pico distinguible de microporos y un pico distinguible de mesoporos, en una representación de la derivada del volumen de poro frente al tamaño de poro. En general, en una representación de Horvath-Kawazoe, la anchura del pico de microporos, a la mitad de la altura, no es mayor de 2 angstrom, y generalmente no es mayor de 1 angstrom.

35 Los materiales mesoporosos y mesoporosos-microporosos, de acuerdo con una realización de la invención, son un material pseudocristalino (no se observa cristalinidad por las técnicas de difracción de rayos x disponibles actualmente). De acuerdo con una realización, los materiales tienen un pico en el patrón de difracción de XRD, donde 2θ es entre 0,5 y 2,5°. La presencia de un pico significa que el material tiene una estructura extremadamente regular, sin ser cristalino. Dicha estructura regular se determina por una distribución de los espesores de pared, en combinación con una distribución estrecha de los tamaños de los mesoporos. La distancia de pared a pared de los mesoporos preferiblemente será entre 3 y 25 nm.

40 La mezcla a partir de la cual va a producirse el material bimodal incluye también una zeolita cristalina, en forma finamente dividida. El objetivo de este procedimiento es mantener la estructura de la zeolita cristalina, y obtener una fase zeolítica bien dispersada en la estructura mesoporosa. La presencia de la zeolita cristalina puede ayudar en la producción de una estructura cristalina en los microporos.

45 La zeolita puede formarse a partir del mismo material del que se va a producir el material de óxido inorgánico, o la zeolita puede estar compuesta por un material diferente.

50 La zeolita incluida en la mezcla de partida generalmente tiene un tamaño de partícula medio de 5 a 1500 nanómetros. Dichos materiales se conocen en la técnica, y pueden producirse por procedimientos conocidos en la técnica.

55 La zeolita cristalina está suspendida en agua y los otros componentes se añaden a la misma; en particular, el óxido inorgánico y el compuesto que se une al óxido inorgánico mediante enlace de hidrógeno.

60 Dicha mezcla puede incluir o no un agente de plantilla del tipo usado generalmente para producir zeolitas. Es necesario elegir el tipo y concentración del agente de plantilla, para evitar la degradación de la zeolita añadida. La mezcla que contiene una zeolita se mantiene preferiblemente a un pH de menos de 11,4, aunque en algunos casos, puede usarse un pH mayor. Las condiciones de pH moderado minimizan la degradación de la estructura de zeolita durante la síntesis de los mesoporos o estructura bimodal. Por otro lado, el pH es preferiblemente mayor de 8, para obtener velocidades de gelificación suficientemente altas. La gelificación finalmente aumenta la viscosidad de la mezcla de síntesis.

La mezcla generalmente se mantiene con agitación (por ejemplo, a temperatura ambiente) hasta que la viscosidad alcanza un valor que evita que la zeolita finamente dividida sedimente en la mezcla.

Al incluir una zeolita cristalina en la mezcla de partida y evitar la degradación de la estructura de la zeolita, al menos una parte de los microporos tiene una estructura cristalina.

El material que tiene una estructura de poros bimodal es adecuado para realizar toda clase de reacciones químicas que requieren, por un lado, poros grandes y, por otro lado, poros pequeños. Los ejemplos de las mismas son reacciones en las que moléculas grandes pueden entrar fácilmente en el sistema a través de los mesoporos y, después, se hacen reaccionar o se convierten en los microporos. Esto puede dar como resultado reacciones selectivas. El material tiene, intrínsecamente, un área superficial alta, en combinación con grandes poros, lo que da como resultado una alta accesibilidad y, en consecuencia, una alta actividad volumétrica intrínseca. Otra ventaja de crear microdominios ordenados en las paredes de la estructura mesoporosa, es la posibilidad de introducir sitios catalíticos con mayor resistencia al ácido que lo que era posible hasta ahora en materiales puramente mesoporosos.

Otro ejemplo de la adecuabilidad de los materiales es en la química del petróleo, en la que grandes moléculas se convierten en primer lugar en los mesoporos en moléculas más pequeñas que, posteriormente, reaccionan en los microporos. De esta manera, puede conseguirse una conversión muy controlada y selectiva de, por ejemplo, fracciones de petróleo.

El óxido inorgánico puede consistir en silicio y oxígeno únicamente. Parte del silicio puede sustituirse por otro metal, preferiblemente añadiendo una fuente de dicho metal durante la preparación del material. Los ejemplos de metales adecuados son titanio, vanadio, zirconio, galio, manganeso, cinc, hierro y aluminio.

Adicionalmente, es posible intercambiar, después de la preparación del material, cationes en el sistema con otros iones, tales como aquellos de un metal alcalino. De esta manera, pueden generarse propiedades controladas cuidadosamente. Por ejemplo, la presencia de titanio como componente adicional en el silicato crea propiedades catalíticas adicionales (por ejemplo, propiedades de oxidación) en la superficie interna del material, que puede ser una característica muy interesante, especialmente en química fina.

El material, de acuerdo con la invención, generalmente tiene un área superficial media determinada por BET (N_2) de entre 400 y 1200 m^2/g . El volumen de micro- y mesoporos combinado en el material bimodal o el volumen de mesoporo en el material mesoporoso monomodal, determinado por absorción de nitrógeno, generalmente será entre 0,3 y 2,2 ml/g .

Una ventaja importante de los materiales de la presente invención es la estabilidad de los mismos. Se ha descubierto que el material es más estable que los materiales mesoporosos convencionales, tales como MCM-41 de Mobil. Esta estabilidad se determina en términos de disminución de la intensidad del pico más importante en XRD, volumen de poro y tamaño de poro después del tratamiento de material en agua hirviendo, por ejemplo durante aproximadamente 2 horas.

Más en particular, el material se prepara mediante un proceso que comprende proporcionar una fase acuosa que tiene dispersado en su interior un precursor de óxido orgánico, tal como una fuente de sílice. Preferiblemente, esta es una solución de un silicato adecuado. Generalmente, el pH de la fase acuosa preferentemente estará por encima de 7. Opcionalmente, la fase acuosa puede contener otros iones metálicos, tales como derivables de una sal de aluminio. La fase acuosa incluye también un material orgánico que se une al silicato, en particular mediante enlace de hidrógeno, que ayuda en la formación de los mesoporos. El material que se une a la sílice no debería ser demasiado hidrófobo como para formar una fase diferente. Finalmente, es ventajoso si dicho material tiene un punto de ebullición relativamente alto, tal como al menos 150°C. Dichos materiales son trietanolamina, sulfolano, tetraetilenpentamina, dietilglicoldibenzonato o glicoles (compuestos que tienen dos o más grupos hidroxilo), tales como glicerol, dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol. Para conseguir una buena mezcla entre la solución de precursor de óxido inorgánico y la mezcla acuosa de compuesto de enlace de hidrógeno/plantilla, se prefiere la adición gota a gota de la solución de plantilla/compuesto de enlace de hidrógeno a la fase de óxido inorgánico. La velocidad de adición generalmente es entre 2 y 20 g/min y, preferiblemente, entre 3 y 8 g/min .

Si los microporos tienen que introducirse en una fase mesoporosa, se añade preferiblemente un agente formador de microporos del tipo usado para producir microporos en la producción de zeolitas. La mezcla incluye una zeolita cristalina, en forma finamente dividida. Por otro lado, la mezcla puede incluir la combinación de un agente formador de microporos y una zeolita cristalina.

En una realización preferida, la mezcla incluye también un alcohol, preferiblemente un alcohol. El alcohol puede añadirse a la mezcla o puede producirse por descomposición del material que se usa como la fuente de óxido metálico. Por ejemplo, cuando se usa ortosilicato de tetraetilo como una fuente de sílice, tras el calentamiento, se produce etanol o cuando se usa isopropóxido de aluminio como una fuente de alúmina, se produce propanol. De esta manera, en una realización preferida, puede incluirse un alcohol en la mezcla o generarse a partir de uno de los materiales usados durante el proceso.

Dependiendo del tipo de fuente de óxido inorgánico, la mezcla de síntesis envejecerse en primer lugar a una temperatura, por ejemplo de 5°C a 45°C; por ejemplo a temperatura ambiente, durante un periodo para expulsar cualquier compuesto orgánico de la fuente de óxido inorgánico (tal como a partir de ortosilicato de tetraetilo), por ejemplo hasta 48 horas. Si se añade una zeolita a la mezcla de síntesis, el envejecimiento se amplía hasta el punto en el que la viscosidad de la mezcla ha aumentado suficientemente para evitar la sedimentación de las partículas de zeolita. Como se ha analizado anteriormente en ese documento, un aumento del pH por adición de, por ejemplo, una base orgánica a la mezcla de síntesis, aumenta las velocidades de gelificación durante la etapa de envejecimiento. Por otro lado, la degradación de la fase zeolítica en etapas posteriores podría evitarse limitando el pH. En una realización preferida, el pH es entre 9 y 11,4.

Después de la etapa de envejecimiento, el material se calienta posteriormente gradualmente a aproximadamente el punto de ebullición del agua. De esta manera, el agua y los componentes orgánicos generados a

partir de la fuente de óxido inorgánico (tal como metanol o etanol) se evaporan. Para obtener un producto con la alta integridad deseada, se prefiere conseguir una velocidad de calentamiento homogénea y la ausencia de un perfil de temperatura en la fase precursora durante esta etapa de secado. Esto se consigue maximizando el área superficial de transferencia de calor del gel durante la evaporación, por ejemplo, usando lechos poco profundos, degradando la fase sólida después del secado o usando evaporadores rotatorios. Durante esta etapa de secado, las moléculas orgánicas que ayudan en la formación de micro- y mesoporos no deberían retirarse del sistema en un grado sustancial. Por consiguiente, el material orgánico que se une al óxido inorgánico debería tener, preferiblemente, un punto de ebullición por encima de al menos 150°C. El secado puede tardar, por ejemplo de 6 a 48 horas.

Después de la etapa de secado para retirar el agua, que se mantiene por ejemplo durante 6 a 48 horas, el óxido inorgánico que aún contiene el agente formador de mesoporos, se calienta a una temperatura a la que hay una producción sustancial de mesoporos; es decir, a una temperatura por encima del punto de ebullición del agua, y hasta el punto de ebullición del agente de formación de mesoporos. La temperatura del sistema puede aumentarse hasta una temperatura de calcinación, por ejemplo temperaturas de 300°C a 1000°C, preferiblemente al menos 400°C, y mantenerse dicha temperatura durante un tiempo suficiente para efectuar dicha calcinación del material. Para evitar los puntos calientes, la velocidad de calentamiento debería ser suficientemente baja, y la altura del lecho de muestra debe estar limitada. La velocidad de calentamiento durante la calcinación es preferiblemente entre 0,1 y 25°C/min, más preferiblemente entre 0,5 y 15°C/min, y más preferiblemente aún entre 1 y 5°C/min. El material puede someterse a tratamiento hidrotérmico antes del secado o después del secado, y antes de la calcinación, por ejemplo en un recipiente sellado a presión autógena y a temperaturas por encima de 100°C, y que generalmente no superan los 350°C. El tamaño de los mesoporos y el volumen de los microporos del producto final están influidos por la longitud y temperatura de la etapa hidrotérmica. En general, se observa que en el producto final el porcentaje de mesoporos aumenta y el porcentaje de microporos disminuye con el aumento de la temperatura y el aumento de la duración del tratamiento hidrotérmico. Preferiblemente, para mantener el volumen de microporos, no se usa una etapa hidrotérmica. También es posible ampliar el tratamiento hidrotérmico, de manera que el volumen de microporos se haga insignificante y el material contenga básicamente sólo mesoporos.

Está dentro del alcance de la invención el retirar las moléculas que son las plantillas para los mesoporos a partir del óxido inorgánico, antes de alcanzar una temperatura a la que los mesoporos se forman sustancialmente, por ejemplo por extracción, que conduce a la formación de un material con poros menores de 20 Å, que también contiene mesoporos; sin embargo, no hay un pico distinguible de mesoporos cuando se prepara una representación de la derivada del volumen de poro frente al tamaño de poro. Por ejemplo, los mesoporos no se forman sustancialmente a temperaturas por debajo de 100°C; sin embargo, puede ser posible calentar a temperaturas algo por encima de 100°C sin formación de mesoporos.

Durante la calcinación, la estructura del material se forma finalmente, mientras que adicionalmente las moléculas orgánicas se expulsan del sistema, y pueden recuperarse para su reutilización. Si fuera necesario, el material puede lavarse, aunque generalmente el tipo de componente es tal que no es necesario el lavado, puesto que no estarán presentes compuestos adicionales en el sistema. Debido a este método de preparación, no se produce agua residual. Una ventaja adicional de la invención reside en esto, en que el método de preparación es altamente eficaz, debido a una utilización del 100% de la sílice y la posibilidad de recuperar los compuestos orgánicos.

Si fuera necesario, pueden realizarse otras etapas para añadir iones metálicos, tales como titanio, vanadio, zirconio, galio, manganeso, cinc, níquel, cobalto, cromo, molibdeno o hierro por impregnación, intercambio de iones o sustituyendo parte de los átomos de la red, como describen G. W. Skeels y E. M. Flanigen en M. Occelli, et al., eds., A.C.S. Symposium Series, Vol. 398, Butterworth, págs. 420-435 (1989). Para estructuras de silicato, también es posible tratar la capa superficial del interior de los poros de tal manera que el material de silicato se convierta en una estructura zeolítica, por ejemplo por impregnación con una solución acuosa de una plantilla. De esta manera, se ha obtenido, con un tamaño de poro bimodal, un material que tenga poros con una estructura interna zeolítica. Esto puede hacerse por "modificación superficial", lo que significa que un ión de metal o plantilla adecuado está situado en la pared, seguido de tratamiento térmico. Este método de modificación superficial se ha descrito también en la conferencia plenaria "Zeolite Coatings" por J. C. Jansen, en el 12º IZC, Baltimore, julio de 1998 (Proc. 12th IZC Baltimore, M.M.J. Treacy et al eds., MRS Warrendale (PA), (1999), I, 603-611) y en las referencias citadas en esta conferencia.

También es posible adaptar las propiedades del material con un material catalíticamente activo, tal como un metal precioso, por impregnación o por combinación de intercambio de iones y reducción. Además, también es posible unir (injetar) componentes funcionales en la pared por reacción de los grupos hidroxilo de la superficie con el compuesto en la fase gas o líquido.

En la presente descripción, se ha hecho mención de tamaños de microporo y tamaños de mesoporo. Los microporos se definen como poros que tienen un diámetro de menos de 2,0 nm. Los mesoporos se definen como poros en el intervalo de 2 a 50 nm. La distribución del tamaño de poro de los materiales preparados mediante la presente invención puede determinarse por adsorción y desorción de nitrógeno, y producción a partir de los datos adquiridos en una representación de la derivada del volumen de poro como una función del diámetro de poro.

Los datos de adsorción y desorción de nitrógeno pueden obtenerse usando los instrumentos disponibles en la técnica (por ejemplo, Micrometrics ASAP 2010), instrumentos que también son capaces de producir una representación de la derivada del volumen de poro como una función del diámetro de poro. En el intervalo de microporos, dichas representación puede generarse usando la geometría de poro alargado del modelo de Horvath-Kawazoe, como se describe en G. Horvath, K. Kawazoe, J. Chem. Eng. Japan, 16(6), (1983), 470. En el intervalo de mesoporos, dicha representación puede generarse por la metodología descrita en E. P. Barrett, L. S. Joyner and P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc, 73 (1951), 373-380.

En una realización de la invención, la distribución del tamaño de poros de los materiales producidos en la presente invención, en el intervalo de mesoporos, es tal que una curva de la distribución del tamaño de poro, que muestra la derivada del volumen de poros (dV) como una función del diámetro de poro, es tal que en un punto de la

curva que es la mitad de la altura del mismo, la proporción de la anchura de la curva (la diferencia entre el diámetro de poro máximo y el diámetro de poro mínimo a la mitad de la altura) respecto al diámetro de poro en la altura máxima de la representación, (como se ha descrito anteriormente en este documento) no es mayor de 0,75.

- 5 La invención se describirá adicionalmente con respecto a los siguientes ejemplos; sin embargo, el alcance de la invención no está limitado a esto.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Síntesis de sílice-alúmina bimodal

- 10 En primer lugar, 1,3 g de isopropóxido de aluminio se disolvieron en 39,1 g de solución acuosa (40%) de hidróxido de tetrapropilamonio, TPAOH. A continuación, se mezclaron 47,88 g de trietanolamina (97%, ACROS) y 14,0 g de agua. La mezcla de trietanolamina se añadió gota a gota (8-10 g/min) a la mezcla que contenía aluminio, con agitación. Finalmente, se añadieron 33,1 g de ortosilicato de tetraetilo (98%, ACROS), gota a gota, (4-6 g/min) a la mezcla resultante mientras se agitaba. La mezcla final se envejeció a temperatura ambiente durante 48 horas, se extendió en una placa para formar una capa que tenía una altura de 1,0-1,2 cm, y se secó a 100°C durante 18 horas en un horno de aire estático. El material resultante se calcinó al aire usando el siguiente procedimiento: con una velocidad de calentamiento de 1°C/min hasta 500°C, mantener durante 4 horas, con 1°C/min hasta 550°C, mantener durante 10 horas. El patrón de rayos X del producto resultante se muestra en la Figura 1. Los resultados de porosimetría de N₂ se dan en la Tabla 1.

Ejemplo 2: Síntesis de sílice bimodal

- 20 La adición gota a gota de 17,37 g de trietanolamina (75%, ACROS) tuvo lugar a 4-6 g/min a una mezcla de 94,72 g de ortosilicato de tetraetilo (98%, ACROS) y 136,87 g de agua, con agitación. La mezcla homogénea se envejeció a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla envejecida se transfirió a una placa para formar una capa con una altura de 1,8-2,0 cm, y se secó en un horno de aire estático a 100°C, durante 24 horas. A continuación, el producto secado se trató hidrotérmicamente a 190°C durante 48 horas. La calcinación tuvo lugar en aire calentando a 1°C/min hasta 550°C y manteniendo durante 10 horas.
- 25 El patrón de difracción de rayos X se da en la Figura 2. Los resultado de porosimetría de nitrógeno se dan en la Figura 2B, 2C y en la Tabla 1.

Ejemplo 3: Síntesis de sílice-alúmina bimodal

- 30 Se preparó una mezcla de 2,1 g de isopropóxido de aluminio y 60,6 g de isopropanol. A esta mezcla se le añadieron 53,06 g de ortosilicato de tetraetilo (98%, ACROS), gota a gota, (8-10 g/min). A continuación, una mezcla de 38,39 g de trietanolamina (97%, ACROS) y 114,37 g de agua se añadió gota a gota (8-10 g/min) a la mezcla anterior. Finalmente, 31,5 g de hidróxido de tetraetilamonio se añadieron lentamente (4-6 g/min) mientras se agitaba. La mezcla final se envejeció a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla se transfirió a una placa para formar una capa con una altura de 1,8-2,0 cm, y se secó en un horno de aire estático a 100°C, durante 24 horas. El producto secado se trató hidrotérmicamente a 190°C, durante 24 horas. La calcinación tuvo lugar al aire, a una velocidad de calentamiento de 1°C/min hasta 500°C, mantenido durante 4 horas, seguido de calentamiento a 1°C/min hasta 600°C y manteniendo durante 10 horas. La Figura 3 muestra el patrón de difracción de rayos X del producto. Los resultados de porosimetría de N₂ se dan en la Figura 3B, 3C y en la Tabla 1. Una imagen de microscopia electrónica de transmisión de la estructura se da en la Figura 11.

Ejemplo 4: Síntesis de sílice mesoporosa

- 40 Una mezcla de 29,12 g de tetraetilenglicol (99%, ACROS) y 107,46 g de agua se añadió lentamente (4-6 g/min) a 63,42 g de ortosilicato de tetraetilo (98%, ACROS) con agitación. La mezcla de síntesis se envejeció a temperatura ambiente durante 22 horas. La mezcla de síntesis se transfirió a una placa para formar una capa de aproximadamente 1,8-2,0 cm, y se secó en un horno de aire estático a 100°C, durante 24 horas. El tratamiento hidrotérmico tuvo lugar en una autoclave a 190°C, durante 24 horas. La muestra se calcinó en aire a 550°C, durante 10 horas, se calcinó con una velocidad de calentamiento de 1°C/min. La Figura 4 representa el patrón de difracción de rayos X del producto. Los resultados de porosimetría de nitrógeno se dan en la Tabla 1.

Ejemplo 5: Síntesis y ensayo de silicato de Ti bimodal

- 50 Una mezcla de 25,29 g de trietanolamina, 17,29 g de hidróxido de tetraetil amonio (25%) y 18,01 g de agua se añadió gota a gota (4-6 g/min) en otra mezcla de 1,1 g de N-butóxido de titanio (IV) y 34,95 g de TEOS, con agitación. La mezcla homogénea final se envejeció a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla se transfirió a una placa para formar una capa de aproximadamente 1,8-2,0 cm y se secó en un horno de aire estático a 100°C, durante 24 horas. El producto secado se calcinó a 600°C durante 10 horas con una velocidad en aumento de 1°C/min en aire.

- 55 Su porosidad se determinó usando una isoterma de adsorción de nitrógeno, que se midió a 77 K usando un Micromeritics ASAP 2000. La Figura 5A muestra el patrón de difracción de rayos X del producto. Los resultados de la porosimetría de nitrógeno se dan en la Figura 5B, 5C y en la Tabla 1. La composición química se analizó usando Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivo Acoplado, y se muestra que era del 1,65% en peso de Ti.

- 60 La actividad catalítica se evaluó usando epoxidación de ciclohexeno como una reacción modelo, que se realizó a 40°C bajo un flujo de N₂, en un matraz con un condensador de reflujo. El hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) (solución acuosa al 70%) como un oxidante se secó usando sulfato de magnesio anhidro antes de su uso. Se añadieron 10 mmol de ciclohexeno (99%) y 11 mmol de TBHP en 10 ml de diclorometano que contenía 5 mmol de mesitileno como un patrón interno. Cuando la temperatura alcanzó los 40°C, se introdujeron 0,11 g de catalizador en la mezcla de reacción. Las muestras se analizaron por GC (WAX 52 CB). La frecuencia de renovación, definida como moles de ciclohexano

convertidos por mol de titanio por hora, alcanzó $20,2 \text{ h}^{-1}$ después de 6 horas. Esto es aproximadamente 5 veces mayor que sobre titanio que contiene MCM-41 en las mismas condiciones de reacción que las descritas en C. H. Rhee, J. S. Lee, Catal. Lett., 1996, Vol. 40, 261-264.

Ejemplo 6: Síntesis de sílice mesoporosa

5 Se añadieron 25,55 g de ortosilicato de tetraetilo (98%, ACROS) lentamente (4-6 g/min) en una mezcla de 17,37 g de trietanolamina (97%, ACROS) y 56,98 g de agua con agitación. La mezcla de síntesis homogénea obtenida se envejeció a temperatura ambiente durante 24 horas. A continuación, la mezcla se transfirió a una placa para formar una capa de 1,8-2,0 cm de altura, y se secó en un horno de aire estático a 100°C durante 18 horas. La mezcla secada se calcina a 550°C en aire con una velocidad en aumento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

10 La Figura 6 muestra el patrón de difracción de rayos X del producto. Los datos de porosimetría de nitrógeno se dan en la Tabla 1.

Ejemplo 7: Síntesis de sílice sólo con microporos

15 Una mezcla de 29,12 g de tetraetilenglicol (99%, ACROS) y 107,46 g de agua se añadió lentamente (4-6 g/min) a 63,42 g de ortosilicato de tetraetilo (98%, ACROS) con agitación. La mezcla de síntesis se envejeció a temperatura ambiente durante 22 horas. La mezcla de síntesis se transfirió a una placa para formar una capa de aproximadamente 1,8-2,0 cm y se secó en un horno de aire estático a 100°C , durante 24 horas. La muestra secada se extrajo con un Soxhlet usando cloroformo durante 2 días y se secó al aire a 100°C . El producto no tenía un pico en el patrón de difracción de rayos X entre $2\theta=0,5$ y 50° . Los resultados de porosimetría de N_2 se dan en la Tabla 1.

20 Tabla 1
Datos de Porosimetría de Nitrógeno para los Productos de los Ejemplos 1-7

Ejemplo Nº	BET (m^2/g)	Vmicro <10Å (cm^3/g)	Vmicro 10-20 Å (cm^3/g)	Vmeso (cm^3/g)	Pico de mesoporo máximo (nm)	Anchura de pico a la mitad de la altura del pico de mesoporo (nm)	Porcentaje de microporos	Proporción de mesoporo de una anchura a la mitad de la altura respecto al tamaño de poro a la altura máxima
1	905	0,015	0,157	0,61	3,3	0,6	28	0,18
2	571	0,011	0,023	1,01	7,0	0,6	3,4	0,09
3	589	0,057	0,027	1,62	13,0	3,0	5,2	0,23
4	505	0,001	0,013	1,24			1,1	0,22
5	972	0,05	0,138	0,798	3,1	2,0	23	0,65
6	491	0,002	0,019	1,47	18,0	4,5	1,4	0,25
7	791	0,053	0,364	0,122	n.o.*	n.o.*	75	

*n.o.: no se observó un pico de mesoporo distinguible

Ejemplo 8: Síntesis de material mesoporoso con cristales de zeolita beta

25 En primer lugar, 1,48 g de zeolita beta calcinada con la proporción Si/Al de 4,9, y un tamaño de partícula medio de $1 \mu\text{m}$, se suspendieron en 16,32 g de agua y se agitaron durante 30 minutos. Después, 20,32 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) (98%, ACROS) se añadieron a la suspensión con agitación. Después de la agitación continua durante media hora más, se añadieron 9,33 g de trietanolamina (98%, ACROS). Después de la agitación durante 30 minutos más, se añadieron 4,02 g de hidróxido de tetraetilamonio en solución acuosa (35%, Aldrich), gota a gota, a la mezcla para aumentar el pH. Después de agitar durante aproximadamente 2 horas, la mezcla formó un gel espeso que no fluyó ya más. Este gel se envejeció a temperatura ambiente en condiciones estáticas durante 17 horas. A continuación, el gel se secó al aire a 100°C durante 28 horas. El gel secado se transfirió a un autoclave de 50 ml y se trató hidrotérmicamente a 170°C durante 17,5 horas. Finalmente, se calcinó a 600°C durante 10 horas al aire con una velocidad en aumento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

35 El producto final, denominado beta-TUD-1, tenía un peso total de 7,43 g. La cantidad teórica de zeolita beta presente en el producto es, por lo tanto, del 20% en peso. El material se caracterizó por difracción de rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), porosimetría de nitrógeno, porosimetría de argón y Desorción con NH_3 a Temperatura Programada (TPD).

40 El patrón de XRD de la zeolita beta pura, Figura 7a, muestra las reflexiones características más pronunciadas a aproximadamente $7,7^\circ$ y $22,2^\circ$ en 2θ . El patrón de XRD de los mesoporos con los cristales de zeolita beta se muestra en la Figura 7b. Se observa un pico intenso a un ángulo bajo, reivindicando que beta-TUD-1 es un material meso-estructurado. Los picos para zeolita beta son pequeños, puesto que el contenido de zeolita (máximo) del producto final es sólo de aproximadamente el 20% en peso. Cuando el tiempo de exploración se alargó de 33 minutos a 45 horas, los

picos característicos de zeolita beta empezaron a hacerse claramente visibles, véase la Figura 7c.

La Figura 8 es una imagen TEM de beta-TUD-1, que muestra las características de los cristales de zeolita beta. Esto confirma que algunos cristales de zeolita beta están presentes en la matriz mesoporosa.

5 La adsorción de nitrógeno muestra que beta-TUD-1 tiene una distribución estrecha del tamaño de mesoporo, principalmente centrada a aproximadamente 9,0 nm, una alta área superficial de 710 m²/g y un alto volumen de poro total de 1,01 cm³/g. La microporosidad se midió usando adsorción con argón. La Figura 9 muestra la distribución del tamaño de microporos con un pico de aproximadamente 0,64 nm, correspondiente al tamaño de los microporos en la zeolita beta. El volumen de microporo de los poros con un diámetro menor de 0,7 nm era de 0,04 cm³. Esto es
10 aproximadamente el 15,5% del volumen de los microporos de la zeolita beta pura. Este porcentaje es similar a la cantidad añadida del 20% en peso, el porcentaje calculado de la zeolita beta en el producto final. El resultado indica que la zeolita puede mantenerse en condiciones de síntesis para la sílice mesoporosa. Adicionalmente, se demuestra que el volumen de microporos es accesible después de la síntesis.

15 La medición NH₃-TPD de beta-TUD-1 mostró dos picos de desorción, véase la Figura 10, indicando que hay sitios ácidos fuertes similares a los de las zeolitas. De la comparación con el perfil de TPD para el material mesoporoso todo de sílice, preparado de acuerdo con el Ejemplo 2, queda claro que la adición de zeolita beta induce sitios ácidos fuertes en la matriz mesoporosa.

Numerosas modificaciones y variaciones de la presente invención son posibles a la luz de las enseñanzas anteriores y, por lo tanto, están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, la invención puede realizarse de forma práctica de una manera distinta de la descrita específicamente.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un óxido inorgánico que contiene micro- y mesoporos que comprende:
 - calentar una mezcla que comprende agua, un óxido inorgánico, una zeolita cristalina en forma finamente dividida, y al menos un compuesto que se une al óxido inorgánico mediante enlace de hidrógeno, seleccionándose dicho compuesto entre el grupo que consiste en trietanolamina, sulfolano, tetraetilpentamina; dibenzoato de dietilglicol y un glicol, siendo dicho calentamiento a una temperatura y durante un tiempo para producir un óxido inorgánico que contiene tanto microporos como mesoporos.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto es trietanolamina.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha mezcla incluye adicionalmente un agente formador de microporos.
4. El proceso de la reivindicación 3, en el que dicho agente formador de microporos es un catión de amonio cuaternario.
5. El proceso de la reivindicación 3, en el que el óxido inorgánico es un silicato amorfo.
6. El proceso de la reivindicación 5, en el que dicho calentamiento incluye mantener la mezcla cerca del punto de ebullición del agua para evaporar el agua y los compuestos orgánicos volátiles del óxido inorgánico, seguido de calcinación a una temperatura por encima de 300°C.
7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el óxido inorgánico es un material de silicato seleccionado entre el grupo que consiste en ortosilicato de tetraetilo, sílice pirógena, silicato sódico y sol de sílice.
8. El proceso de la reivindicación 1, en el que el glicol tiene un punto de ebullición de al menos 150°C.
9. El proceso de la reivindicación 8, en el que el glicol se selecciona entre el grupo que consiste en glicerol, dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol.
10. El proceso de la reivindicación 9, en el que la mezcla contiene, adicionalmente, una fuente de iones seleccionados entre el grupo que consiste en elementos de los grupos IVA, VB, VIB, VIIB, VIII, IB, IIB y IIIA.
11. El proceso de la reivindicación 9, en el que la mezcla contiene, adicionalmente, una fuente de iones aluminio.
12. El proceso de la reivindicación 1, en el que el óxido inorgánico comprende alúmina.
13. El proceso de la reivindicación 1, en el que el tamaño de partícula medio de la zeolita es de 5 a 1500 nanómetros.
14. Un producto que comprende:
 - un óxido inorgánico y zeolita beta, incluyendo dicho producto mesoporos y microporos, estando presentes dichos microporos en una cantidad del 3% al 60%, por volumen de poro, basado en microporos y mesoporos, habiéndose generado dichos mesoporos mediante un agente de formación de poros orgánico, seleccionado entre el grupo que consiste en trietanolamina, sulfolano, tetraetilpentamina, dibenzoato de dietilglicol y un glicol.
15. El producto de la reivindicación 14, en el que el área superficial BET es de 50 a 1250 m²/g.
16. El producto de la reivindicación 14, en el que el volumen de micro- y mesoporos combinado es de 0,3 a 2,2 ml/g.
17. El producto de la reivindicación 14, en el que la distribución del tamaño de poro de los mesoporos produce una representación de la distribución del tamaño de poro en la que la proporción de la anchura de la representación a la mitad de la altura de la representación respecto al tamaño de poro a la altura máxima de la representación, no es mayor de 0,75.
18. El producto de la reivindicación 14, en el que una representación de la distribución del tamaño de poro de los mesoporos y los microporos incluye picos de mesoporos y microporos distinguibles.
19. El producto de la reivindicación 14, en el que el óxido inorgánico comprende alúmina.
20. El producto de la reivindicación 14, en el que el tamaño de partícula medio de la zeolita beta es de 5 a 1500 nanómetros.
21. Un proceso para producir un óxido inorgánico que contiene mesoporos y una cantidad sustancial de microporos, que comprende:
 - calentar una mezcla que comprende agua, un óxido inorgánico, una zeolita cristalina y, al menos, un compuesto que se une al óxido inorgánico mediante enlace de hidrógeno, seleccionándose dicho compuesto entre el grupo que consiste en trietanolamina, sulfolano, tetraetilpentamina; dibenzoato de dietilglicol y un glicol, siendo dicho calentamiento a una temperatura por debajo de la temperatura a la que hay una formación sustancial de mesoporos, y retirando dicho al menos un compuesto a una temperatura por debajo de la temperatura a la que hay una formación sustancial de mesoporos, para producir un óxido inorgánico que contiene mesoporos y una cantidad sustancial de microporos.
22. El proceso de la reivindicación 21, en el que dicha zeolita es zeolita beta.
23. El proceso de la reivindicación 21, en el que la mezcla contiene, adicionalmente, una fuente de iones seleccionada

entre el grupo que consiste en elementos de los grupos IVA, VB, VIB, VIIB, VIII, IB, IIB y IIIA.

24. El proceso de la reivindicación 21, en el que la mezcla contiene, adicionalmente, una fuente de iones aluminio.

25. El proceso de la reivindicación 21, en el que el óxido inorgánico comprende alúmina.

26. El proceso de la reivindicación 21, en el que el tamaño de partícula medio de la zeolita es de 5 a 1500 nanómetros.

FIG. 1A

Ejemplo 1

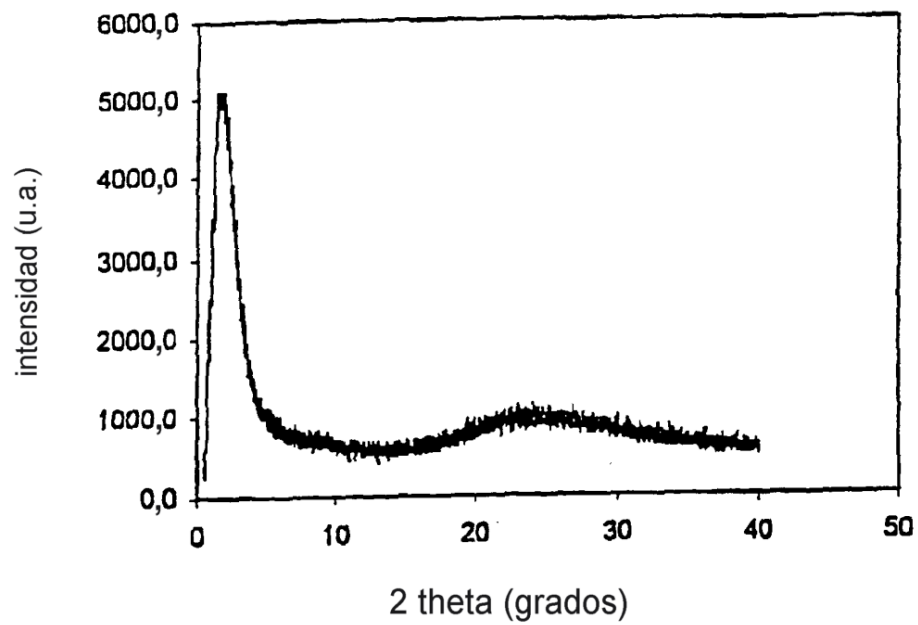
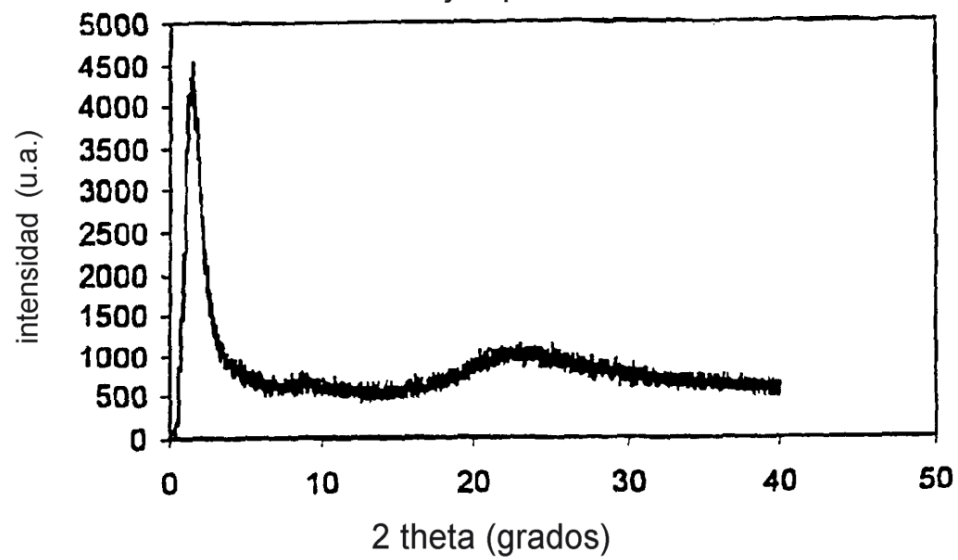


FIG. 2A

Ejemplo 2



F I G. 1 B

Figura 1B: Curva $dV/d\log D$ de desorción de BJH para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 1.

Inicio: 29/03/99 08:55:09
 Completado: 30/03/99 18:09:56
 Presentación de informe: 31/03/99 08:37:39
 Peso de la muestra: 0,1270 g
 Espacio libre caliente: 18,5791 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N2
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 57,1148 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

$dV/d\log$ desorción BJH (D) Volumen de Poro

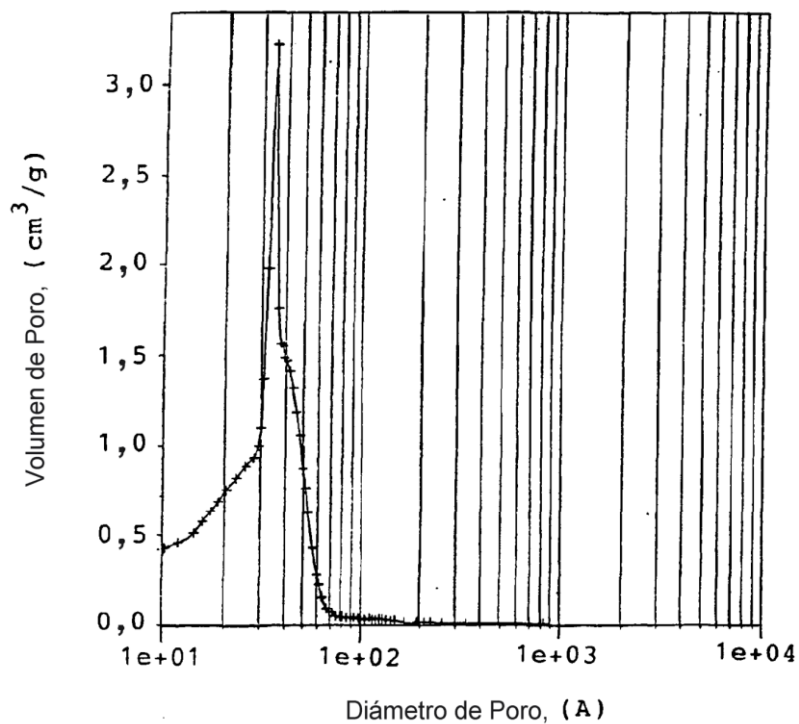


FIG. 1C

Figura 1C: Representación del volumen de poro diferencial de Horvath-Kawazoe con geometría de poro alargado para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 1.

Inicio: 29/03/99 08:55:09
 Completado: 30/03/99 18:09:56
 Presentación de informe: 14/07/99 09:15:22
 Peso de la muestra: 0,1270 g
 Espacio libre caliente: 18,5791 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N₂
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 57,1148 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

Representación del volumen de poro diferencial con geometría de poro alargado de Horvath-Kawazoe (HK original)

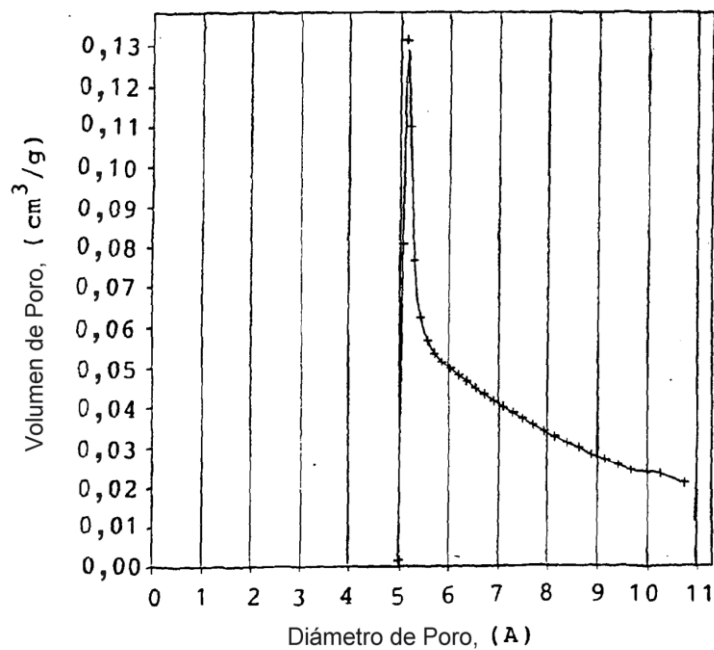


FIG. 2B

Figura 2B: Curva de $dV/d\log D$ de desorción de BJH para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 2.

Inicio: 18/03/99 11:49:36
 Completado: 20/03/99 02:27:11
 Presentación de informe: 23/03/99 08:50:51
 Peso de la muestra: 0,3600 g
 Espacio libre caliente: 17,3334 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N2
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 53,0273 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

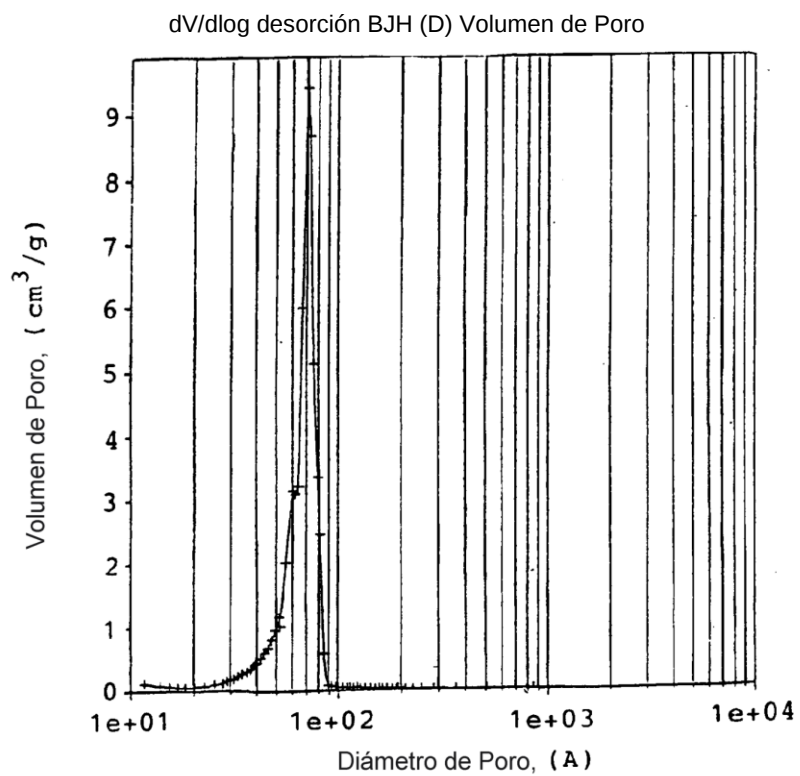


FIG. 2C

Figura 2C: Representación del volumen de poro diferencial de Horvath-Kawazoe con geometría de poro alargado para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 2.

Inicio: 18/03/99 11:49:36
 Completado: 20/03/99 02:27:11
 Presentación de informe: 14/07/99 09:17:34
 Peso de la muestra: 0,3600 g
 Espacio libre caliente: 17,3334 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N2
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 53,0273 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

Representación del volumen de poro diferencial con geometría de poro alargado de Horvath-Kawazoe (HK original)

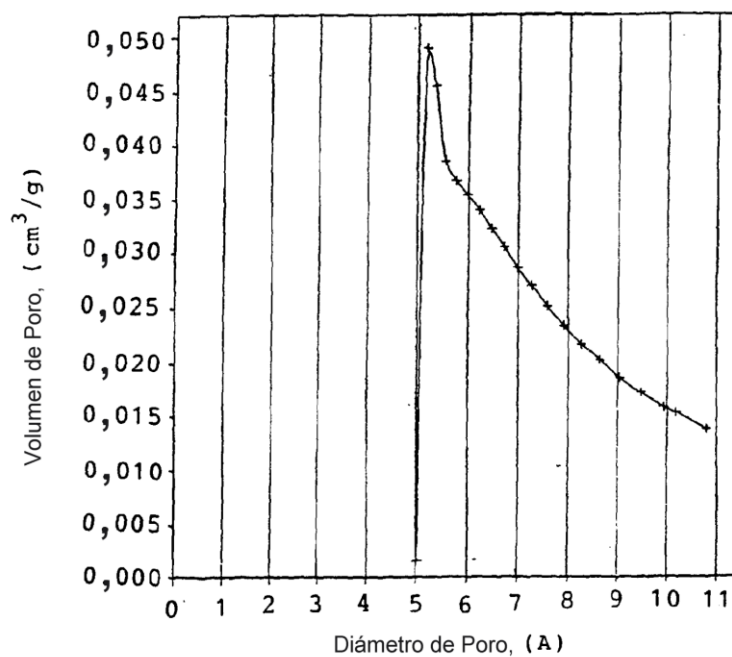


FIG. 3A

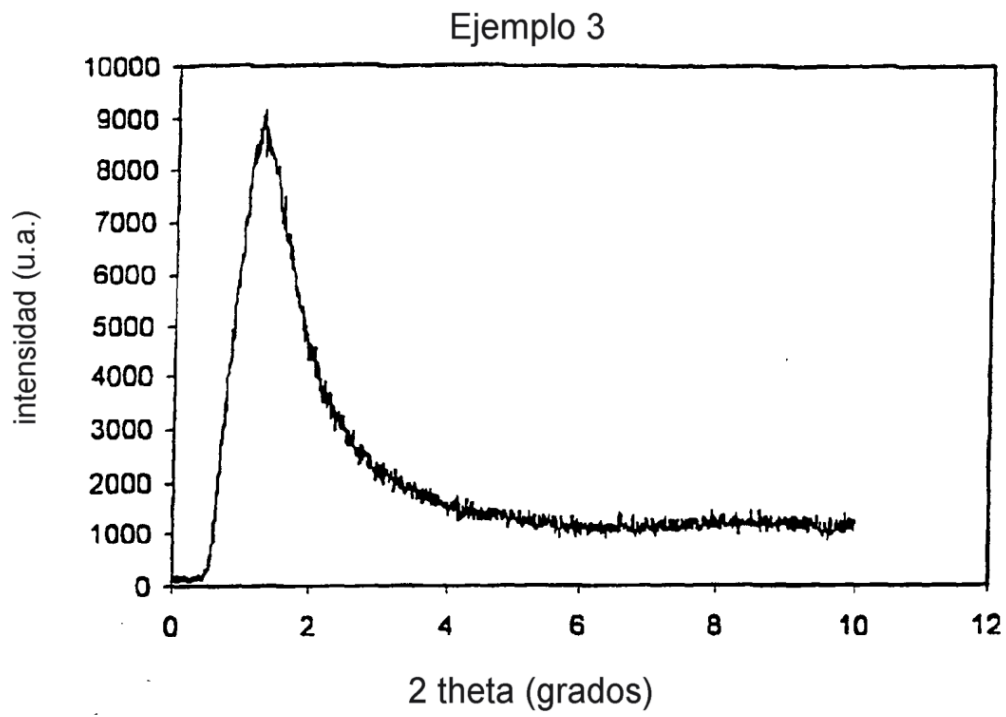


FIG. 4

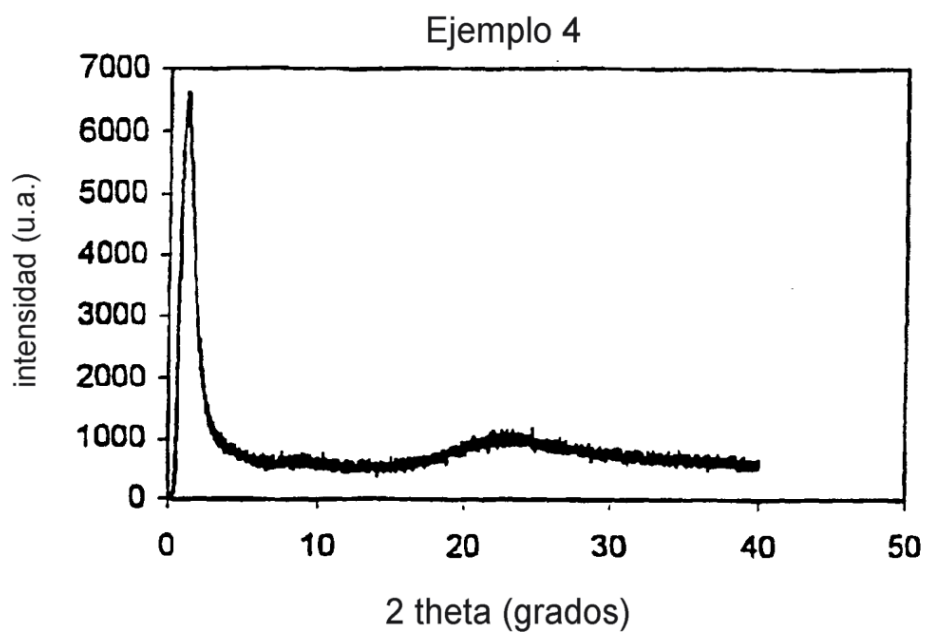


FIG. 3B

Figura 3B: Curva dV/dlogD de desorción de BJH para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 3

Inicio: 15/03/99 15:50:42
 Completado: 17/03/99 07:17:44
 Presentación de informe: 05/04/99 14:41:11
 Peso de la muestra: 0,2140 g
 Espacio libre caliente: 18,3702 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N2
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 56,4418 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

dV/dlog desorción BJH (D) Volumen de Poro

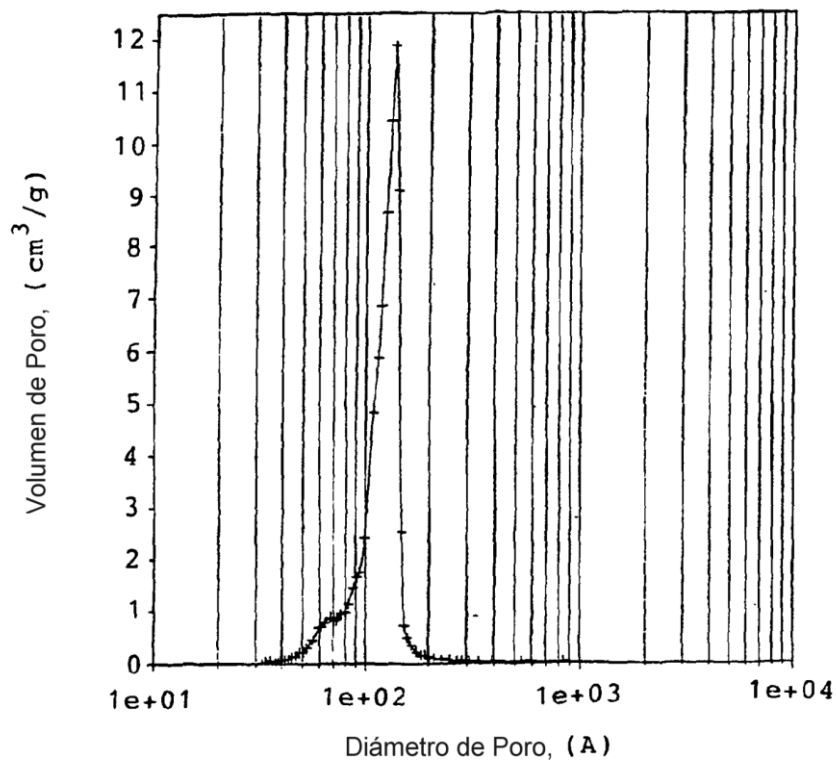


FIG. 3C

Figura 3C: Representación del volumen de poro diferencial de Horvath-Kawazoe con geometría de poro alargado para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 3.

Inicio: 15/03/99 15:50:42
 Completado: 17/03/99 07:17:44
 Presentación de informe: 14/07/99 13:57:03
 Peso de la muestra: 0,2140 g
 Espacio libre caliente: 18,3702 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N₂
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 56,4418 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

Representación del volumen de poro diferencial con geometría de poro alargado de Horvath-Kawazoe (HK original)

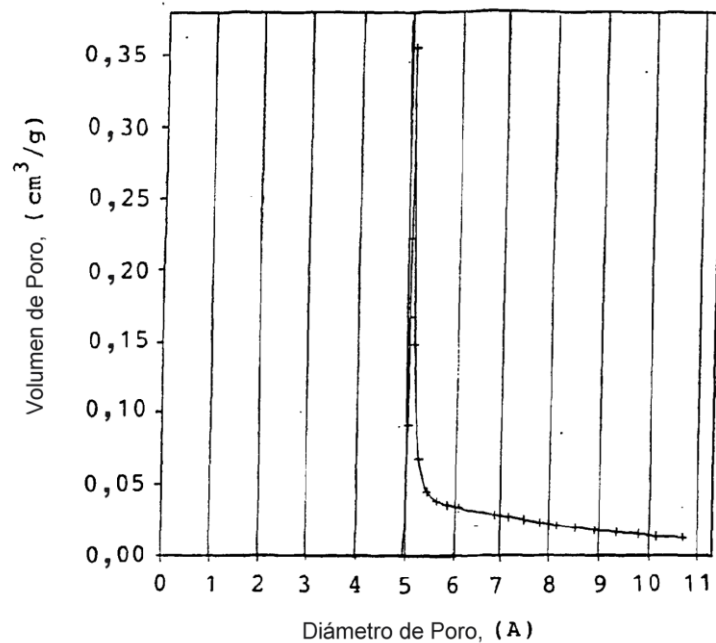


FIG. 5A

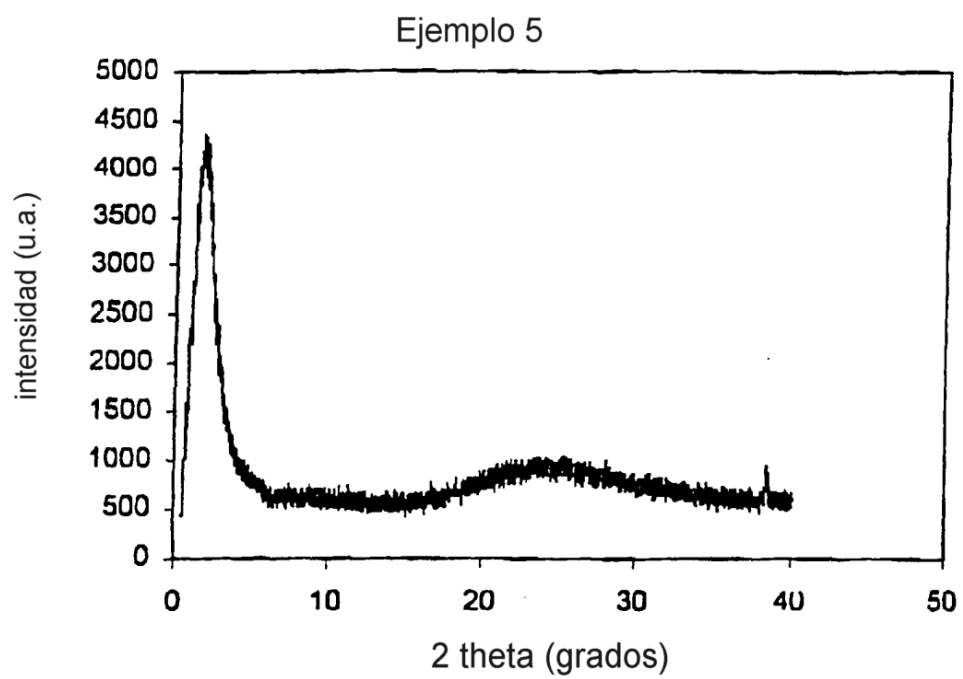


FIG. 6

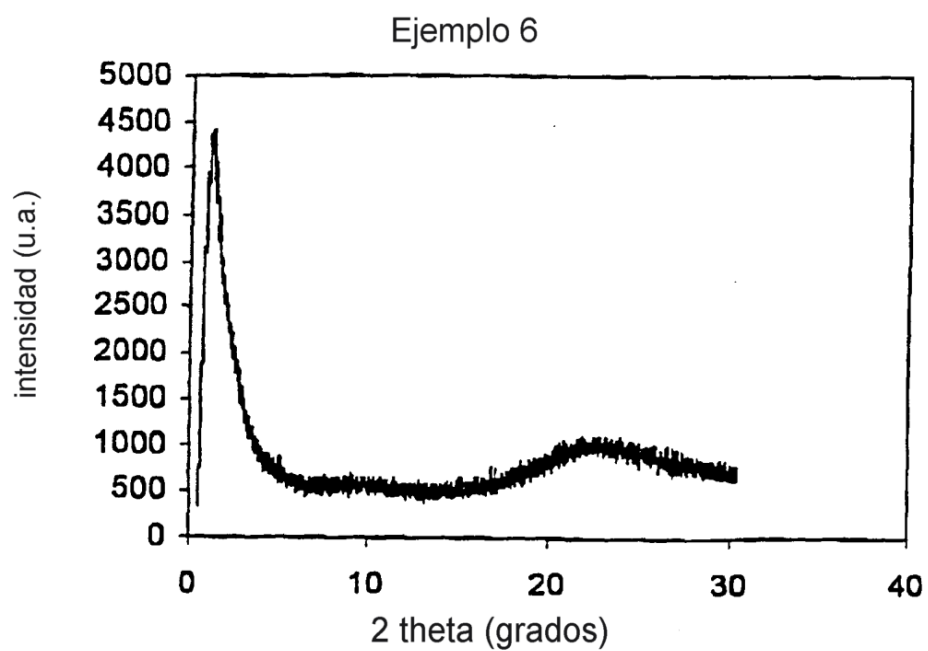


FIG: 5B

Figura 5B: Curva dV/dlogD de desorción de BJH para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 5.

Inicio: 26/07/99 11:03:10
 Completado: 27/07/99 23:22:25
 Presentación de informe: 29/07/99 16:21:36
 Peso de la muestra: 0,1220 g
 Espacio libre caliente: 18,1883 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N2
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 55,4195 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

dV/dlog desorción BJH (D) Volumen de Poro

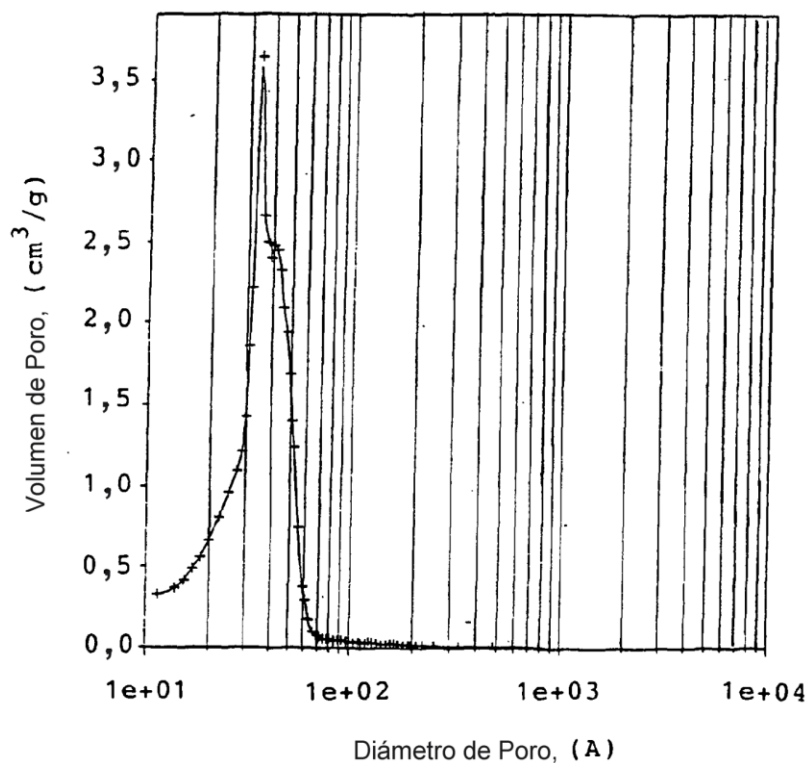


FIG. 5C

Figura 5C: Representación del volumen de poro diferencial de Horvath-Kawazoe con geometría de poro alargado para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 5.

Inicio: 26/07/99 11:03:10
 Completado: 27/07/99 23:22:25
 Presentación de informe: 29/07/99 16:21:36
 Peso de la muestra: 0,1220 g
 Espacio libre caliente: 18,1883 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N₂
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 55,4195 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

Representación del volumen de poro diferencial con geometría de poro alargado de Horvath-Kawazoe (HK original)

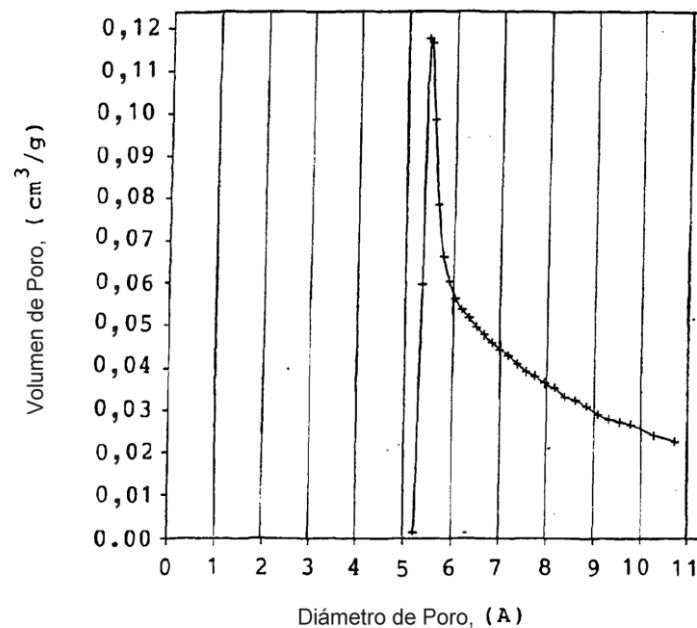
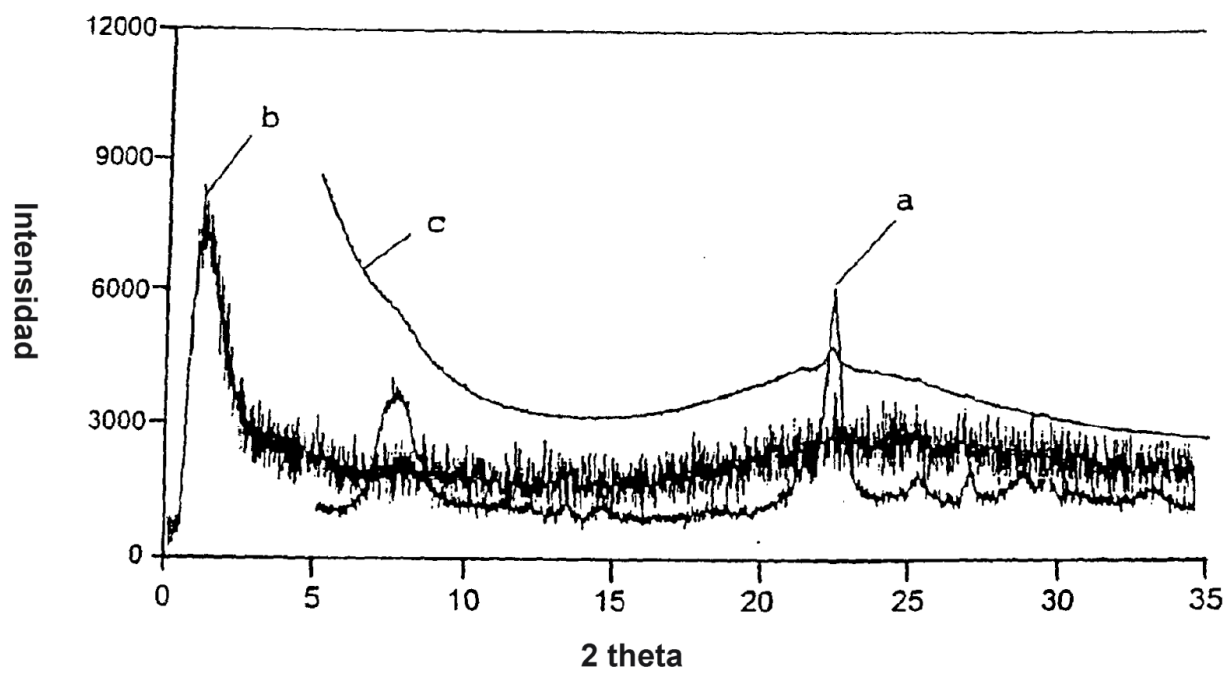


FIG. 7



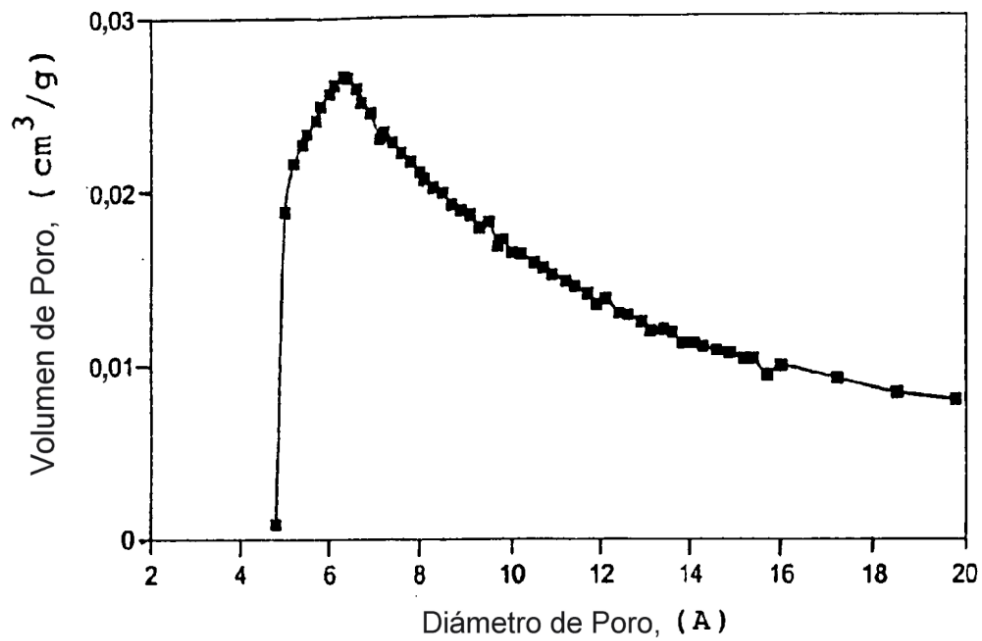
Patrones de XRD de (a) zeolita beta pura, (b) beta-TUD-1 y (c) medición de alta resolución de beta-TUD-1.

FIG. 8



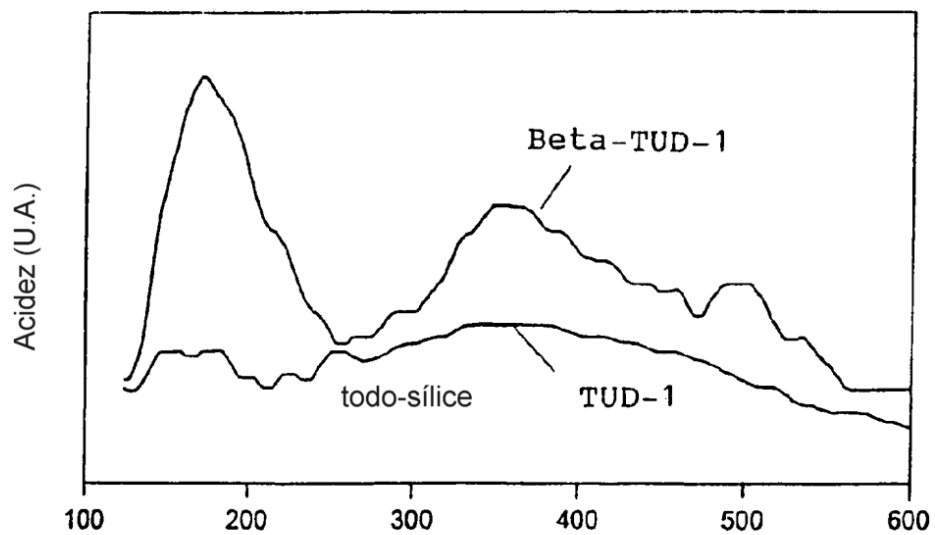
Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión del material preparado en el Ejemplo 8.

FIG. 9



Distribución del tamaño de microporos de beta-TUD-1

FIG. 10



NH₃-TPD de beta-TUD-1 y un producto mesoporoso todos-silíce como se produce en el Ejemplo 2 ("TUD-1")

FIG. II



Fotografía de Microscopio Electrónico de Transmisión del material producido en el Ejemplo 3.