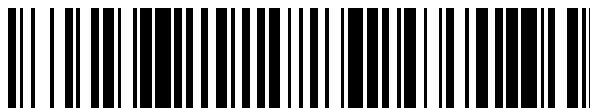


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 063**

21 Número de solicitud: 201230102

51 Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

25.01.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.08.2013

Fecha de la concesión:

18.06.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

26.06.2014

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (CSIC) (50.0%)
Serrano, 117
28006 Madrid (Madrid) ES y
UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**MOLINER MARÍN, Manuel;
GONZÁLEZ GONZÁLEZ, Jorge;
CORMA CANOS, Avelino y
REY GARCÍA, Fernando**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **Material ITQ-38, su procedimiento de obtención y su uso**

57 Resumen:

Material ITQ-38, su procedimiento de obtención y su uso.

La presente invención se refiere a un material cristalino que se ha denominado ITQ-38 y que tiene una composición molar en su estado calcinado y anhidro que viene dado por la ecuación:

$x \text{ X}_2\text{O}_3 : y \text{ YO}_2 : z \text{ ZO}_2$

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 5 e infinito, preferentemente entre 10 e infinito, y más preferentemente entre 10 y 150.

ES 2 421 063 B1

DESCRIPCIÓN**MATERIAL ITQ-38, SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SU USO****Campo de la técnica**

Esta patente se refiere a la síntesis de un nuevo
5 material cristalino poroso, ITQ-38, a su método de
preparación y a su uso en la conversión catalítica de
compuestos orgánicos.

Antecedentes

10 Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que
han encontrado importantes aplicaciones como catalizadores,
adsorbentes e intercambiadores iónicos. Muchos de estos
materiales zeolíticos tienen estructuras bien definidas que
forman canales y cavidades en su interior de tamaño y forma
15 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
20 pueden incluir en la red Si y otros elementos del grupo IIIA
del sistema periódico, todos ellos tetraédricamente
coordinados, estando los tetraedros unidos por sus vértices a
través de oxígenos formando una red tridimensional. La carga
negativa generada por los elementos del grupo IIIA en
25 posiciones de red está compensada por la presencia en el
cristal de cationes, como por ejemplo alcalinos o
alcalinotérreos. Un tipo de catión puede ser intercambiado
total o parcialmente por otro tipo de cationes mediante
técnicas de intercambio iónico, pudiendo variar así las
30 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
35 directores de estructura (ADE) pueden contener nitrógeno,
fósforo o enlaces P-N en su composición, y pueden dar lugar a
cationes orgánicos estables en el medio de reacción.

La movilización de la sílice se puede llevar a cabo en presencia de grupos OH^- y medio básico, que puede introducirse como hidróxido del mismo ADE, como por ejemplo hidróxido de tetrapropilamonio en el caso de la zeolita ZSM-5.

Descripción de la invención

En la presente invención se presenta un nuevo material cristalino poroso ITQ-38 que, tanto en su forma calcinada como sintetizada sin calcinar tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo que es diferente al de otros materiales zeolíticos conocidos y cuyas líneas de difracción más importantes vienen dadas en la Tabla 1 para la forma calcinada y en la Tabla 2 para la forma sin calcinar.

Tabla 1

$(d \pm 0.4)$ (Å)	Intensidad Relativa
20,8	md
12,8	d
12,6	d
11,6	md
10,4	mf
9,0	md

Tabla 2

$(d \pm 0.4)$ (Å)	Intensidad Relativa
20,8	md
12,8	md
12,6	md
11,6	md
10,4	mf
9,0	md

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. Los datos de difracción se registraron mediante un paso de 2θ de 0.01° en el que θ es el ángulo de Bragg y un tiempo de cuenta de 10 segundos por paso. Los espaciados interplanares, d , se calcularon en Amgstrons, y 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.

Otras líneas características del patrón de difracción de rayos X en polvo de la zeolita ITQ-38 en su forma calcinada y en su forma sin calcinar, se muestran tabuladas en las Tablas 3 y 4, respectivamente.

15

Tabla 3	
($d \pm 0.4$)	Intensidad
(Å)	Relativa
20,8	md
12,8	d
12,6	d
11,6	md
10,4	mf
9,0	md
8,6	d
8,1	md
6,4	md
5,9	md
5,6	md
4,7	md
4,5	md
4,3	md
4,1	md
4,0	md
3,9	md
3,8	md
3,7	md

ES 2 421 063 B1

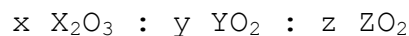
3,5	md
3,3	md
3,2	md
3,2	md

Tabla 4

(d ± 0.4) (Å)	Intensidad Relativa
20,8	md
12,8	md
12,6	md
11,6	md
10,4	mf
9,0	md
8,5	d
8,0	md
6,4	md
5,6	md
5,4	md
4,9	md
4,7	md
4,5	md
4,3	md
4,1	md
4,0	d
3,9	md
3,8	md
3,7	md
3,5	md
3,4	md
3,3	md
3,2	md
3,2	md

Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción listados para esta muestra como líneas sencillas o únicas, pueden estar formados por múltiples solapamientos o superposición de reflexiones que, en ciertas condiciones, tales como diferencias en cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Generalmente, los cambios cristalográficos pueden incluir pequeñas variaciones en los parámetros de la celda unidad y/o cambios en la simetría del cristal, sin que se produzca un cambio en la estructura. 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.

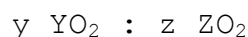
El material cristalino de esta invención denominado ITQ-38 tiene una composición molar en su estado calcinado y anhidro que viene dado por la ecuación:



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 5 e infinito, preferentemente entre 10 e infinito, y más preferentemente entre 10 y 150.

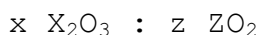
Según una realización particular de la presente invención, el valor de x puede ser igual a cero por lo que puede poseer una composición química:



donde:

- el valor de z/y está entre 5 e infinito, preferentemente entre 10 e infinito, y más preferentemente entre 10 y 150.

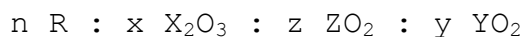
Según otra realización particular de la presente invención, el valor de y puede ser igual a cero por lo que puede poseer una composición química:



donde:

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

Según otra realización particular, el material cristalino microporoso puede poseer una composición química:



donde:

- R es un agente director de estructura, seleccionado preferentemente entre una amina, una sal de tetraalquilamonio, una molécula orgánica que contiene P , o una molécula orgánica que contiene enlaces $P-N$ y combinaciones de los mismos;
- el valor de $n/(x+y+z)$ está comprendido entre 3 y 0.000, preferentemente entre 1 y 0.001, y más preferentemente entre 1 y 0.05,

y porque tiene un patrón de rayos X representado en la tabla 2.

Según una realización particular el agente director de estructura es una sal de tetraalquilamonio, y de manera preferente es hidróxido de 1,1-dimetil-4-(1-metilpirrolidino-1-il)piperidino (ADE1).

Según una realización particular de la presente invención, el valor de x puede ser cero por lo que el material cristalino puede tener la siguiente composición química:



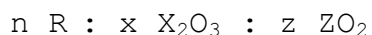
donde:

- el valor de $n/(y+z)$ está comprendido entre 3 y 0.000, preferentemente entre 1 y 0.001, y más preferentemente entre 1 y 0.05;

- el valor de z/y está entre 5 e infinito, preferentemente entre 10 e infinito, y más preferentemente entre 10 y 150.

También puede ocurrir que el valor de y sea igual a cero.

5 Según esta realización particular, el material cristalino podría tener la siguiente composición química:



donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito, más
10 preferentemente entre 20 e infinito;
- el valor de $n/(x+z)$ está comprendido entre 3 y 0.000, preferentemente entre 1 y 0.001, y más preferentemente entre 1 y 0.05.

Según una realización particular de la presente
15 invención, el componente orgánico del Agente Director de Estructura, se puede eliminar, por ejemplo, por extracción o por tratamiento térmico calentando a temperatura por encima de 250°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas, preferentemente entre 1 hora y 8 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
25 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,
30 IVB, VB, VIIB de la tabla periódica de los elementos.

Según una realización particular de la presente invención, el material cristalino descrito puede, además, combinarse íntimamente con componentes hidrogenantes-
deshidrogenantes seleccionados preferentemente entre platino,
35 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 (si 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.

La presente invención se refiere, también, al procedimiento de preparación del material cristalino ITQ-38 descrito anteriormente. Un procedimiento de preparación del material puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

a) preparación de una mezcla que contiene, al menos, H_2O , un óxido u otra fuente del material tetravalente Z, 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:

<u>Reactivos</u>	<u>Útil</u>	<u>Preferido</u>
$(YO_2 + ZO_2) / X_2O_3$	mayor de 2	mayor de 9
$H_2O / (YO_2 + ZO_2)$	1-50	2-30
$R / (YO_2 + ZO_2)$	0.000-3.0	0.05-1.0
ZO_2 / YO_2	mayor de 5	10-150

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.

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;
- R es un agente director de estructura, seleccionado preferentemente entre una amina, una sal de tetraalquilamonio, una molécula orgánica que contiene P, o una molécula orgánica que contiene enlaces P-N y combinaciones de los mismos, preferentemente es una sal

de tetraalquilamonio, y más preferentemente es hidróxido de 1,1-dimetil-4-(1-metilpirrolidino-1-il)piperidino (ADE1);

- 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 5 e infinito, preferentemente entre 10 e infinito, y más preferentemente entre 10 y 150;
- el valor de $n/(x+y+z)$ está comprendido entre 3 y 0.000, preferentemente entre 1 y 0.001, y más preferentemente entre 1 y 0.05.

Según una realización particular en la que Z es una mezcla de Si y Ge, el rango $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ sería mayor de 1, preferentemente mayor de 2.

Según una realización particular de la presente invención, el valor de x puede ser cero por lo que el material cristalino obtenido con el procedimiento de la presente invención puede tener la siguiente composición química:

$$n \text{ R} : y \text{ YO}_2 : z \text{ ZO}_2$$

donde:

- el valor de $n/(y+z)$ está comprendido entre 3 y 0.000, preferentemente entre 1 y 0.001, y más preferentemente entre 1 y 0.05;
- el valor de z/y está comprendido entre 5 e infinito, preferentemente entre 10 e infinito, y más preferentemente entre 10 y 150.

También puede ocurrir que el valor de y sea igual a cero. Según esta realización particular, el material cristalino obtenido con el procedimiento de la presente invención podría tener la siguiente composición química:

$$n \text{ R} : x \text{ X}_2\text{O}_3 : z \text{ ZO}_2$$

donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito, más preferentemente entre 20 e infinito;
- el valor de $n/(x+z)$ está comprendido entre 3 y 0.000, preferentemente entre 1 y 0.001, y más preferentemente entre 1 y 0.05.

Según una realización particular, el material cristalino ITQ-38, se puede preparar a partir de una mezcla de reacción que contiene H_2O , 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 Z, como por ejemplo Si; una fuente de Ge, como por ejemplo GeO_2 , y un agente orgánico director de estructura (R) generalmente una sal de amonio cuaternario, preferentemente el hidróxido. Agentes orgánicos directores de estructura (R), que contengan P o enlaces P-N, también pueden ser introducidos en la mezcla reactiva.

La cristalización de ITQ-38 se puede llevar a cabo en estático o 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 60 días.

Al finalizar la etapa de cristalización, se separan los cristales de ITQ-38 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 ITQ-38 como semillas, en cantidades de hasta 25% en peso respecto del total de óxidos, a la mezcla de síntesis. Estas pueden ser adicionadas previamente o durante la cristalización de ITQ-38.

Según una realización particular de la presente invención, el proceso de obtención del material cristalino puede comprender un paso de calcinación de dicho material cristalino que se puede llevar a cabo a una temperatura seleccionada entre 200 y 1000°C.

Además, según una realización particular, el material cristalino calcinado puede sufrir un proceso de lavado que puede comprender al menos:

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 está seleccionada entre una disolución acuosa, alcohólica, orgánica o mezcla de ellas. Esta etapa de lavado se puede llevar a cabo de manera preferente a una temperatura entre 0 y 200°C.

5 Además, el material ITQ-38 calcinado o el material ITQ-38 calcinado y lavado puede ser sometido a uno o más tratamientos post-síntesis. Según una realización particular, dicho tratamiento post-síntesis puede comprender al menos:

10 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; preferentemente dicha disolución está seleccionada entre una disolución acuosa, alcohólica, orgánica o mezcla de ambas.

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

 c) activación del material mediante calcinación a temperaturas seleccionadas entre 200°C y 1000°C.

20 Según una realización particular, los pasos a y b del tratamiento post-síntesis se llevan a cabo a una temperatura entre 0 y 200°C.

 La presente invención también se refiere al uso del material ITQ-38 para la conversión de compuestos orgánicos.

25 Según una realización particular, el material descrito anteriormente y obtenido según el procedimiento de obtención descrito anteriormente puede ser utilizado para la transformación de compuestos orgánicos, preferentemente para convertir alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido.

30 Según otra realización particular, el material ITQ-38 puede ser utilizado en procesos de craqueo catalítico de hidrocarburos.

35 Además, según otra realización particular, el material ITQ-38 puede ser utilizado en procesos de alquilación de compuestos aromáticos con alcoholes u olefinas.

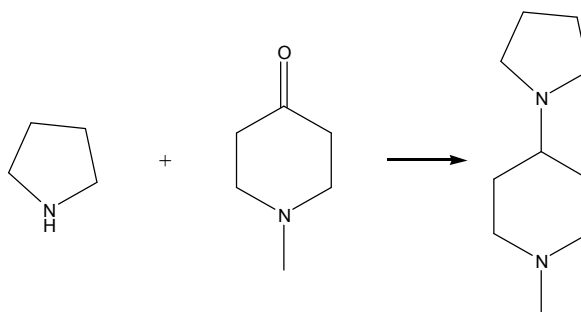
 El material descrito según la presente invención puede ser peletizado de acuerdo con técnicas conocidas, y puede ser utilizado como componente de catalizadores de craqueo

catalítico de hidrocarburos, hidro-craqueo catalítico de hidrocarburos, alquilación de aromáticos con olefinas y en procesos de esterificación, acilación, reacción de anilina con formaldehído en su forma ácida y/o intercambiado con cationes adecuados.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Síntesis del agente director de estructura: hidróxido de 1,1-dimetil-4-(1-metilpirrolidino-1-il) piperidinio (ADE1)

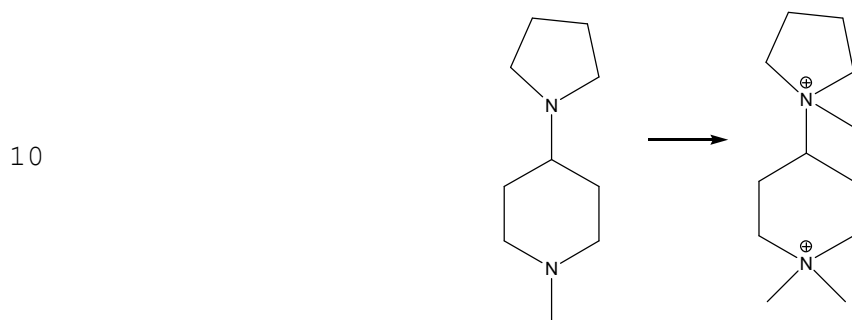
El catión orgánico se prepara de la siguiente manera: 10 g de pirrolidina se disuelven en 100 ml de metanol, y esta disolución se acidifica con HCl (5 N en metanol) hasta alcanzar pH=7.5, enfriando la mezcla continuamente mediante un baño externo a 0°C. A continuación se adiciona 10 g de 1-metil-4-piperidona, seguidos de 3.5 g de NaBH₃CN. La mezcla resultante se mantiene a temperatura ambiente y agitación continua durante 72 horas.



Al crudo obtenido, se le adiciona lentamente HCl hasta alcanzar un pH inferior a 2, siendo desplazado el HCN formado mediante una corriente de nitrógeno. La disolución resultante se concentra mediante rotavapor. Posteriormente, se adiciona una disolución de KOH (25% en peso) hasta alcanzar un pH superior a 12. En este paso, aparece un precipitado blanco. La mezcla resultante se satura con NaCl, y se vierte sobre agua. Finalmente, la diamina 1-metil-4-pirrolidin-1-il-piperidina se extrae con éter dietílico y se seca con MgSO₄ anhidro.

La cuaternización de la diamina se realiza de la siguiente manera: sobre una disolución de 10.4 g de diamina

en 80 ml de MeOH se adicionan 42.2 g de ioduro de metilo. La mezcla se mantiene en agitación continua a temperatura ambiente durante 7 días, formándose un precipitado blanco. Este sólido se filtra a vacío. Su caracterización se realiza mediante análisis elemental y resonancia magnética.



15 Ejemplo 2: Síntesis de ITQ-38

Se disuelven 0.044 g de GeO_2 y 0.003 g de Al_2O_3 en 2.177 g de una disolución de hidróxido de ADE1 (6.61% en peso). Se añade 0.331 g de Ludox AS-40 en la disolución anterior, dejando la mezcla evaporar en agitación hasta alcanzar la composición final:

20 0.84 SiO_2 : 0.16 GeO_2 : 0.009 Al_2O_3 : 0.24 $\text{R}(\text{OH})_2$: 14.2 H_2O

donde R es ADE1.

El gel se calienta durante 14 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en estático. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-38.

El material se calcina a 540°C durante 3 horas en flujo de aire para eliminar la materia orgánica. El patrón de difracción de rayos X de polvo del sólido contiene los picos característicos de la zeolita ITQ-38, mostrados en la Tabla 1.

35 Ejemplo 3: Síntesis de ITQ-38

Se disuelven 0.044 g de GeO_2 en 2.194 g de una disolución de hidróxido de ADE1 (6.61% en peso). A la disolución anterior, se añaden 0.071 g de una disolución de H_3BO_3 (5% en

peso) y 0.323 g de Ludox AS-40, dejando la mezcla evaporar en agitación hasta alcanzar la composición final:

0.84 SiO₂ : 0.16 GeO₂ : 0.011 B₂O₃ : 0.24 R(OH)₂ : 14.5 H₂O
donde R es ADE1.

5 El gel se calienta durante 14 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en estático. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C muestra los picos característicos de la zeolita ITQ-38.

10

Ejemplo 4: Síntesis de ITQ-38

Se disuelven 0.044 g de GeO₂ en 2.197 g de una disolución de hidróxido de ADE1 (6.61% en peso). A la disolución anterior, se añaden 0.167 g de una disolución de H₃BO₃ (5% en
15 peso) y 0.321 g de Ludox AS-40, dejando la mezcla evaporar en agitación hasta alcanzar la composición final:

0.835 SiO₂ : 0.165 GeO₂ : 0.026 B₂O₃ : 0.24 R(OH)₂ : 14.5 H₂O
donde R es ADE1.

20 El gel se calienta durante 14 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en estático. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C muestra los picos característicos de la zeolita ITQ-38.

25

Ejemplo 5: Síntesis de ITQ-38

Se disuelven 0.079 g de GeO₂ en 3.077 g de una disolución de hidróxido de ADE1 (5.64% en peso). A la disolución anterior, se añaden 0.075 g de una disolución de H₃BO₃ (5% en
30 peso) y 0.358 g de Ludox AS-40, dejando la mezcla evaporar en agitación hasta alcanzar la composición final:

0.760 SiO₂ : 0.240 GeO₂ : 0.01 B₂O₃ : 0.24 R(OH)₂ : 19.1 H₂O
donde R es ADE1.

35 El gel se calienta durante 14 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en estático. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y

secar a 100°C muestra los picos característicos de la zeolita ITQ-38.

Ejemplo 6: Síntesis de ITQ-38 utilizando como siembra cristales de ITQ-38

Se disuelven 0.078 g de GeO_2 en 3.075 g de una disolución de hidróxido de ADE1 (5.64% en peso). A la disolución anterior, se añaden 0.079 g de una disolución de H_3BO_3 (5% en peso) y 0.343 g de Ludox AS-40, dejando la mezcla evaporar en agitación hasta alcanzar la composición final:

0.754 SiO_2 : 0.246 GeO_2 : 0.01 B_2O_3 : 0.25 R(OH)_2 : 19.9 H_2O

donde R es ADE1.

Una vez alcanzada la composición final deseada en el gel, se añaden 0.016 g de cristales de ITQ-38 como siembra.

El gel se calienta durante 14 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en estático. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C muestra los picos característicos de la zeolita ITQ-38.

REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino microporoso, caracterizado porque posee una composición química:

$$x \text{ X}_2\text{O}_3 : y \text{ YO}_2 : z \text{ ZO}_2$$

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 5 e infinito;

y porque sus líneas principales del patrón de difracción de rayos X en su forma sin calcinar se detallan en la Tabla 2, mientras que las líneas principales del patrón de difracción de rayos X en su forma calcinada se detallan en la Tabla 1:

Tabla 1

$(d \pm 0.4)$ (Å)	Intensidad Relativa
20,8	md
12,8	d
12,6	d
11,6	md
10,4	mf
9,0	md

Tabla 2

$(d \pm 0.4)$ (Å)	Intensidad Relativa
20,8	md
12,8	md
12,6	md
11,6	md

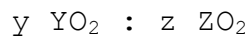
10,4	mf
9,0	md

2. Un material cristalino microporoso 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 10 e infinito.

3. Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque Z es Si.

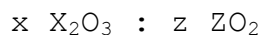
4. Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque x es igual a cero y posee una composición química:



donde el valor de z/y está entre 5 e infinito.

5. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 4, caracterizado porque z/y está entre 10 e infinito.

6. Un material cristalino microporoso 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.

7. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 6, caracterizado porque el valor de z/x está comprendido entre 20 e infinito.

8. Un material cristalino microporoso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque posee una composición química:



donde:

- R es un agente director de estructura;
 - el valor de $n/(x+y+z)$ está comprendido entre 3 y 0.000;
- 5 y porque tiene un patrón de rayos X representado en la tabla 4:

Tabla 4	
(d ± 0.4) (Å)	Intensidad Relativa
20,8	md
12,8	md
12,6	md
11,6	md
10,4	mf
9,0	md
8,5	d
8,0	md
6,4	md
5,6	md
5,4	md
4,9	md
4,7	md
4,5	md
4,3	md
4,1	md
4,0	d
3,9	md
3,8	md
3,7	md
3,5	md
3,4	md
3,3	md
3,2	md
3,2	md

9. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 8, caracterizado porque el valor de $n/(x+y+z)$ está comprendido entre 1 y 0.001.

5 **10.** Un material cristalino microporoso según la reivindicación 8, caracterizado porque el agente director de estructura R está seleccionado entre una amina, una sal de tetraalquilamonio, una molécula orgánica que contiene P, o
10 una molécula orgánica que contiene enlaces P-N y combinaciones de los mismos.

11. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 10, caracterizado porque el agente director de estructura es una sal de tetraalquilamonio.

15

12. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 11, caracterizado porque R es hidróxido de 1,1-dimetil-4-(1-metilpirrolidino-1-il)piperidino (ADE1).

20 **13.** Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado porque x es igual a cero y posee una composición química:

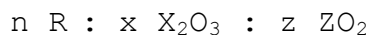


donde:

- 25
- el valor de $n/(y+z)$ está comprendido entre 3 y 0.000,
 - el valor de z/y está entre 5 e infinito.

14. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 13, caracterizado porque el valor de $n/(y+z)$
30 está entre 1 y 0.001 y el valor de z/y está entre 10 e infinito.

15. Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado porque y es igual
35 a cero y posee una composición química:



donde:

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

- el valor de $n/(x+z)$ está comprendido entre 3 y 0.000.

16. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 12, caracterizado porque el valor de $n/(x+z)$ está comprendido entre 1 y 0.001 y el valor de z/x está comprendido entre 20 e infinito.

17. Un material cristalino microporoso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho material se combina con componentes hidrogenantes-deshidrogenantes.

18. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 17, caracterizado porque dichos componentes hidrogenantes-deshidrogenantes están seleccionados entre platino, paladio, níquel, renio, cobalto, tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, manganeso, hierro y combinaciones de los mismos.

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

- a) preparación de una mezcla que contiene, al menos, 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:

$(YO_2 + ZO_2) / X_2O_3$	mayor de 2
$H_2O / (YO_2 + ZO_2)$	1-50
$R / (YO_2 + ZO_2)$	0.00-3.0
ZO_2 / YO_2	mayor de 5

- 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;

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;
- 5 • Z es un elemento tetravalente seleccionado entre Si, Ge o mezclas de ellos;
- R es un agente director de estructura.

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

15 **21.** Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 y 20, caracterizado porque el agente director de estructura R es una amina, una sal de tetraalquilamonio, una molécula orgánica que contiene P, una molécula orgánica que contiene enlaces P-N o combinaciones de los mismos.

20 **22.** Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 21, caracterizado porque R una sal de tetraalquilamonio.

25 **23.** Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 22, caracterizado porque R es hidróxido de 1,1-dimetil-4-(1-metilpirrolidino-1-il)piperidino (ADE1).

30 **24.** Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, caracterizado porque x es igual a cero y posee una composición química:

$$n \text{ R} : y \text{ YO}_2 : z \text{ ZO}_2$$

donde:

- el valor de $n/(y+z)$ está comprendido entre 3 y 0.00;
- el valor de z/y está entre 5 e infinito.

35 **25.** Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 24, caracterizado porque el valor de $n/(y+z)$ está entre 1 y 0.001 y el valor de z/y está entre 10 e infinito.

26. Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, caracterizado porque y es igual a cero y posee una composición química:

$$n R : x X_2O_3 : z ZO_2$$

donde:

- el valor de z/x está comprendido entre 9 e infinito;
- el valor de $n/(x+z)$ está comprendido entre 3 y 0.000.

27. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 26, caracterizado porque el valor de z/x está comprendido entre 20 e infinito y el valor de $n/(x+z)$ está comprendido entre 1 y 0.001.

28. Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 27, caracterizado porque se añaden a la mezcla de síntesis cristales de zeolita ITQ-38 que actúan como siembra.

29. Procedimiento de obtención de un material según reivindicación 28, caracterizado porque dichos cristales de zeolita ITQ-38 que actúan como siembra se añaden en una proporción de hasta 25% en peso respecto al peso total de óxidos.

30. Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 29, caracterizado porque comprende, además, la calcinación del material cristalino obtenido.

31. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 30, caracterizado porque la calcinación se lleva a cabo a una temperatura entre 200 y 1000°C.

32. Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 y 31, caracterizado porque comprende, además, al menos un proceso de lavado del material calcinado.

33. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 32, 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 **34.** Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 33, caracterizado porque dicha disolución está seleccionada entre una disolución acuosa, alcohólica, orgánica o mezcla de ellas.

15 **35.** Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 34, caracterizado porque dicho lavado se realiza a una temperatura entre 0 y 200°C.

20 **36.** Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 35, caracterizado porque comprende, además uno o varios procesos post-síntesis.

25 **37.** Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 36, caracterizado porque dicho tratamiento post-síntesis comprende al menos:

- 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;
- 30 b) recuperación del sólido mediante filtración, centrifugación o cualquier técnica de separación de sólidos de líquidos;
- c) activación del material mediante calcinación a temperaturas superiores a 200°C.

35

38. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 37, caracterizado porque la disolución está

seleccionada entre una disolución acuosa, alcohólica, orgánica o mezcla de ambas.

5 **39.** Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 37, caracterizado porque el paso a y b del tratamiento post-síntesis se lleva a cabo a una temperatura entre 0 y 200°C.

10 **40.** Uso de un material descrito según las reivindicaciones 1 a 18, y obtenido según el procedimiento de obtención descrito en las reivindicaciones 19 a 39, para la transformación de compuestos orgánicos.

15 **41.** Uso de un material según la reivindicación 40, para convertir alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido.

20 **42.** Uso de un material según la reivindicación 40, en procesos de craqueo catalítico de hidrocarburos.

43. Uso de un material según la reivindicación 40, en procesos de alquilación de compuestos aromáticos con alcoholes u olefinas.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201230102

②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.01.2012

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B39/48** (2006.01)
B01J29/04 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2303787 A1 (UNIV VALENCIA POLITECNICA et al.) 16.08.2008, ejemplos 1-5; reivindicaciones 6,16.	1-43
A	WO 2006071871 A1 (SAUDI BASIC IND CORP et al.) 06.07.2006, ejemplo 1.	1-43
A	EP 2196437 A1 (IFP) 16.06.2010, reivindicaciones 1-9.	1-43

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
07.11.2012

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

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

C01B, B01J

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, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.11.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-43	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-43	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	ES 2303787 A1 (UNIV VALENCIA POLITECNICA et al.)	16.08.2008
D02	WO 2006071871 A1 (SAUDI BASIC IND CORP et al.)	06.07.2006
D03	EP 2196437 A1 (IFP)	16.06.2010

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 un material cristalino microporoso caracterizado por su patrón de difracción de rayos x correspondiente, su procedimiento de obtención mediante el uso de un agente director de estructura orgánico (hidróxido de 1,1-dimetil-4-(1-metilpirrolidino-1-il) piperidino) y su uso para la transformación de compuestos orgánicos.

El documento D01 describe un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, su procedimiento de obtención a partir de un agente director de estructura orgánico (un catión orgánico a partir de la cuaternización de la diamina 1-propil-4-pirrolidin-1-il-piperidina) y su uso para la transformación de compuestos orgánicos (ejemplos 1-5, reivindicaciones 6, 16).

El documento D02 describe un procedimiento de preparación de una zeolita que contiene germanio en su estructura. Dicha zeolita se obtiene a partir de la preparación de dos soluciones que contienen óxido de germanio y aluminato sódico respectivamente. Se adiciona sílice a la disolución de germanio y, a continuación, se mezcla con la solución de aluminato sódico y con hidróxido de tetra n-propil amonio durante 1h. El producto resultante se calienta a 160°C durante 36h bajo agitación constante (ejemplo 1).

El documento D03 describe un procedimiento de preparación de un sólido cristalino que se obtiene a partir de la mezcla de un elemento X (silicio, germanio o mezcla de los mismos), un elemento Y (aluminio, hierro, galio, boro o mezcla de los mismos) e hidróxido de hexametonio como agente director de estructura y el tratamiento hidrotermal de la mezcla resultante (reivindicaciones 1-9).

Ninguno de los documentos D01-D03 describe un material cristalino que presente el mismo patrón de difracción de rayos X que el material de la presente invención. Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho material a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-43 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)