

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
13 de diciembre de 2018 (13.12.2018) **WIPO | PCT**

(10) Número de publicación internacional
WO 2018/224711 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

C01B 39/36 (2006.01) *B01J 29/70* (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01) *B01J 29/06* (2006.01)
C01B 39/04 (2006.01) *C10G 45/64* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2018/070399

(22) Fecha de presentación internacional:

01 de junio de 2018 (01.06.2018)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 201730770 05 de junio de 2017 (05.06.2017) ES

(71) Solicitantes: **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA** [ES/ES]; Ctro. Apoyo a la Innovación, la Investigación y la Transferencia de Tecnología, CTT, Edif.6 G, Camino de la Vera, s/n, 46022 Valencia (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **GALLEGO SÁNCHEZ, Eva María**; Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València (Edif. 6C), Avda. Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia (ES). **PARIS CARRIZO, Cecilia Gertrudis**; Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València (Edif. 6C), Avda. Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia (ES). **MARTÍNEZ TRIGUERO, Luis-Joaquín**; Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València (Edif. 6C), Avda. Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia (ES). **MOLINER MARÍN, Manuel**; Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València (Edif. 6C), Avda. Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia (ES). **CORMA CANOS, Avelino**; Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València (Edif. 6C), Avda. Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE MFI ZEOLITE, SYNTHESIS METHOD AND USE THEREOF IN CATALYTIC APPLICATIONS

(54) Título: SÍNTESIS DE LA ZEOLITA MFI EN SU FORMA NANOCRISTALINA, PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS Y SU USO EN APLICACIONES CATALÍTICAS

(57) Abstract: The present invention relates to a new process for synthesising a crystalline material comprising the zeolite structure MFI in nanocrystalline form, and which can comprise at least the following steps: (i) preparing a mixture comprising at least one source of water, at least one source of a tetravalent element Y, at least one source of a trivalent element X, at least one source of an alkali cation or alkaline earth metal cation (A), and at least one organic molecule (ADEO1), wherein ADEO1 is preferably a monocyclic quaternary ammonium with the structure $R_1R_2GycioN^+$, the molar composition of the mixture being $n X_2Q_3 : YO_2 : a A : m ADEO1 : z H_2O$; (ii) crystallising this mixture in a reactor; and (iii) recovering the crystalline material obtained.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un nuevo proceso de síntesis de un material cristalino que presenta la estructura zeolítica MFI en su forma nanocrystalina, y que puede comprender, al menos, los siguientes pasos: i) Preparación de una mezcla que comprenda al menos una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y, al menos una fuente de un elemento trivalente X, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), y al menos una molécula orgánica (ADEO1), donde ADEO1 es preferentemente un amonio cuaternario monocíclico con la estructura $R_1R_2GycioN^+$. La composición molar de la mezcla es: $n X_2Q_3 : YO_2 : a A : m ADEO1 : z H_2O$; ii) Cristalización de esta mezcla en un reactor; y iii) Recuperación del material cristalino obtenido.



WO 2018/224711 A1

SÍNTESIS DE LA ZEOLITA MFI EN SU FORMA NANOCRISTALINA,
PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS Y SU USO EN APLICACIONES CATALÍTICAS

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

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La síntesis de la zeolita con estructura MFI fue descrita por primera vez en su forma aluminosilicato utilizando la molécula orgánica tetrapropilamonio (TPA) como agente director de estructura orgánico (ADEO) (Argauer et al., *US Patent 3702886*, 1972). La estructura MFI presenta dos sistemas de canales interconectados, delimitados por 10-átomos, y cuya apertura de poro es ~ 5.5 Å (Kokotailo et al., *Nature*, 1978, 272, 437).

El uso del catión TPA como ADEO también permite la preparación de la estructura MFI con otras composiciones químicas, como por ejemplo en su forma galosilicato (*Lalik et al., J. Phys. Chem., 1992, 96, 805*), borosilicato (*Coudurier et al., J. Catal., 1987, 108, 1*), titanosilicato (*Taramasso et al., U.S. Patent 4410501, 1983*), o estañosilicato (*Mal et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 1933*), entre otras. La posibilidad de preparar la estructura zeolítica MFI con diversas composiciones, le confiere interesantes propiedades catalíticas en un gran número de procesos químicos, tanto petroquímicos como de química fina (*Tabak et al., Catal. Today, 1990, 6, 307; Notari, Catal. Today, 1993, 18, 163*).

La síntesis de zeolitas en su forma nanocristalina, es decir, con tamaños de cristal muy pequeños (< 100 nm), ha recibido una gran atención en los últimos años, dado que este tipo de materiales permiten mejorar la eficiencia de los procesos catalíticos que requieren la presencia de reactivos y/o productos voluminosos, favoreciendo considerablemente su difusión a través de los cristales, y minimizando los procesos de desactivación (*Zheng et al. J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 16756*). No obstante, la preparación de una determinada zeolita en su forma nanocristalina de una manera eficiente y general, es decir, con amplios rangos de composición química, buenos rendimientos de síntesis ($>80\%$), y presentando tamaños de partícula homogéneos

con un tamaño de partícula promedio inferior a los 50 nm, es una tarea complicada.

La síntesis de la estructura MFI en su forma nanocristalina se ha estudiado utilizando TPA como ADEO (*Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, 39, 135). El tamaño de partícula final, la composición química y el rendimiento de síntesis de la zeolita MFI en su forma nanocristalina, se ven claramente influenciados por la fuente de aluminio utilizada, el pH de síntesis, dilución del medio, o la presencia de cationes alcalinos, entre otros factores.

Se han descrito otras metodologías de síntesis en la literatura utilizando TPA como ADEO, incluyendo su síntesis confinada en el interior de soportes ordenados (*Madsen et al., Chem. Commun.*, 1999, 673), empleando radiación microondas (*Hu et al., Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, 119, 306), utilizando medios alcohólicos (*Persson et al., Zeolites*, 1994, 14, 557; *Majano et al., Adv. Mater.*, 2006, 18, 2440), o introduciendo surfactantes o polímeros en el medio de síntesis (*Zhu et al., J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 331, 432; *Xin et al., Chem. Commun.*, 2009, 7590), entre otros. Desafortunadamente, todas estas metodologías de síntesis introducen limitaciones económicas importantes para la preparación a escala industrial del material MFI en forma nanocristalina.

20

Se ha descrito el empleo de moléculas orgánicas dicatiónicas voluminosas como ADEOs eficientes para sintetizar la estructura MFI con tamaños de partícula muy pequeños, con buenos rendimientos de síntesis y amplios rangos de composición química. Por ejemplo, Ryoo et al. han empleado ADEOs dicatiónicos con cadenas alifáticas largas ($>C_{16}$), tales como $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ (*Choi et al., Nature* 2009, 461, 246; *Kim et al., Chem. Mater.* 2017, 29, 1752). Otros autores han empleado moléculas voluminosas similares con cadenas alifáticas largas ($>C_{16}$) capaces de auto ensamblarse y actuar como dímeros voluminosos para dirigir la formación de la estructura MFI con tamaños de partícula muy pequeños (*Xu et al., Nat. Commun.*, 2014, 5(4262):1). Por otro lado, Burton también emplea ADEOs dicatiónicos voluminosos derivados de alquilpirrolidinas para la síntesis de la estructura MFI nanocristalina (Burton, WO2014/099261, 2014). Estos procedimientos de síntesis con ADEOs voluminosos, requieren del uso de cadenas alifáticas largas y/o del uso de diferentes etapas de síntesis, lo cual puede encarecer la preparación del ADEO para la síntesis de la estructura MFI en su forma nanocristalina.

35

Recientemente, Tsapatsis et al. han sido capaces de sintetizar la estructura cristalina MFI en su forma nanocristalina, utilizando como ADEO el catión tetrabutilfosfonio (*Ren et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 10848*). Desafortunadamente, este procedimiento necesita el uso de ADEOs derivados de fosfinas, lo cual presenta
5 algunas desventajas importantes. Por un lado, las moléculas orgánicas derivadas de las fosfinas muestran serios problemas para el medioambiente y la salud, asociados inevitablemente a su uso. Por otro lado, la eliminación completa de las especies fosforadas atrapadas en el interior de las cavidades zeolíticas es muy complicada, especialmente en zeolitas de poro pequeño, y su proceso de eliminación requiere de
10 etapas de calcinación a muy altas temperaturas y atmósferas de hidrógeno para la completa descomposición/eliminación de dichas especies.

Así pues, existe la necesidad por parte de la industria química en encontrar moléculas orgánicas más sencillas, como por ejemplo ADEOs monocatiónicos que no estén
15 basados en derivados de fosfinas, y que sean capaces de dirigir la formación de la estructura MFI en su forma nanocristalina con tamaños de cristal menores de 50 nm, con amplios rangos de composición química y buenos rendimientos de síntesis (>90%).

A pesar de los avances mostrados en la síntesis de la estructura MFI en su forma nanocristalina, existe una clara necesidad por parte de la industria química en mejorar su síntesis para su posterior aplicación en diversos procesos catalíticos, y de manera
20 más particular para su uso como catalizador en los procesos de metanol a propeno, dealquilación-transalquilación de alquil-aromáticos y craqueo e hidrocrqueo catalítico, entre otros.
25

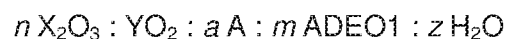
DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de la zeolita con
30 estructura MFI en su forma nanocristalina, que utiliza un ADEO monocatiónico no derivado de fosfinas para obtener altos rendimientos de síntesis (> 80%) y un tamaño de cristal promedio menor de 50 nm. La presente invención también se refiere al posterior uso de dicho material sintetizado como catalizador en diversos procesos catalíticos, preferentemente como catalizador en el proceso de metanol a olefinas
35 (MTO).

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de un material cristalino que presenta la estructura zeolítica MFI en su forma nanocristalina y que puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

- 5 i) Preparación de una mezcla que comprenda al menos una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y, al menos una fuente de un elemento trivalente X, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), y al menos una molécula orgánica (ADEO1) con la estructura $R_1R_2\text{CycloN}^+$,

10 donde ADEO1 es un amonio cuaternario monocíclico con la estructura $R_1R_2\text{CycloN}^+$, donde el grupo Cyclo puede comprender entre 3-7 átomos de carbono, y los grupos R_1 y R_2 pueden ser cadenas alquílicas lineales comprendidas de entre 1-4 y 3-6 átomos de carbono, respectivamente. La composición molar de la mezcla es:



15 donde

n está comprendido en el intervalo de entre 0 a 0,5, preferentemente de entre 0,003 a 0,1; y más preferentemente de entre 0,005 a 0,05;

a está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2, preferentemente de entre 0 a 1; y más preferentemente de entre 0 a 0,8;

20 m está comprendido en el intervalo de entre 0,01 a 2, preferentemente de entre 0,1 a 1; y más preferentemente de entre 0,1 a 0,6; y

z está comprendido en el intervalo de entre 1 a 200, preferentemente de entre 1 a 50, y más preferentemente de entre 2 a 20;

- 25 ii) Cristalización de la mezcla obtenida en i) en un reactor; y
iii) Recuperación del material cristalino obtenido en ii).

En la presente invención, el término "Cyclo" se refiere a una cadena alquílica lineal de entre 4-7 átomos de carbono, opcionalmente sustituida por un alquilo de entre 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente un metilo, cuyos carbonos terminales se unen al
30 N del amonio cuaternario correspondiente, de manera que dicha cadena alquílica lineal junto al átomo de N conforman un heterociclo.

Según una realización particular, el elemento tetravalente Y puede estar seleccionado de entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos. De

manera preferida, la fuente del elemento Y es una fuente de silicio que puede estar seleccionada entre, óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada, tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico, un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas.

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

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

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

Según una realización particular de la presente invención, el ADEO1 puede estar seleccionado de entre alquil-azetidinos, alquil-pirrolidinos, alquil-piperidinos, y combinaciones de los mismos. De manera preferida dicho ADEO1 puede estar seleccionado entre *N*-propil-*N*-metilazetidinio, *N*-butil-*N*-metilazetidinio, *N*-pentil-*N*-metilazetidinio, *N*-propil-*N*-metilpirrolidinio, *N*-butil-*N*-metilpirrolidinio, *N*-pentil-*N*-metilpirrolidinio, *N*-butil-*N*-etilpirrolidinio, *N,N*-dibutil-pirrolidinio, y combinaciones de los mismos. De manera preferente dicho ADEO1 es *N*-butil-*N*-metilpirrolidinio.

Según la presente invención, el proceso de cristalización descrito en ii) se puede llevar a cabo preferentemente en autoclaves, en condiciones que pueden ser estáticas o dinámicas a una temperatura seleccionada de entre 80 y 200°C preferentemente de entre 120 y 175°C y más preferentemente de entre 130 y 175°C y un tiempo de

cristalización que puede estar comprendido de entre 6 horas y 50 días preferentemente de entre 1 y 14 días, y más preferentemente de entre 2 y 10 días. Hay que tener en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de diferentes fuentes lo que puede hacer variar las condiciones de cristalización descritas.

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

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

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

Según una realización particular, la eliminación del compuesto orgánico recluido en el interior del material se puede llevar a cabo mediante un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 25°C, preferentemente de entre 100 y 1000°C y durante un periodo de tiempo comprendido preferentemente de entre 2 minutos y 25 horas.

Según otra realización particular, el material producido según la presente invención puede ser peletizado utilizando cualquier técnica conocida.

Según una realización preferente, cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado mediante intercambio iónico por otros cationes utilizando técnicas convencionales. Así pues, dependiendo de la relación molar X_2O_3/YO_2 del material sintetizado, cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado, por lo menos en parte, mediante intercambio iónico. Dichos cationes pueden estar

seleccionados preferentemente de entre metales, protones, precursores de protones y mezclas de ellos; y más preferentemente el catión de intercambio es un metal seleccionado de entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos.

5

Otro aspecto de la invención se refiere a un material zeolítico con estructura MFI obtenido según el procedimiento descrito anteriormente y que se caracteriza por tener la siguiente composición molar:



10 donde

X es un elemento trivalente;

Y es un elemento tetravalente;

A es un catión alcalino o alcalinotérreo;

15 o está comprendido en el intervalo de entre 0 a 0,5, preferentemente de entre 0,003 a 0,1; y más preferentemente de entre 0,005 a 0,05;

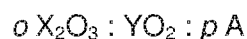
p está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2, preferentemente de entre 0 a 1; y más preferentemente de entre 0 a 0,8;

q está comprendido en el intervalo de entre 0,01 a 2, preferentemente de entre 0,1 a 1 y más preferentemente de entre 0,1 a 0,6;

20 r está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2, preferentemente de entre 0 a 1,5; y más preferentemente de entre 0 a 1;

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

25



donde

X es un elemento trivalente;

Y es un elemento tetravalente;

30 A es un catión alcalino o alcalinotérreo;

o está comprendido entre el intervalo 0 y 0,5, preferentemente entre 0,003 a 0,1; y más preferentemente entre 0,005 a 0,05;

p está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2, preferentemente de entre 0 a 1; y más preferentemente de entre 0 a 0,8.

35

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

El material cristalino de la presente invención puede también combinarse íntimamente con componentes hidrogenantes-deshidrogenantes como por ejemplo platino, paladio, níquel, renio, cobalto, tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, manganeso, hierro y combinaciones de los mismos. La introducción de estos elementos se puede llevar a cabo en la etapa de cristalización ii), 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.

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

Un tercer aspecto de la invención se refiere al uso de los materiales descritos anteriormente y obtenidos según el procedimiento de la presente invención como catalizadores para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o como tamiz molecular para la eliminación/separación de corrientes reactivas (por ejemplo mezclas de gases) poniendo en contacto las alimentaciones con el material obtenido.

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado en la producción de olefinas tras ponerlo en contacto con un

compuesto orgánico oxigenado en determinadas condiciones de reacción. De manera particular, al alimentar metanol las olefinas obtenidas son mayoritariamente etileno y propileno. El etileno y propileno pueden ser polimerizados para formar polímeros y copolímeros, tales como polietileno y polipropileno.

5

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

15

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

20

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado como catalizador en procesos de craqueo catalítico de fracciones de hidrocarburos para incrementar la producción de olefinas.

25

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

30

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1: Patrones de difracción de los materiales obtenidos según los Ejemplos 3-11 de la presente invención.

35

FIG. 2: Imágenes de SEM de los materiales obtenidos según los Ejemplos 3, 4 y 10 de la presente invención.

FIG. 3: Imagen de TEM del material obtenido según el Ejemplo 3 de la presente invención.

FIG. 4: Valores de conversión de metanol a 450°C y WHSV=10 h⁻¹, obtenidos utilizando como catalizadores los materiales sintetizados según los Ejemplos 3 y 9 de la presente invención.

10

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

EJEMPLOS

15

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1: Síntesis de 1-butil-1-metilpirrolidinio (1B1M)

20

En un balón de vidrio se adicionan 15 g de 1-butilpirrolidina (0,118 moles) y 200 ml de cloroformo. Se coloca el balón en baño de hielo (0°C) y se deja enfriar manteniendo una agitación constante. Luego se adicionan gradualmente 33,47 g de iodometano (0,236 moles). Una vez que el sistema alcance temperatura ambiente, se deja reaccionar durante 72 hs. Finalizada la reacción se evapora el disolvente, se adiciona una mezcla de etanol-acetato de etilo para cristalizar el producto. Los cristales formados del ioduro de 1-butil-1-metilpirrolidinio se separan mediante filtración, obteniéndose 27,6 g (0,1025 moles) de producto.

Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 15 g de la sal orgánica en 75 g de agua. A continuación se añaden 38 g de una resina de intercambio aniónico (Dower SBR), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de 1-butil-1-metilpirrolidinio (con un porcentaje de intercambio del 95 %).

35

Ejemplo 2: Síntesis de trietilbutilamonio (TEBA).

- Se disuelven 20,24 g (0,20 moles) de etilisobutilamina en 200 ml de cloroformo. Se trasvasa la disolución a un balón de dos bocas conectado a refrigeración. Se enfría la
- 5 mezcla en baño de hielo. Se adiciona K_2CO_3 anhidro (13,82 g; 0,10 moles) y se deja reaccionar durante una hora bajo agitación constante. Mediante un embudo de presión compensada, se agrega lentamente el iodoetano (93,58 g; 0,60 moles). Luego se calienta a 50°C y se deja reaccionar durante 24 h. Se enfría a temperatura ambiente, se agrega una nueva alícuota de iodoetano (31 g, 0,20 moles) y se deja reaccionar
- 10 otras 48 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se evapora el disolvente y el residuo obtenido se disuelve en diclorometano. Se filtra el crudo para separar las sales inorgánicas, reservando el sobrenadante. Por último se evapora el disolvente y el producto se cristaliza mediante la adición de acetato de etilo.
- 15 Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 15 g de la sal orgánica en 75 g de agua. A continuación se añaden 38 g de una resina de intercambio aniónico (Dower SBR), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de trietilbutilamonio (con un porcentaje de intercambio del 95 %).

20

Ejemplo 3: Síntesis del silicoaluminato nanocristalino con estructura MFI

- Se mezclan 23,9 g de una disolución acuosa al 6,7% en peso del hidróxido de 1B1M (obtenido según el Ejemplo 1) con 0,065 g de alúmina [$Al(OH)_3$, Sigma-Aldrich]. La
- 25 mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 3,7 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO_2 / 0,0167 Al_2O_3 / 0,4 1B1M / 10 H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante
- 30 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 90%.

- 35 Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos

característicos de la estructura MFI (ver Ejemplo 3 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 33,2. El tamaño de cristal promedio es de 10-15 nm (ver imágenes de SEM y TEM en las Figuras 2 y 3). Las propiedades texturales del material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 3 de la presente invención se han calculado por adsorción/desorción de N₂, obteniéndose 514 m²/g, 320 m²/g, and 194 m²/g, para el área total BET, área de microporo y área externa, respectivamente.

Ejemplo 4: Síntesis del silicoaluminato nanocristalino con estructura MFI

Se mezclan 18,4 g de una disolución acuosa al 6,7% en peso del hidróxido de 1B1M (obtenido según el Ejemplo 1) con 0,01 g de alúmina [Al(OH)₃, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 1,64 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO₂ / 0.005 Al₂O₃ / 0.4 1B1M / 10 H₂O. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 90%.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura MFI (ver Ejemplo 4 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 83,3. El tamaño de cristal promedio es de 15-20 nm (ver imágenes de SEM en la Figura 2).

Ejemplo 5: Síntesis del silicoaluminato nanocristalino con estructura MFI

Se mezclan 1,37 g de una disolución acuosa al 6,7% en peso del hidróxido de 1B1M (obtenido según el Ejemplo 1) con 0.072 g de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido sódico (NaOH, Sigma-Aldrich, 98%) y 0.006 g de alúmina [Al(OH)₃, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 0,35 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación hasta

lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO_2 / 0,0167 Al_2O_3 / 0,15 NaOH / 0,25 1B1M / 10 H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en
5 aire a 550°C durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 90%.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura MFI (ver Ejemplo 5 en la Figura 1). La composición
10 química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 35,1. El tamaño de cristal promedio es de 15-20 nm.

Ejemplo 6: Síntesis del silicoaluminato nanocristalino con estructura MFI

15 Se mezclan 1,37 g de una disolución acuosa al 6,7% en peso del hidróxido de 1B1M (obtenido según el Ejemplo 1) con 0,074 g de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido sódico (NaOH, Sigma-Aldrich, 98%) y 0.006 g de alúmina [$\text{Al}(\text{OH})_3$, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 0,34 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40%
20 en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO_2 / 0,0167 Al_2O_3 / 0,15 NaOH / 0,25 1B1M / 50 H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración,
25 lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 80%.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura MFI (ver Ejemplo 6 en la Figura 1). La composición
30 química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 31. El tamaño de cristal promedio es de 20-25 nm.

Ejemplo 7: Síntesis del silicoaluminato nanocristalino con estructura MFI

35 Se mezclan 1,38 g de una disolución acuosa al 6,7% en peso del hidróxido de 1B1M

(obtenido según el Ejemplo 1) con 0,095 g de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido potásico (KOH, Sigma-Aldrich, 98%) y 0,012 g de alúmina $[Al(OH)_3]$, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 0,35 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO_2 / 0,033 Al_2O_3 / 0,15 KOH / 0,25 1B1M / 10 H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 80%.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura MFI (ver Ejemplo 7 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 19,2. El tamaño de cristal promedio es de 20-25 nm.

Ejemplo 8: Síntesis del borosilicato nanocristalino con estructura MFI

Se mezclan 9,09 g de una disolución acuosa al 6,7% en peso del hidróxido de 1B1M (obtenido según el Ejemplo 1 de la presente invención) con 0,43 g de una disolución acuosa al 5% de ácido bórico $[H_3BO_3]$, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 1,52 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO_2 / 0,0167 B_2O_3 / 0,4 1B1M / 10 H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 85%.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura MFI. La composición química de la muestra final presenta una relación Si/B de 29,3. El tamaño de cristal promedio es de ~10-15 nm.

Ejemplo 9: Síntesis del silicoaluminato con estructura MFI utilizando tetrapropilamonio como ADEO

Se mezclan 13,02 g de una disolución acuosa al 20% en peso del hidróxido de tetrapropilamonio con 0,084 g de alúmina [Al(OH)₃, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 4,8 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO₂ / 0,0167 Al₂O₃ / 0,4 TPAOH / 10 H₂O. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es ~ 70%.

15

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura MFI (ver Ejemplo 9 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 31,8. El tamaño de cristal promedio es de 200 nm (ver imagen de SEM en la Figura 2). Las propiedades texturales del material sintetizado de acuerdo al Ejemplo 9 de la presente invención se han calculado por adsorción/desorción de N₂, obteniéndose 360 m²/g, 349 m²/g, and 11 m²/g, para el área total BET, área de microporo y área externa, respectivamente. Este ejemplo muestra que el uso de TPA como ADEO, resulta en la cristalización de la zeolita MFI con un tamaño promedio de cristales considerablemente más grande que los obtenidos en los Ejemplos 3-7 de la presente invención, tal y como también demuestran los menores valores de BET y área externa obtenidos (comparar con Ejemplo 3).

25

Ejemplo 10: Síntesis del silicoaluminato con estructura MFI utilizando tetrapropilamonio como ADEO

30

Se mezclan 13,02 g de una disolución acuosa al 20% en peso del hidróxido de tetrapropilamonio con 0,026 g de alúmina [Al(OH)₃, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 4,83 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich) y se

35

mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO_2 / 0,005 Al_2O_3 / 0,4 TPAOH / 10 H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas. El rendimiento de sólido obtenido es ~ 50%.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura MFI (ver Ejemplo 10 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 91,3.

Ejemplo 11: Síntesis utilizando trietilbutilamonio (TEBA) como ADEO

Se mezclan 2,01 g de una disolución acuosa al 8,0% en peso de hidróxido de TEBA (obtenido según el Ejemplo 2 de la presente invención) con 0,006 g de alúmina [$\text{Al}(\text{OH})_3$, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación para su total homogenización durante 20 minutos. Se adicionan a la mezcla 0,349 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40 coloidal silica, Sigma-Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es SiO_2 / 0,0167 Al_2O_3 / 0,4 TEBA / 10 H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 5 horas.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura MFI (ver Ejemplo 11 en la Figura 1). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 32,4. El tamaño de cristal promedio es de ~100 nm. Este ejemplo muestra que la ausencia de un grupo cíclico en el ADEO, junto a la combinación de grupos alquílicos lineales de distinto tamaño (en este caso, un butilo y tres etilos), resulta en la cristalización de la MFI con un tamaño promedio de cristales significativamente más grandes.

Ejemplo 12: Ensayo catalítico para la reacción de metanol a olefinas

La actividad de la muestras ha sido probada en la transformación de metanol a olefinas en un reactor isoterma de lecho fijo en las siguientes condiciones de reacción:

5 WHSV= 10 h^{-1} , presión atmosférica, temperatura de reacción = 450°C , catalizador = 50 mg peletizado entre 0,2 y 0,4 mm. El metanol se vaporiza mediante burbujeo con 20 ml min^{-1} de nitrógeno en un depósito de metanol a 23°C . El catalizador se diluye en 1,95g de sílice inerte (0,1-0,2 mm) y coloca en un reactor de vidrio de 10 mm de diámetro. La temperatura de reacción se regula constantemente mediante un termopar

10 tipo K y un controlador PID asociado a un horno calefactor. La salida del reactor se controla a 150°C y los productos se analizan en dos cromatógrafos de gases, primero en una columna capilar PONA 50m 0.25 mm de diámetro interno para separar hidrocarburos de C1 a C12 con programa de temperaturas de 35 a 250°C y segundo en una columna PLOT-alúmina de 30 m y 0.53 mm de diámetro interno con programa

15 de temperaturas de 50 a 180°C para separar hidrocarburos C2-C4 y determinar transferencia de hidrógeno. Los detectores empleados son de ionización de llama. La conversión se define como la suma de los rendimientos en peso de hidrocarburos.

Los resultados catalíticos obtenidos para los catalizadores obtenidos según los

20 Ejemplos 3 y 9 de la presente invención se muestran en la Tabla 1. Comparando los resultados de los dos materiales presentados en la Tabla 1, se concluye que el catalizador basado en la zeolita MFI obtenida según el Ejemplo 3 es mucho más activo que el catalizador basado en zeolita MFI obtenida según el Ejemplo 9, presentando una desactivación mucho más lenta (ver Figura 4). El menor tamaño de cristal del

25 catalizador obtenido según el Ejemplo 3, explica este incremento considerable del tiempo de vida. Además, se muestra que la reducción del tamaño de cristal causa un mayor rendimiento a olefinas con una menor producción de parafinas no deseadas, etileno y aromáticos (ver Tabla 1).

30 **Tabla 1: Rendimientos a hidrocarburos en la reacción de metanol a olefinas a 450°C y $\text{WHSV}=10 \text{ h}^{-1}$ a tiempo de reacción de 250 minutos**

Rendimientos en %peso	Ejemplo 3	Ejemplo 9
PARAFINAS		
C1	0,68	2,07

C2	0,11	0,27
C3	2,33	5,21
C4	3,90	8,12
C5	2,29	3,53
C6	2,17	2,27
C7	1,58	1,12
C8	0,55	0,48
OLEFINAS		
C2	8,41	13,80
C3	38,49	26,88
C4	24,27	15,99
C5	6,43	4,01
C6	0,96	0,60
C7	0,31	0,26
AROMATICOS		
C6	0,23	0,57
C7	1,17	3,33
C8	2,45	7,99
C9	1,94	2,11
C10	0,28	0,26
C11	0,05	0,06
C12	0,01	0,09
NAFTENOS		
C5	0,32	0,28
C6	0,56	0,41
C7	0,40	0,24
C8	0,08	0,06
TOTALES		
OLEFINAS	78,88	61,53
PARAFINAS	13,61	23,07

AROMATICOS	6,14	14,41
NAFTENOS	1,38	0,99

REIVINDICACIONES

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

- 5 i) Preparación de una mezcla que comprende al menos una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y, al menos una fuente de un elemento trivalente X, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), y al menos una molécula orgánica (ADEO1) con la estructura $R_1R_2CycloN^+$,

10 donde ADEO1 es un amonio cuaternario de estructura $R_1R_2\text{CycloN}^+$, donde el grupo Cyclo comprende entre 4-7 átomos de carbono, el grupo R_1 es una cadena alquílica lineal de entre 1 a 4 átomos de carbono, el grupo R_2 es una cadena alquílica lineal de entre 3 a 6 átomos de carbono; y la composición molar de la mezcla es:

15 $n \text{X}_2\text{O}_3 : \text{YO}_2 : a \text{A} : m \text{ADEO1} : z \text{H}_2\text{O}$

donde

n está comprendido en el intervalo de entre 0 a 0,5;

a está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2;

m está comprendido en el intervalo de entre 0,01 a 2:

20 z está comprendido en el intervalo de entre 1 a 200; y

- ii) Cristalización de la mezcla obtenida en i) en un reactor; y
- iv) Recuperación del material cristalino obtenido en ii).

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el elemento tetravalente Y se selecciona de entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos.

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

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la fuente de silicio se

selecciona de entre un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas.

5 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que los materiales previamente sintetizados contienen otros heteroátomos en su estructura.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el elemento trivalente X se selecciona de entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos.

10

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el ADEO1 se selecciona de entre alquil-azetidinos, alquil-pirrolidinos, alquil-piperidinos, y combinaciones de los mismos.

15

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el ADEO1 se selecciona de entre *N*-propil-*N*-metilazetidinio, *N*-butil-*N*-metilazetidinio, *N*-pentil-*N*-metilazetidinio, *N*-propil-*N*-metilpirrolidinio, *N*-butil-*N*-metilpirrolidinio, *N*-pentil-*N*-metilpirrolidinio, *N*-butil-*N*-etilpirrolidinio, *N,N*-dibutil-pirrolidinio, y combinaciones de los mismos.

20

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que dicho ADEO1 es *N*-butil-*N*-metilpirrolidinio.

25

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el proceso de cristalización descrito en ii) se lleva a cabo en autoclaves, en condiciones estáticas o dinámicas.

30

11. Procedimiento según las cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de cristalización descrita en ii) se lleva a cabo a una temperatura de entre 80 y 200 °C.

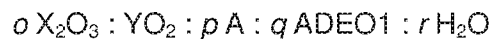
35

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tiempo de cristalización del paso ii) está comprendido de entre 6 horas y 50 días.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende, además, añadir cristales de MFI a la mezcla de síntesis en una cantidad de hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de las fuentes de X e Y introducidas en la etapa i).
- 5
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que los cristales de MFI se añaden antes del proceso de cristalización o durante el proceso de cristalización del paso ii).
- 10
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el paso de recuperación iii) se lleva a cabo mediante una técnica de separación seleccionada de entre decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación y combinaciones de las mismas.
- 15
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende, además, la eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material.
- 20
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que el proceso de eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material se realiza mediante un tratamiento térmico a temperaturas de entre 100 y 1000 °C durante un periodo de tiempo comprendido de entre 2 minutos y 25 horas.
- 25
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material obtenido es peletizado.
- 30
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que cualquier catión presente en el material es intercambiado mediante intercambio iónico por otros cationes.
20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que el catión de intercambio se selecciona de entre metales, protones, precursores de protones, y mezclas de ellos.
- 35
21. Procedimiento según las reivindicaciones 18 y 19, caracterizado por que el catión

de intercambio es un metal seleccionado de entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, y combinaciones de los mismos.

22. Material zeolítico con estructura MFI obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado por que tiene la siguiente composición molar

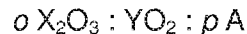


donde

- X es un elemento trivalente;
- Y es un elemento tetravalente;
- 10 A es un elemento alcalino o alcalinotérreo;
- o está comprendido en el intervalo de entre 0 a 0,5;
- p está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2;
- q está comprendido en el intervalo de entre 0,01 a 2; y
- r está comprendido en el intervalo de entre 0 a 2.

15

23.- Material zeolítico con estructura MFI según la reivindicación 22, caracterizado por que tiene la siguiente composición molar después de ser calcinado:



donde

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

25

24. Material zeolítico con estructura MFI según las reivindicaciones 22 y 23, caracterizado por que el elemento tetravalente Y se selecciona de entre silicio, estaño, titanio, zirconio, germanio, y combinaciones de los mismos.

- 30 25. Material zeolítico con estructura MFI según las reivindicaciones 22 y 23, caracterizado por que el elemento trivalente X se selecciona de entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos.

- 35 26. Uso de un material zeolítico con estructura MFI descrito en las reivindicaciones 22 a 25 y obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 21 en

procesos para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o para su eliminación/separación de la corriente reactiva poniendo en contacto dicha alimentación con el material descrito.

- 5 27. Uso de un material zeolítico con estructura MFI según la reivindicación 26, para la producción de olefinas tras ponerlo en contacto con un compuesto orgánico oxigenado.
28. Uso de un material zeolítico con estructura MFI según la reivindicación 26, para la
10 producción de moléculas aromáticas alquiladas tras ponerlo en contacto con una molécula aromática alquilable y un agente alquilante.
29. Uso de un material zeolítico con estructura MFI según la reivindicación 26 en procesos de dealquilación de alquil aromáticos, transalquilación de alquilarómicos,
15 isomerización de alquil aromáticos, o en procesos combinados de dealquilación y transalquilación de alquilarómicos.
30. Uso de un material zeolítico con estructura MFI según la reivindicación 26, para la producción de combustibles líquidos sintéticos, dentro del rango de la gasolina o del
20 diésel, tras poner en contacto dicho material con olefinas ligeras.
31. Uso de un material zeolítico con estructura MFI según la reivindicación 26 en procesos de craqueo catalítico de fracciones de hidrocarburos para incrementar la producción de olefinas.

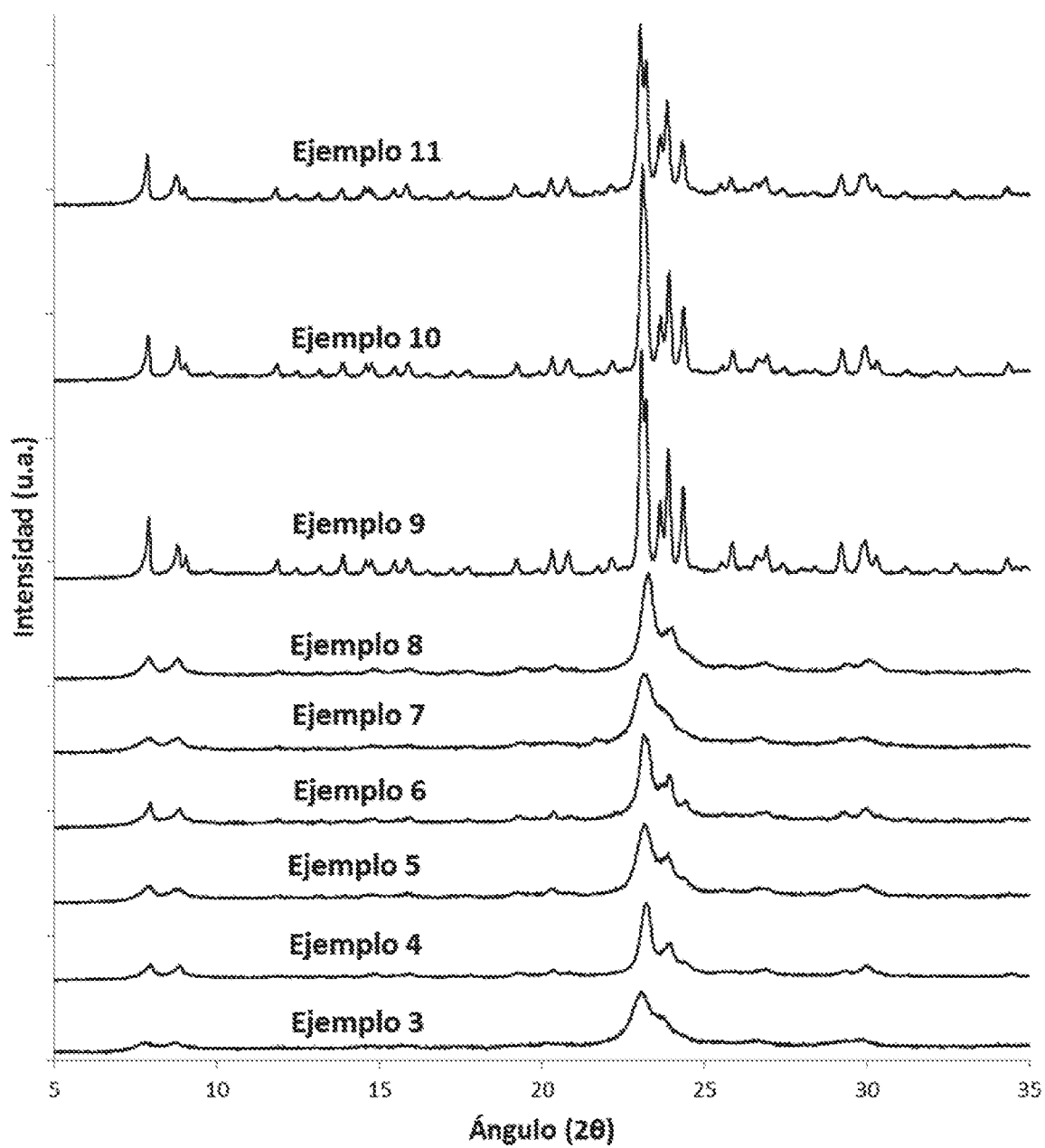


FIGURA 1

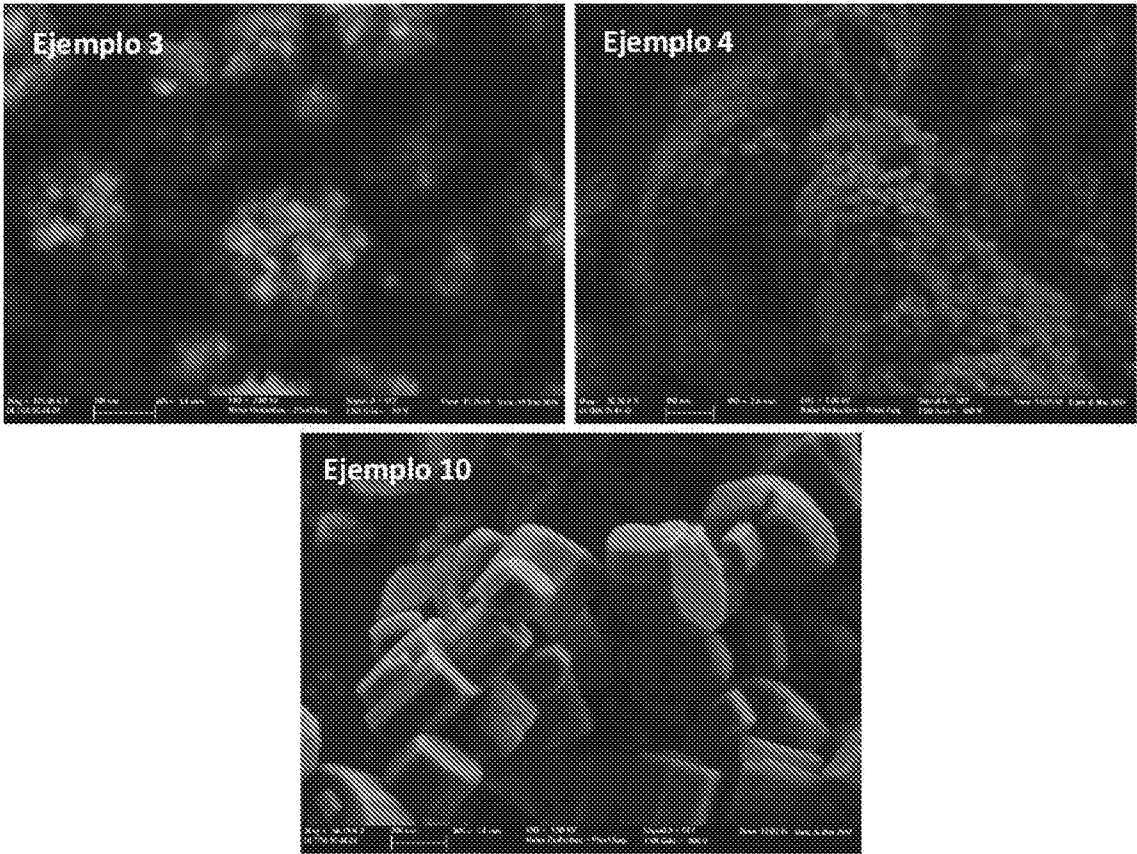


FIGURA 2

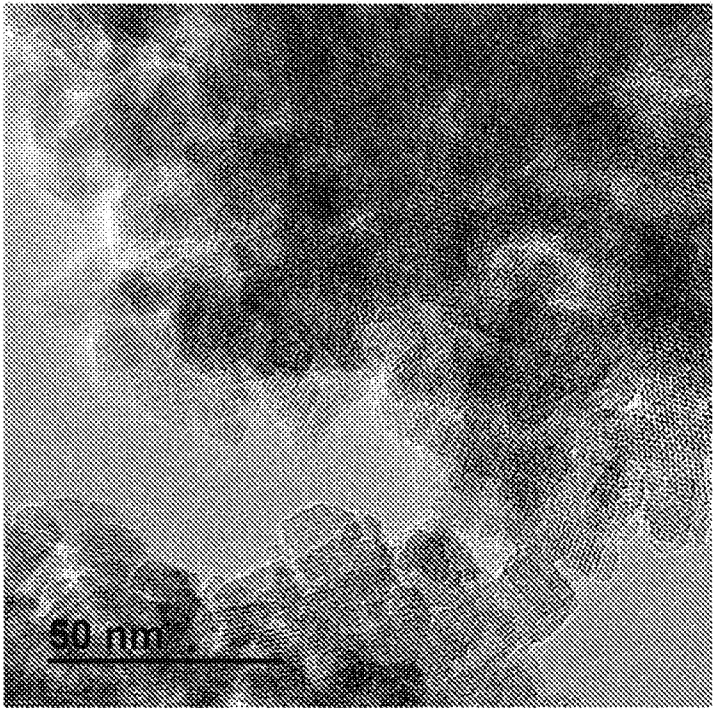


FIGURA 3

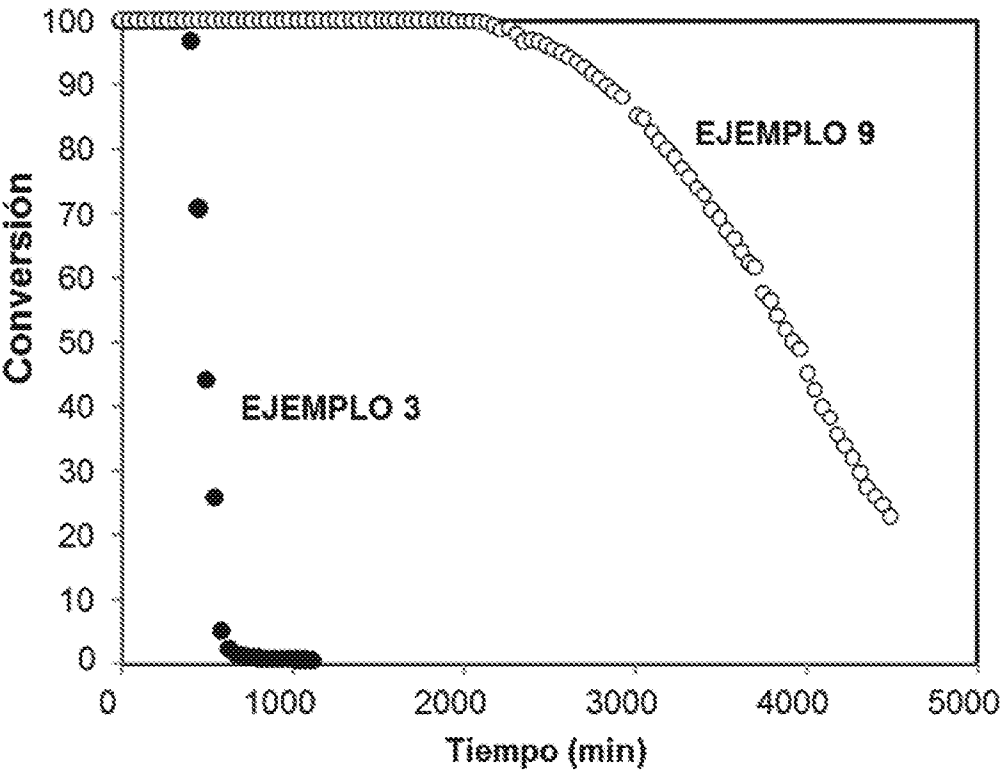


FIGURA 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2018/070399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B, B01J, C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, CAPLUS,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	GALLEGO, EVA M., et al.. Simple organic structure directing agents for synthesizing nanocrystalline zeolites. Chemical science, 05/10/2017, Vol. 8, N° 12, Pages 8138-8149 the whole document.	1-31
X	FR 2936791 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE) 09/04/2010, examples 1-5, pages 7 - 11; claims 1-13.	1-7,10-31
A	JUNG, JE SIK; PARK, JI WON; SEO, GON.. Catalytic cracking of n-octane over alkali-treated MFI zeolites.. Applied Catalysis A: General, 15/07/2005, Vol. 288, N° 149-157 paragraph 1.	1-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31/07/2018

Date of mailing of the international search report
(20/08/2018)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2018/070399

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BLEKEN, FRANCESCA, et al. Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, Vol. 13, N° 7, Pages 2539-2549, <DOI: 10.1039/C0CP01982H> paragraph 2.1	1-31
A	ANNA JACKOWSKI, STACEY I. ZONES, SON-JONG HWANG, AND ALLEN W. BURTON. Diquaternary Ammonium Compounds in Zeolite Synthesis: Cyclic and Polycyclic N-Heterocycles Connected by Methylene Chains. Journal of the American Chemical Society, 20/04/2009 [on line][retrieved on 20/11/2017]. Retrieved from Internet <URL: https://core.ac.uk/download/pdf/4882290.pdf >, <DOI: 10.1021/ja806978f> the whole document.	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2018/070399

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR2936791 A1	09.04.2010	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2018/070399

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B39/36 (2006.01)

B01J29/40 (2006.01)

C01B39/04 (2006.01)

B01J29/70 (2006.01)

B01J29/06 (2006.01)

C10G45/64 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2018/070399

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C01B, B01J, C10G

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, CAPLUS,

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	GALLEGO, EVA M., et al.. Simple organic structure directing agents for synthesizing nanocrystalline zeolites. Chemical science, 05/10/2017, Vol. 8, Nº 12, Páginas 8138-8149 todo el documento.	1-31
X	FR 2936791 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE) 09/04/2010, ejemplos 1-5, páginas 7 - 11; reivindicaciones 1-13.	1-7,10-31
A	JUNG, JE SIK; PARK, JI WON; SEO, GON.. Catalytic cracking of n-octane over alkali-treated MFI zeolites.. Applied Catalysis A: General, 15/07/2005, Vol. 288, Nº 149-157 apartado 1.	1-31

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
31/07/2018

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
20 de agosto de 2018 (20/08/2018)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2018/070399

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	BLEKEN, FRANCESCA, et al. Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, Vol. 13, Nº 7, Páginas 2539-2549, <DOI: 10.1039/C0CP01982H> apartado 2.1	1-31
A	ANNA JACKOWSKI, STACEY I. ZONES, SON-JONG HWANG, AND ALLEN W. BURTON. Diquaternary Ammonium Compounds in Zeolite Synthesis: Cyclic and Polycyclic N-Heterocycles Connected by Methylene Chains. Journal of the American Chemical Society, 20/04/2009 [en línea][recuperado el 20/11/2017]. Recuperado de Internet <URL: https://core.ac.uk/download/pdf/4882290.pdf >, <DOI: 10.1021/ja806978f> todo el documento.	1-31

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ES2018/070399

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
FR2936791 A1	09.04.2010	NINGUNO	

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C01B39/36 (2006.01)

B01J29/40 (2006.01)

C01B39/04 (2006.01)

B01J29/70 (2006.01)

B01J29/06 (2006.01)

C10G45/64 (2006.01)