



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 319 007**

(21) Número de solicitud: 200603127

(51) Int. Cl.:

C01B 39/00 (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCION

B1

(22) Fecha de presentación: **07.12.2006**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.05.2009**

Fecha de la concesión: **27.01.2010**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.02.2010**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.02.2010

(73) Titular/es: **Rive Technology, Inc.**
One Canal Park, Fourth Floor
Cambridge, Massachusetts 02141, US

(72) Inventor/es: **García Martinez, Javier**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

(54) Título: **Métodos para fabricar materiales zeolíticos mesoestructurados.**

(57) Resumen:

Métodos para fabricar materiales zeolíticos mesoestructurados.

Una cantidad de disolución suficiente para disolver una sustancia que controla el pH y/o disolver sustancialmente un surfactante sin un exceso sustancial de disolución se controla bajo un conjunto de condiciones de tiempo y de temperatura para transformar un material inorgánico que tiene cristalinidad completa en una mesoestructura que tiene cristalinidad completa. El método emplea condiciones concentradas que tienen una consistencia similar a una suspensión espesa. La viabilidad económica del escalado de tales métodos en suspensión espesa es mejorada con relación a los métodos más diluidos de la técnica anterior de transformar un material inorgánico en una mesoestructura.

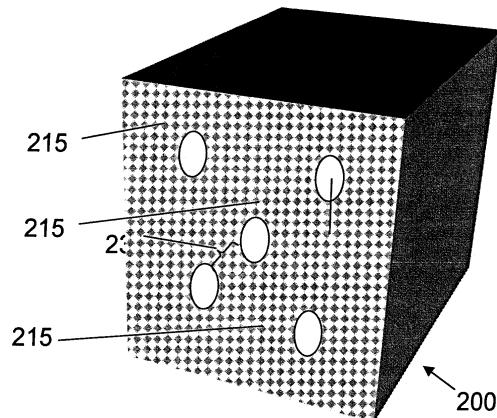


Figura 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Métodos para fabricar materiales zeolíticos mesoestructurados.

5 Campo de la invención

La invención se refiere en general a métodos para fabricar una mesoestructura a una escala adecuada para la producción comercial.

10 Antecedentes de la invención

Se han descrito métodos para fabricar zeolitas mesoestructuradas que tienen amplia cristalinidad, también descrita como cristalinidad completa. Según tales métodos anteriores, un material inorgánico completamente cristalino se expone a un medio de pH controlado y a un surfactante en presencia de una cantidad de disolución adecuada para suspender sustancialmente la zeolita en la disolución. La suspensión de zeolita se pone bajo condiciones de tiempo y de temperatura para formar una pluralidad de mesoporos que tienen una sección transversal controlada dentro del material inorgánico completamente cristalino.

Los equipos (por ejemplo, recipientes de procesado) que pueden emplearse para producir mesoestructuras para la producción comercial (es decir, la producción en masa) tienen una capacidad limitada. Así, el escalado para la producción industrial de mesoestructuras puede estar limitado por la cantidad de disolución requerida para hacer la transformación de un material inorgánico a una mesoestructura (es decir, los recipientes de procesado tienen una capacidad limitada de almacenamiento). El éxito del escalado para la producción en masa de métodos que suspenden la zeolita en una cantidad de disolución está limitado debido, en parte, a la cantidad de disolución. Por ejemplo, la cantidad de disolución que pone en suspensión al material inorgánico limita la cantidad de mesoestructura que puede producirse durante la producción mediante, por ejemplo, procedimientos de producción discontinuos. Según el escalado de tales métodos, la cantidad de material mesoestructurado que puede fabricarse está limitada por la que puede fabricarse está limitada por la capacidad del recipiente (por ejemplo, un recipiente cerrado A). Por ejemplo, la cantidad de disolución que es necesaria para suspender sustancialmente al material zeolítico limita la cantidad de zeolita utilizada como materia prima a convertir que se introducirá en el recipiente cerrado A. Con el fin de mejorar la capacidad de producción, puede construirse una fábrica de mayor tamaño que incluya recipientes más grandes; sin embargo, una fábrica de mayor tamaño, el tiempo requerido para construir una nueva fábrica y los costes asociados son prohibitivos. Por tanto, la viabilidad económica potencial de escalar métodos que requieran la suspensión de la zeolita en una disolución está limitada.

35 Sumario de la invención

Sorprendentemente, según un método mejorado de fabricación de una mesoestructura, se ha descubierto que se pueden emplear juntos una sustancia que controle el pH y/o un surfactante con una menor cantidad de disolución. La menor cantidad de disolución es una cantidad significativamente menor, por ejemplo, un orden de magnitud menor que la previamente usada y que se creía era la que se requería para fabricar una mesoestructura. Específicamente, para realizar la transformación de un material inorgánico que tiene cristalinidad completa a una mesoestructura que tiene cristalinidad completa puede emplearse sólo una cantidad de disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y/o disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución. El método mejorado proporciona una mesoestructura, que tiene las características deseadas de las mesoestructuras producidas por la técnica anterior, formadas por métodos que emplean una cantidad de disolución adecuada para suspender el material inorgánico materia prima que tiene cristalinidad completa. Así, la sustancia que controla el pH y/o el surfactante están en una mayor concentración con relación a los métodos descritos por la técnica anterior, debido a que se emplea una menor cantidad de disolución.

Según el método mejorado, la cantidad de disolución que se emplea es una cantidad de disolución necesaria para disolver y/o disolver sustancialmente los ingredientes requeridos sin un exceso sustancial de disolución. En una realización, la cantidad de disolución que se requiere es la cantidad necesaria para proporcionar condiciones hidrotérmicas bajo, por ejemplo, presión hidrotérmica. Por ejemplo, la cantidad de disolución que se proporciona es suficiente para llevarla a ebullición en las condiciones de tiempo y de temperatura empleadas según el método (por ejemplo, en un recipiente cerrado). La cantidad de disolución que se requiere es suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y/o disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución. Las condiciones de tiempo y de temperatura empleadas se seleccionan para introducir en el material inorgánico, una pluralidad de mesoporos. Según el método mejorado, el material inorgánico materia prima que tiene cristalinidad completa se expone a reactivos químicos concentrados (por ejemplo, una cantidad de disolución suficiente para disolver una sustancia que controla el pH y/o disolver al menos parcial o sustancialmente un surfactante) que tienen una consistencia similar a y pueden describirse como una suspensión espesa o un gel espeso. Los métodos de la técnica anterior para fabricar mesoestructuras que tengan cristalinidad completa suspenden el material inorgánico que tiene cristalinidad completa en reactivos químicos diluidos (por ejemplo, una suspensión de un medio que controla el pH y un surfactante) que tienen una consistencia similar a y pueden describirse como una suspensión diluida.

La menor cantidad de disolución requerida permite un aumento de la cantidad de zeolita utilizada como materia prima que puede transformarse en una mesoestructura dentro del recipiente, por ejemplo el recipiente cerrado A. Así,

ES 2 319 007 B1

en un procedimiento, por ejemplo, en un procedimiento discontinuo, la cantidad de mesoestructura que se fabrica en un recipiente cerrado A en condiciones de suspensión espesa se acrecienta con relación a los métodos con suspensiones diluidas más diluidas. El método mejorado de fabricar una mesoestructura permite que se emplee el equipamiento de procesado disponible, ahorrando de este modo tiempo y los costes asociados requeridos para construir nuevo equipamiento y/o instalaciones de procesado.

En un aspecto, la invención se refiere a un método para fabricar una mesoestructura. El método incluye exponer un material inorgánico que tiene cristalinidad completa a una disolución que incluye una sustancia que controla el pH y un surfactante, y añadir una cantidad de una disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH sin un exceso sustancial de disolución. El método incluye controlar la exposición del material inorgánico a la sustancia que controla el pH y controlar la adición de la cantidad de disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH bajo un conjunto de condiciones de tiempo y de temperatura para introducir, en el material inorgánico, una pluralidad de mesoporos que tengan una sección transversal controlada que formen una mesoestructura que tiene cristalinidad completa.

En una realización, el material inorgánico es expuesto simultáneamente a la sustancia que controla el pH y al surfactante. En otra realización, el material inorgánico es expuesto secuencialmente a la sustancia que controla el pH y al surfactante, dando como resultado la disolución que incluye la sustancia que controla el pH y el surfactante.

En una realización del método, el material inorgánico que tiene cristalinidad completa se expone a una sustancia que controla el pH y a un surfactante. Se añade una cantidad de una disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución. El método incluye controlar la exposición del material inorgánico a la sustancia que controla el pH y el surfactante, y controlar la adición de la cantidad de disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución bajo un conjunto de condiciones de tiempo y de temperatura para introducir, en el material inorgánico, una pluralidad de mesoporos que tengan una sección transversal controlada que formen una mesoestructura que tiene cristalinidad completa.

En una realización, la relación de la disolución al material inorgánico varía de aproximadamente 10 ml/g a aproximadamente 0,1 ml/g (es decir, de aproximadamente 10 mL de la disolución a 1 gramo de material inorgánico hasta aproximadamente 0,1 mL de la disolución a 1 gramo de material inorgánico). En una realización, la cantidad de disolución produce una presión autógena en un recipiente cerrado en el conjunto de condiciones de tiempo y de temperatura empleadas en el método. Una presión autógena es una presión autogenerada creada en un recipiente cerrado cuando, por ejemplo, se coloca un volumen de disolución en un recipiente cerrado y tras el aumento de la temperatura la presión aumenta debido a la relación directa entre la temperatura y la presión. La disolución puede ser, por ejemplo, acuosa o contener otros disolventes, por ejemplo, un disolvente orgánico o un disolvente inorgánico. En una realización, la sustancia que controla el pH es una base.

En una realización, la disolución y las condiciones de tiempo y de temperatura producen una mesoestructura que tiene sustancialmente la misma estabilidad hidrotérmica que el material inorgánico. En una realización, la estabilidad hidrotérmica del material inorgánico es substancialmente la misma tal como se mide comparando una propiedad del material inorgánico antes de la exposición a vapor de agua con la misma propiedad del material inorgánico después de la exposición a vapor de agua, y la estabilidad hidrotérmica de la mesoestructura se mide comparando la propiedad de la mesoestructura antes de la exposición a vapor de agua con la misma propiedad de la mesoestructura después de la exposición a vapor de agua. La propiedad puede ser una o más de la actividad catalítica, la conversión, la selectividad, la acidez, la cristalinidad, la porosidad y la conectividad.

En una realización, cada uno de una mesoestructura que tiene cristalinidad completa y de un material inorgánico que tiene cristalinidad completa se emplean para convertir un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en productos que, por ejemplo, incluyen, gasolina, gases licuados del petróleo, aceite de ciclo ligero (por ejemplo, diesel) LCO y aceite cíclico pesado HCO. La conversión se mide en, por ejemplo, tanto por ciento en peso. La diferencia entre la conversión en la mesoestructura que tiene cristalinidad completa antes de y después de la exposición a vapor de agua es sustancialmente que la diferencia entre la conversión en el material inorgánico que tiene cristalinidad completa antes de y después de la exposición a vapor de agua. Como tal, como resultado de la exposición a vapor de agua, la capacidad de conversión del material inorgánico y de la mesoestructura se reduce sustancialmente en la misma cantidad. De esta forma, la mesoestructura tiene sustancialmente la misma estabilidad hidrotérmica que el material inorgánico. Por ejemplo, en una realización, como resultado de la exposición a vapor de agua, la reducción de la conversión de la mesoestructura tiene un valor, por ejemplo, entre aproximadamente 15% menos que y aproximadamente 15% más que, entre aproximadamente 10% menos que y aproximadamente 10% más que, y entre aproximadamente 5% menos que y aproximadamente 5% más que, la reducción de la conversión del material inorgánico después de ser expuesto al vapor de agua. La mesoestructura tiene un valor de conversión de aproximadamente 55% a aproximadamente 100%, de aproximadamente 60% a aproximadamente 80%, o aproximadamente 65%, después de la exposición a vapor de agua que antes de la exposición a vapor de agua.

En una realización, la invención se refiere a una mesoestructura fabricada: exponiendo un material inorgánico que tiene cristalinidad completa a una disolución que tiene una sustancia que controla el pH y un surfactante bajo condiciones de tiempo y de temperatura suficientes para introducir, en el material inorgánico, una pluralidad de mesoporos que tienen una sección transversal controlada formando una mesoestructura que tiene cristalinidad completa.

La cantidad de la disolución que tiene una sustancia que controla el pH y el surfactante es suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución. La sección transversal controlada tiene un diámetro que varía de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 60 nm, por ejemplo. En una realización, la sección transversal controlada tiene un diámetro y el diámetro tiene un intervalo de 5 distribución controlado. En una realización, la pluralidad de mesoporos tiene un volumen de poros y el volumen de poros se controla; por ejemplo, el volumen de poros es de aproximadamente 0,05 cm³/g a aproximadamente 2 cm³/g. La pluralidad de mesoporos una disposición de los poros y la disposición de poros puede ser: controlada, organizada o al azar, por ejemplo. En una realización, el espesor de la pared entre mesoporos adyacentes es de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 50 nm.

10 En otra realización, la mesoestructura fabricada según el método tiene una composición química de la red que es sustancialmente la misma que la composición química de la red del material inorgánico antes de introducir la pluralidad de mesoporos. En una realización, la mesoestructura tiene una conectividad que es sustancialmente la misma que la conectividad del material inorgánico antes de introducir la pluralidad de mesoporos. En otra realización, el material 15 inorgánico es una zeolita y la mesoestructura tiene una relación de aluminio tetracoordinado/aluminio octacoordinado que es sustancialmente la misma que la relación de aluminio tetracoordinado/aluminio octacoordinado de la zeolita antes de introducir la pluralidad de mesoporos. En una realización, la mesoestructura tiene una celda unidad del cristal que es sustancialmente la misma que la celda unidad del cristal del material inorgánico antes de introducir la pluralidad de mesoporos. Por ejemplo, la celda unidad del cristal de material inorgánico es un valor dentro del 20 intervalo de aproximadamente 24,20 ángstrom a aproximadamente 24,50 ángstrom y la celda unidad del cristal de la mesoestructura tiene un valor dentro del intervalo de aproximadamente 24,20 ángstrom a aproximadamente 24,50 ángstrom.

Estas realizaciones de la presente invención, otras realizaciones y sus rasgos y características, serán evidentes a 25 partir de la descripción, los dibujos y las reivindicaciones que siguen.

Breve descripción de los dibujos

Los objetos precedentes y otros, las características y ventajas de la invención, así como la invención en sí misma, 30 se entenderán más completamente a partir de la siguiente descripción ilustrativa, cuando se lee conjuntamente con los dibujos que la acompañan los cuales no están necesariamente a escala.

La figura 1 es una ilustración esquemática de una zeolita mesoestructurada que tiene cristalinidad completa.

35 La figura 2 representa el patrón de difracción de rayos X de una zeolita mesoestructurada preparada exponiendo la zeolita USY a un método para fabricar una mesoestructura que emplea condiciones concentradas (es decir, en una suspensión espesa). En el patrón de difracción de rayos X se usa grafito como patrón interno.

40 La figura 3 es una isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K que muestra datos de la zeolita USY que tiene cristalinidad completa, una mesoestructura que tiene cristalinidad completa preparada a partir de USY en condiciones diluidas (es decir, una suspensión diluida), y de una mesoestructura preparada a partir de USY en condiciones concentradas (es decir, en una suspensión espesa).

45 La figura 4 representa una isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K de dos zeolitas mesoestructuradas, una preparada exponiendo la zeolita USY a un método de fabricar una mesoestructura empleando condiciones concentradas (es decir, en una suspensión espesa) y la otra preparada exponiendo la zeolita USY a un método de fabricar una mesoestructura empleando condiciones en condiciones diluidas (es decir, una suspensión diluida). Ambas mesoestructuras tienen una cantidad similar de mesoporosidad.

50 La figura 5 representa la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K de tres zeolitas mesoestructuradas, una preparada exponiendo la zeolita USY a un método de fabricar una mesoestructura empleando condiciones concentradas (es decir, en una suspensión espesa) y las otras dos preparadas exponiendo la zeolita USY a un método de fabricar una mesoestructura empleando condiciones en condiciones diluidas (es decir, una suspensión diluida). Dos de las mesoestructuras tienen una cantidad similar de mesoporosidad y una mesoestructura tiene una mayor cantidad (es decir, maximizada) de mesoporosidad.

55 La figura 6 representa sobre el eje X la conversión total (conversión de producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en la suma de gas seco, gases licuados del petróleo (LPG), gasolina, aceite cílico ligero (LCO), aceite cílico pesado(HCO) y coque, producida por la reacción y medida en tanto por ciento en peso) y sobre el eje Y la selectividad respecto a la fracción LPG en tanto por ciento en peso.

60 La figura 7 representa sobre el eje X la conversión total (conversión de producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, producida por la reacción y medida en tanto por ciento en peso) y sobre el eje Y la selectividad respecto a la fracción de gasolina en tanto por ciento en peso.

65 La figura 8 representa sobre el eje X la conversión total (conversión de producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, producida por la reacción y medida

en tanto por ciento en peso) y sobre el eje Y la selectividad respecto a la fracción LCO, es decir diesel, en tanto por ciento en peso.

La figura 9 representa sobre el eje X la conversión total (conversión de producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, producida por la reacción y medida en tanto por ciento en peso) y sobre el eje Y la selectividad respecto a la fracción HCO en tanto por ciento en peso.

La figura 10 representa sobre el eje X la conversión total (conversión de producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, producida por la reacción y medida en tanto por ciento en peso) y sobre el eje Y la selectividad respecto a la fracción de coque en tanto por ciento en peso.

La figura 11 representa el patrón de difracción de rayos X de la zeolita Y que tiene cristalinidad completa y de la zeolita mesoestructurada H-Y[MCM-41] que tiene cristalinidad completa. Están presentes la mesoestructurada ordenada H-Y[MCM-41] que tiene cristalinidad completa (revelada por los picos de XRD a bajos ángulos) y la zeolita Y no modificada que tiene estructura Y con cristalinidad completa.

La figura 12 representa los picos de caracterización por FTIR de la zeolita mesoestructurada H-Y[MCM-41] que tiene cristalinidad completa, marcada Meso-H-Y, y de la zeolita no modificada Y, marcada H=Y.

La figura 13 representa los espectros FTIR de zeolitas mesoestructuradas que tienen cristalinidad completa H-Y [MCM-41] (parte alta superior), H-MOR[MCM-41] (parte media superior), H-ZSM-5[MCM-41] (parte baja superior) y de los espectros FTIR de sus zeolitas no modificadas que tienen cristalinidad completa H-Y (parte alta inferior), H-MOR (parte media inferior), H-ZSM-5 (parte baja inferior). Se observa una notable similitud entre cada mesoestructura que tiene cristalinidad completa y su correspondiente zeolita no modificada que tiene cristalinidad completa, lo que indica la completa conectividad zeolítica presente en las mesoestructuras que tienen cristalinidad completa.

La figura 14 representa la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K de la zeolita mesoestructurada que tiene cristalinidad completa H-Y[MCM-41], marcada Meso-H-Y, y de la zeolita no modificada que tiene cristalinidad completa Y, marcada H-Y. La distribución de los tamaños de poro (método BJH) de la mesoestructura que tiene cristalinidad completa marcada Meso-HY está incluida en la intercalación. Es evidente la presencia en la mesoestructura de una mesoporosidad de tamaños de poro estrecha bien desarrollada por la aguda adsorción a $P/P_0 \sim 0,3$.

La figura 15 representa los volúmenes de poro (columnas oscuras) de mesoestructuras que tienen cristalinidad completa H-Y[MCM-41] (izquierda), H-MOR[MCM-41] (centro), y H-ZSM-5[MCM-41] (derecha) y de zeolitas no modificadas que tienen cristalinidad completa antes de la transformación para dar mesoestructuras (columnas más claras) de H-Y (izquierda), H-MOR (centro) y H-ZSM-5 (derecha).

La figura 16 representa imágenes obtenidas por microscopía de transmisión electrónica (TEM) de: a) una micrografía TEM a bajos aumentos de una primera zeolita mesoestructurada USY que tiene cristalinidad completa, b) una micrografía TEM a bajos aumentos de una segunda zeolita mesoestructurada USY que tiene cristalinidad completa, c) una micrografía TEM a bajos aumentos de una tercera zeolita mesoestructurada USY que tiene cristalinidad completa a un enfoque que muestra la red cristalina de la zeolita presente en la mesoestructura, d) una micrografía TEM a bajos aumentos de una cuarta zeolita mesoestructurada USY que tiene cristalinidad completa, a un enfoque que muestra la mesoporosidad de la estructura, y e) es una distribución de la intensidad de dispersión transversal de la parte de la zeolita mesoestructurada USY que tiene cristalinidad completa indicada en la figura 16b. Las transformadas de Fourier rápidas (FFT) y las micrografías a altos aumentos que muestran los patrones de difracción de electrones de las figuras 11a-11d están incluidas como intercalaciones en las figuras 16a-16d.

Descripción detallada de la invención

Los solicitantes han descubierto cómo fabricar zeolitas mesoestructuradas utilizando suspensiones con mayor viscosidad y, por consiguiente, con cantidades reducidas de líquido. Según el método mejorado para fabricar una mesoestructura, la cantidad de disolución que se emplea es una cantidad de disolución necesaria para disolver y/o disolver sustancialmente los ingredientes requeridos sin un exceso sustancial de disolución. El material inorgánico materia prima que tiene cristalinidad completa se expone a condiciones concentradas que tengan una consistencia (por ejemplo, una viscosidad) similar a una suspensión espesa o un gel espeso. Los métodos de la técnica anterior para fabricar mesoestructuras que tiene cristalinidad completa suspenden el material inorgánico que tiene cristalinidad completa en condiciones diluidas que tienen una consistencia similar a una suspensión diluida.

La síntesis de mesoestructuras que tienen cristalinidad completa es aplicable a una amplia variedad de materiales. Pueden formarse mesoestructuras que tienen cristalinidad completa a partir de cualquiera de varios materiales inorgánicos que incluyen, por ejemplo, un óxido de un metal, una zeolita, un zetótipo, aluminofosfato, galofosfato, cincofosfato, titanofosfato, faujasita (FAU), mordenita (MOR), ZSM-5 (MFI) o CHA, o cualquier combinación de éstos. Además, pueden formarse mesoestructuras a partir de materiales semejantes a las zeolitas, los cuales representan una familia en crecimiento de tamices moleculares inorgánicos y orgánicos/inorgánicos. La cristalinidad completa incluye todos los sólidos con una o más fases que incluyen estructuras repetitivas, denominadas celdas unidad, que se repiten en un espacio durante al menos 10 nm. Una estructura de zeolita con cristalinidad completa puede tener, por ejemplo, una cristalinidad única, monocristalinidad o multicristalinidad. La multicristalinidad incluye todos los

ES 2 319 007 B1

sólidos que tienen más de una fase que tiene estructuras repetitivas, denominadas celdas unidad, que se repiten en un espacio durante al menos 10 nm. Es de esperar que cualquier material inorgánico cristalino que tenga cristalinidad completa tenga una estructura similar, se produzca similarmente y/o se emplee similarmente cuando, por ejemplo, se describen una zeolita, una zeolita completamente cristalina, una zeolita que tiene cristalinidad completa o zeolitas.

5 En una realización, el material inorgánico es una zeolita. La zeolita se expone a una disolución que incluye una sustancia que controla el pH y un surfactante. Se añade a la zeolita una cantidad de disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y disolver al menos sustancialmente al surfactante sin un exceso sustancial de disolución. Durante la etapa en la que la sustancia que controla el pH se disuelve en la cantidad de disolución, la sustancia que controla el pH es el soluto y el disolvente es la cantidad de disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH sin un exceso sustancial de disolución. Durante esta etapa de disolución, el soluto (la sustancia que controla el pH) se disuelve en el disolvente (la cantidad de disolución). El soluto (la sustancia que controla el pH) puede ser sólido, líquido o gaseoso. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, una disolución acuosa (p. ej. agua), un disolvente orgánico o un disolvente inorgánico. En una realización, la sustancia que controla el pH es una base.

10 20 Durante la etapa en la que el surfactante se disuelve sustancialmente en la cantidad de disolución, el surfactante es el soluto y el disolvente es la cantidad de disolución que es suficiente para disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución. En esta etapa de disolución, el soluto (el surfactante) se disuelve en el disolvente (la cantidad de disolución) creando de este modo una mezcla. El soluto (el surfactante) puede ser sólido, líquido o gaseoso. En una realización, una parte del surfactante permanece sin disolver, por ejemplo, en forma sólida. En otra realización, el surfactante se disuelve en la cantidad de disolución tal que todo el surfactante está en disolución. En una realización, hay una única cantidad de disolución que disuelve a la sustancia que controla el pH y disuelve sustancialmente al surfactante sin un exceso sustancial de disolución. En otra realización, el surfactante se disuelve sustancialmente en el disolvente (la cantidad de disolución) tras la exposición a condiciones de temperatura.

25 30 35 40 El orden de adición de la sustancia que controla el pH, del surfactante y/o de la cantidad de disolución es indiferente para el procedimiento. En una realización, la sustancia que controla el pH está en un medio líquido y la sustancia que controla el pH está al menos parcialmente en disolución con el medio líquido. La sustancia que controla el pH en el medio líquido proporciona una parte de la cantidad de disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y la cantidad restante de disolución (p.ej. líquido) se añade separadamente. Alternativamente, la sustancia que controla el pH está en un medio líquido y la cantidad de líquido en el medio líquido es suficiente para disolver la sustancia que controla el pH sin un exceso sustancial de disolución. En aún otra realización, la sustancia que controla el pH está en un medio líquido que proporciona una parte de la cantidad de disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y una parte de la cantidad de disolución suficiente para disolver sustancialmente el surfactante y la cantidad restante de disolución (p.ej. líquido} se añade separadamente. En aún otra realización, la sustancia que controla el pH está en disolución junto con la cantidad de disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución.

45 50 55 60 En otra realización, el surfactante está en un medio líquido que proporciona una parte de la cantidad de disolución suficiente para disolver sustancialmente el surfactante y la cantidad restante de disolución se añade separadamente. Alternativamente, el surfactante está en un medio líquido que incluye la cantidad de disolución suficiente para disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución. En aún otra realización, el surfactante está en un medio líquido y proporciona una parte de la cantidad de disolución suficiente para disolver sustancialmente el surfactante y una parte de la cantidad de disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH, y la cantidad restante de disolución (es decir, líquido) se añade separadamente. En otra realización, el surfactante está en un medio líquido junto con la cantidad de disolución suficiente para disolver sustancialmente el surfactante y disolver la sustancia que controla el pH sin un exceso sustancial de disolución.

65 70 75 80 La exposición de la zeolita a una disolución que comprende una sustancia que controla el pH y un surfactante se controla bajo un conjunto de condiciones de tiempo y de temperatura. La cantidad de disolución es suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución. La zeolita es expuesta a la disolución que incluye la sustancia que controla el pH y el surfactante bajo unas condiciones de tiempo y de temperatura suficientes para introducir en la zeolita una pluralidad de mesoporos. La pluralidad de mesoporos tiene una sección transversal controlada. La pluralidad de mesoporos se definen en o se forman en la zeolita para formar una mesoestructura que tiene cristalinidad completa. En una realización, los mesoporos definidos en la zeolita tienen una distribución de tamaños de poro controlada para formar una mesoestructura que tiene cristalinidad completa.

85 90 95 La figura 1 es una ilustración esquemática de una mesoestructura 200 que tiene cristalinidad completa que está fabricada según el método mejorado. La mesoestructura 200 caracteriza una estructura 205 de zeolita que tiene cristalinidad completa con una pluralidad de mesoporos 210 que penetran por todo el volumen de la estructura 205 de la zeolita. La parte 215 de la mesoestructura 200 que rodea a cada mesoporo 210 tiene cristalinidad completa. La pared de los poros o la pared interior entre mesoporos adyacentes tienen un espesor de pared 230. Como se ilustra en la figura 1, la parte 215 de la mesoestructura y los mesoporos 210 se visionan desde una cara 220 de la estructura 205 de la zeolita. Aunque no se representa en esta ilustración esquemática, los mesoporos pueden verse desde otras caras de la mesoestructura 200. En una realización, la mesoestructura 200 tiene sustancialmente la misma estabilidad hidrotérmica que el material inorgánico de la cual fue hecha.

ES 2 319 007 B1

La sustancia que controla el pH puede ser, por ejemplo, una base tal como hidróxido de tetrametilamonio, NH_4OH o NaOH . La sustancia que controla el pH puede ser una base que cuando sea disuelta por la cantidad de disolución en la disolución tenga un valor de pH dentro del intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 12, o de aproximadamente 9 a aproximadamente 11, o alternativamente, el pH de la base puede ser aproximadamente 10. La fuerza y la concentración de la base cuando está en disolución se seleccionan para dar un valor de pH dentro del intervalo deseado. Puede emplearse cualquier base fuerte que tenga un valor de pH que caiga dentro del intervalo de pH deseado. Puede emplear una base fuerte que cuando esté en disolución tenga, por ejemplo, un valor de pH dentro del intervalo de aproximadamente 11 a aproximadamente 14, o de aproximadamente 12 a aproximadamente 13. Alternativamente, la sustancia que controla el pH puede incluir un ácido, por ejemplo, HF que, por ejemplo, tenga un pH que en disolución tenga un valor dentro del intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 5, o de aproximadamente 4. Los ácidos pueden emplearse para ciertas zeolitas muy estables (por ejemplo, ZSM-5, MOR, CHA, etc.). En algunas realizaciones, después de la exposición a un ácido el pH se incrementa hasta un valor de pH dentro del intervalo de aproximadamente 9 a aproximadamente 11 añadiendo una base. La sustancia que controla el pH puede tener un valor de pH dentro del intervalo de aproximadamente -2 a aproximadamente 6 y de aproximadamente 8 a aproximadamente 14. En una realización, el pH tiene un valor dentro del intervalo de aproximadamente 9 a aproximadamente 12 y el surfactante es un surfactante catiónico. En otra realización, el pH tiene un valor dentro del intervalo de aproximadamente -2 a aproximadamente 2 y el surfactante puede ser un surfactante neutro, un surfactante aniónico, o combinaciones de éstos.

Cuando se pasa de un método para fabricar una mesoestructura a partir de un producto de la mesoestructura deseada que tiene un grado de mesoporosidad deseado tal como fue obtenido en condiciones diluidas de una suspensión diluida (por ejemplo, en una escala pequeña o de laboratorio) a las condiciones concentradas de una suspensión espesa (por ejemplo, el escalado a una escala de producción comercial o en masa), la relación de gramos de la sustancia que controla el pH a gramos de material inorgánico a transformar es un parámetro clave que necesita mantenerse sustancialmente durante la transición. Así, para formar una mesoestructura que tenga un grado de mesoporosidad deseado como se forma a partir de métodos de fabricar una mesoestructura en los que el material inorgánico se suspende (por ejemplo, una suspensión diluida) los métodos de la invención (por ejemplo, una suspensión espesa) mantienen sustancialmente la relación de gramos de sustancia que controla el pH a gramos de material inorgánico a transformar. Por comparación, para conseguir un producto de la mesoestructura deseada con un grado de mesoporosidad deseado tanto en condiciones de suspensión diluida como espesa, la relación de gramos de sustancia que controla el pH a gramos de material inorgánico a transformar se mantiene sustancialmente entre las condiciones de suspensión diluida y las condiciones de suspensión espesa. Esto es, se mantiene sustancialmente un valor dentro del intervalo de aproximadamente la mitad de la relación de gramos de sustancia que controla el pH a gramos de material inorgánico a aproximadamente el doble de la relación de gramos de sustancia que controla el pH a gramos de material inorgánico.

Los surfactantes adecuados que pueden emplearse según la invención incluyen surfactantes catiónicos, iónicos, neutros y/o combinaciones de éstos. Surfactantes ejemplo incluyen, por ejemplo, bromuro de hexadeciltrimetilamonio o bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). La cantidad de surfactante se varía según, por ejemplo, el surfactante y la zeolita que se mezclan. Por ejemplo, en una realización, el peso de surfactante es aproximadamente igual al peso de zeolita que se añade a la disolución. Alternativamente, el peso de surfactante puede ser aproximadamente la mitad del peso de zeolita añadida a la disolución. En realizaciones en las que se emplea un surfactante neutro, por ejemplo PLURONIC(C) (disponible en BASF (Florham Park, NJ)), la sustancia que controla el pH tiene un valor de pH dentro del intervalo de aproximadamente -2 a aproximadamente 2, o de aproximadamente -1 a aproximadamente 1, o a aproximadamente 0.

La cantidad de disolución empleada según el método es una cantidad sólo suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y/o disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución. El exceso de disolución se define como la cantidad que es mayor que la realmente requerida para disolver la sustancia que controla el pH y/o disolver sustancialmente el surfactante. La cantidad realmente requerida de disolución puede estar determinada por la solubilidad del surfactante y/o la solubilidad de la sustancia que controla el pH en la mezcla. En las condiciones de suspensión espesa la relación de los mililitros de disolución a los gramos de material inorgánico que tiene cristalinidad completa a transformar en una mesoestructura que tiene cristalinidad completa puede tener un valor dentro del intervalo de aproximadamente 10 ml/g a aproximadamente 0,1 ml/g, de aproximadamente 7 ml/g a aproximadamente 1 ml/g, de aproximadamente 4 ml/g a aproximadamente 1,5 ml/g, de aproximadamente 2 ml/g a aproximadamente 0,15 ml/g, o aproximadamente 5 ml/g.

Durante una transformación a una mesoestructura que tiene cristalinidad completa empleando condiciones de suspensión diluida, el exceso de disolución ocupa espacio en el recipiente reduciendo de este modo la capacidad de producción con relación a las condiciones de suspensión espesa porque dentro del recipiente puede introducirse menos material inorgánico a transformar. Las condiciones de suspensión diluida tienen una relación de mililitros de disolución a gramos de material inorgánico a transformar que tiene cristalinidad completa igual o mayor que aproximadamente 25 ml/g. Así, las condiciones de suspensión espesa emplean menos disolución con relación a las condiciones de suspensión diluida; más específicamente, las condiciones de suspensión espesa emplean, al menos, menos que la mitad de la cantidad de disolución por gramo de material inorgánico a transformar en comparación con las condiciones de suspensión diluida.

La cantidad de disolución (por ejemplo, líquido) empleada en las condiciones de suspensión espesa variará dependiendo, por ejemplo, de la solubilidad de la sustancia que controla el pH y/o de la solubilidad del surfactante y/o de la

ES 2 319 007 B1

cantidad de material inorgánico a transformar para una aplicación dada. Cuando la cantidad de disolución teóricamente requerida para disolver la sustancia que controla el pH y/o disolver sustancialmente el surfactante sin ningún exceso de disolución es 100 mL, entonces se define como una cantidad de disolución suficiente para disolver y/o disolver sustancialmente sin un exceso sustancial de disolución un valor de aproximadamente 100 mL a aproximadamente 120 mL, o de aproximadamente 105 mL a aproximadamente 115 mL, o de aproximadamente 110 mL (por ejemplo, un valor en exceso de aproximadamente 0% a aproximadamente 20%, o de aproximadamente 5% a aproximadamente 15%, o aproximadamente 10%).

En una realización, la cantidad de disolución proporcionada en el método mejorado es una cantidad de la disolución en exceso limitado requerida para disolver la sustancia que controla el pH y/o disolver sustancialmente el surfactante. La cantidad de la disolución en exceso limitado requerida puede ser un valor dentro del intervalo de aproximadamente 0% a aproximadamente 20% mayor que la cantidad de disolución requerida para disolver la sustancia que controla el pH y/o disolver sustancialmente el surfactante.

En otra realización, la cantidad de disolución proporcionada en el método mejorado es una cantidad de disolución adecuada para dar una disolución saturada cuando se disuelve la sustancia que controla el pH y/o cuando se disuelve el surfactante. La sustancia que controla el pH y/o el surfactante pueden ser disueltos y la disolución es por tanto saturada tras la exposición a condiciones de tiempo y de temperatura según el método mejorado. La disolución puede tener un valor de saturación dentro del intervalo de aproximadamente 70% a aproximadamente 100% saturada.

En otra realización, la cantidad de la disolución es justo suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y/o disolver sustancialmente el surfactante. La cantidad de disolución justo suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y/o disolver sustancialmente el surfactante puede ser la cantidad teóricamente requerida para disolver y/o disolver sustancialmente los ingredientes. En una realización, la cantidad de disolución es la cantidad teóricamente requerida más una cantidad en exceso que tiene un valor dentro del intervalo de aproximadamente 0% a aproximadamente 20%, de aproximadamente 5% a aproximadamente 15%, y aproximadamente 10%.

En una realización, la cantidad de disolución es suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y/o disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución y también para proporcionar vapor de agua en condiciones hidrotérmicas. Por ejemplo, la cantidad de disolución disuelve a la sustancia que controla el pH y/o disuelve sustancialmente al surfactante sin un exceso sustancial de disolución y proporciona suficiente disolución para dar y/o producir una presión autógena (por ejemplo, presión autogenerada). La disolución (por ejemplo una disolución acuosa) produce una presión autógena en condiciones hidrotérmicas en, por ejemplo, un recipiente cerrado. En una realización, la cantidad de disolución que se añade es suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y/o disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución y esta cantidad de disolución también produce una presión autógena. Una presión autógena es una presión autogenerada creada en un recipiente cerrado. Una presión autógena se crea cuando, por ejemplo, se coloca un volumen de disolución en un recipiente cerrado y la temperatura se aumenta en condiciones tales que la presión dentro del recipiente cerrado aumenta debido a la relación directa entre la temperatura y la presión. La disolución puede ser, por ejemplo, acuosa (es decir, contiene agua) o incluir otros disolventes, por ejemplo un disolvente orgánico y/o un disolvente inorgánico. Cuando la cantidad de disolución teóricamente requerida es 100 mL, entonces un valor de aproximadamente 100 mL a aproximadamente 120 mL, o de aproximadamente 105 mL a aproximadamente 115 mL, o aproximadamente 110 mL (por ejemplo, un valor en exceso de aproximadamente 0% a aproximadamente 20%, o de aproximadamente 5% a aproximadamente 15%, o aproximadamente 10%) es una cantidad de disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH y disolver sustancialmente el surfactante y esta cantidad de disolución produce una presión autógena sin un exceso sustancial de disolución.

En general, las condiciones de tiempo y de temperatura están relacionadas tal que una mayor temperatura requiere un periodo de tiempo más corto para conseguir la mesoporosidad deseada en la zeolita dando lugar a una cierta mesoestructura en comparación con una menor temperatura, la cual requeriría un periodo de tiempo relativamente mayor para conseguir la misma mesoporosidad. Debido a que la temperatura y el tiempo están relacionados, cuando la mezcla se trata hidrotérmicamente puede emplearse cualquier combinación de tiempo y de temperatura. Por ejemplo, la temperatura varía de un valor de temperatura dentro del intervalo de aproximadamente temperatura ambiente a aproximadamente 60°C; alternativamente, la temperatura varía de un valor de temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 200°C. En una realización, la temperatura tiene un valor de aproximadamente 100°C o mayor, y las condiciones de temperatura controlada se producen en condiciones hidrotérmicas, por ejemplo, en un reactor sellado y se crea una presión autógena dentro del reactor sellado.

El periodo de tiempo varía de un valor de tiempo dentro del intervalo de aproximadamente una hora a aproximadamente dos semanas. La mezcla puede mantenerse a temperatura ambiente y agitarse durante un valor de tiempo dentro del intervalo de aproximadamente 1 día a aproximadamente 1 semana. Alternativamente, la mezcla se trata hidrotérmicamente. En una realización, la mezcla se trata hidrotérmicamente a aproximadamente 120°C durante un periodo de tiempo que tiene un valor de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 1 semana. Durante el tratamiento hidrotérmico, la mezcla puede agitarse haciendo, por ejemplo, rotar el recipiente (es decir, haciendo rotar un reactor o un autoclave sellado). Alternativamente o además, el contenido del recipiente puede agitarse empleando uno o más agitadores en el interior del recipiente para agitar la mezcla durante el tratamiento hidrotérmico. La agitación de la mezcla evita la sedimentación y mejora la distribución de la mezcla dentro del recipiente.

ES 2 319 007 B1

La mezcla se trata hidrotérmicamente durante un periodo de tiempo que se selecciona para permitir que la zeolita que tiene cristalinidad completa forme una pluralidad de mesoporos que tengan una sección transversal controlada que formen una mesoestructura que tenga cristalinidad completa. En las condiciones descritas puede formarse una mesoestructura deseada, por ejemplo, H-Y[MCM-41] es una mesoestructura de una forma ácida de faujasita (es decir, H-Y) que tiene cristalinidad completa y que tiene una disposición de mesoporos hexagonal (es decir, [MCM-41]).

- 5 Similarmente, una mesoestructura H-Y[MCM-48] es una mesoestructura de una forma ácida de faujasita que tiene cristalinidad completa y que tiene una disposición de poros cúbica. Asimismo, una mesoestructura H-Y[MCM-50] es una mesoestructura de una forma ácida de faujasita que tiene cristalinidad completa y que tiene una disposición de poros en forma de laminillas, etc.

10 El tamaño y la arquitectura de los mesoporos también pueden ajustarse convenientemente mediante el uso de surfactantes con diferentes longitudes de cadena alifática, surfactantes no iónicos, copolímeros de tres bloques, agentes de hinchamiento, etc. Por ejemplo, el uso de un surfactante con una longitud de cadena más larga aumenta el tamaño de poro y, por el contrario, el uso de surfactantes con longitud de cadena más corta disminuye el tamaño de poro. Por 15 ejemplo, el uso de un agente de hinchamiento expandirá las micelas de surfactante. Cualquiera de estas propiedades que alteran el tamaño de los mesoporos y la arquitectura de la mesoestructura puede usarse sola o en combinación. Además, podrían emplearse tratamientos posteriores a la síntesis (por ejemplo, silanación, injerto, funcionalización de la superficie, intercambio de iones, inmovilización de catalizadores homogéneos y deposición de nanoclusters metálicos) para mejorar más las propiedades texturales de los materiales y/o modificar su química superficial.

20 El método de fabricar una mesoestructura empleando condiciones concentradas (es decir, a partir de una suspensión espesa) mejora el coste de materiales, la eficiencia de la producción y la capacidad de escalar de los métodos de fabricar mesoestructuras que tienen cristalinidad completa.

25 La figura 2 es un patrón de difracción de rayos X de una zeolita mesoestructurada preparada según los métodos de la invención empleando condiciones concentradas (es decir, a partir de una suspensión espesa). La zeolita USY que tiene cristalinidad completa se convirtió en una mesoestructura que tiene cristalinidad completa según los métodos en condiciones concentradas descritos en la presente memoria. Específicamente, la zeolita USY se expuso a una 30 disolución que incluía una sustancia que controlaba el pH y un surfactante, y la cantidad de disolución fue suficiente para disolver la sustancia que controlaba el pH y disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución bajo un conjunto de condiciones de tiempo y de temperatura suficientes para introducir, en la zeolita USY, una pluralidad de mesoporos que tenían una sección transversal controlada para formar una mesoestructura que tenía cristalinidad completa. Los picos de difracción de rayos X indican que la cristalinidad zeolítica de largo alcance de USY se mantiene en la mesoestructura que tiene cristalinidad completa. Los materiales que no tienen cristalinidad 35 zeolítica de largo alcance sólo muestran picos de rayos X a bajos ángulos.

40 El pico muy intenso a 26,2 (grados 2 theta) es grafito, el cual se emplea como patrón interno que permite la alineación de los picos de intensidad a lo largo del eje x (grados 2 theta) que deben desplazar el patrón de difracción de rayos X durante el ensayo. Así, alineando los datos para que el patrón interno, grafito, esté a 26,2 (grados 2 theta), entonces el patrón de la zeolita mesoestructurada se posiciona de forma similar a lo largo del eje x (grados 2 theta). Con referencia aún a la figura 2, los picos a bajos ángulos son muy anchos, variando de aproximadamente 45 1,5 a aproximadamente 3,0 grados 2 theta, como es típico de los mesoporos escasamente ordenados presentes en esta mesoestructura muestra, la cual tiene una mesoporosidad no ordenada. Así, el patrón de difracción de rayos X de la zeolita mesoestructurada muestra que la mesoestructura tiene una mesoporosidad no ordenada o al azar. Así, la zeolita USY que tiene cristalinidad completa se transforma en una mesoestructura que tiene cristalinidad completa según el método de fabricar una mesoestructura empleando una suspensión espesa. El patrón de difracción de rayos X de la figura 2 también muestra que la celda unidad de la zeolita USY que tiene cristalinidad completa se mantiene cuando la zeolita USY se transforma en las condiciones concentradas de la suspensión espesa en la mesoestructura que tiene cristalinidad completa. Los materiales que no tienen cristalinidad zeolítica de largo alcance sólo muestran 50 picos de rayos X a bajos ángulos. Aquí, la cristalinidad zeolítica de largo alcance se mantiene, como lo demuestra la distribución de picos en el patrón de difracción de rayos X.

55 Esto indica que cuando la zeolita USY se expone a los métodos que emplean una suspensión espesa para fabricar una mesoestructura que tiene cristalinidad completa, la celda unidad del cristal de la zeolita USY permanece inalterada. En una realización, la celda unidad de la mesoestructura tiene un valor dentro del intervalo de aproximadamente 24,20 ángstroms a aproximadamente 24,50 ángstroms.

60 La figura 3 es una isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K que muestra datos de una zeolita USY utilizada como material de partida y que presenta cristalinidad completa (antes de añadir ninguna mesoporosidad), de una mesoestructura que tiene cristalinidad completa preparada a partir de USY en condiciones diluidas (es decir, en condiciones de una suspensión diluida), y de una mesoestructura que tiene cristalinidad completa preparada a partir de USY en condiciones concentradas (es decir, en condiciones de una suspensión espesa). La isoterma que muestra cuadrados para representar los datos es la isoterma de adsorción de la zeolita USY original (es decir, Y ultra estable) que tiene cristalinidad completa antes de la transformación en un material que define mesoporos (es decir, un material mesoestructurado). La isoterma que muestra triángulos para representar los datos es la isoterma de adsorción de la mesoestructura que tiene cristalinidad completa preparada a partir de la zeolita USY en condiciones diluidas (es decir, condiciones de una suspensión diluida) en las que la zeolita USY se suspende sustancialmente en una disolución de líquido, una sustancia que controla el pH y un surfactante. La isoterma que muestra círculos para representar 65

los datos es una mesoestructura que tiene cristalinidad completa preparada a partir de la zeolita USY en condiciones concentradas (es decir, condiciones de una suspensión espesa). Las condiciones de suspensión espesa transforman a la zeolita USY en una mesoestructura que tiene cristalinidad completa exponiendo la zeolita USY a una cantidad de un disolució n suficiente para disolver la sustancia que controlaba el pH y disolver sustancialmente el surfactante sin un exceso sustancial de disolución bajo un conjunto de condiciones de tiempo y de temperatura suficientes para introducir en la zeolita USY una pluralidad de mesoporos que tienen una sección transversal controlada y/o un intervalo de distribución de tamaños de poro controlado.

Con referencia aún a la figura 3, tanto la mesoestructura que tiene cristalinidad completa formada cuando se suspende en condiciones diluidas (es decir, la mesoestructura formada en una suspensión diluida - datos representados con triángulos) como la mesoestructura que tiene cristalinidad completa expuesta a condiciones concentradas (es decir, la mesoestructura formada en una suspensión espesa - datos representados con círculos) muestran incorporación de mesoporosidad. Como se muestra en la figura 3, la marcada adsorción de nitrógeno a presiones parciales de $P/P_0 \sim 0,3\text{-}0,4$ tanto en la mesoestructura formada en una suspensión diluida (datos representados con triángulos) como en la mesoestructura formada en una suspensión espesa (datos representados con círculos) muestra que se incorpora un grado similar de mesoporosidad en la mesoestructura formada en una suspensión diluida y en la mesoestructura formada en una suspensión espesa en las diferentes condiciones de una suspensión diluida y de una espesa. También, la marcada adsorción de nitrógeno a presiones parciales mayores ($P/P_0 \sim 0,3\text{-}0,4$) es un rasgo característico de materiales mesoestructurados con una estrecha distribución de tamaños de poro. En este ejemplo, la cantidad de mesoporosidad incorporada en cada mesoestructura fabricada según los procedimientos de suspensión diluida (datos representados con triángulos) y de suspensión espesa (datos representados con círculos) es una cantidad controlada de mesoporosidad. Adviéntase que la zeolita USY no muestra adsorción de nitrógeno indicativa de una pluralidad de mesoporos que tienen una sección transversal controlada y/o un intervalo de distribución de tamaños de poro controlado definidos en la zeolita.

25 Ejemplos

Ejemplo 1

30 El ejemplo 1 compara la muestra 1, una mesoestructura fabricada en condiciones diluidas (es decir, condiciones de una suspensión diluida) con la muestra 2, una mesoestructura fabricada en condiciones concentradas (es decir, condiciones de una suspensión espesa). Tanto la muestra 1 como la muestra 2 tienen sustancialmente el mismo volumen de mesoporos y tienen mesoporosidad controlada.

35 La muestra 1 tiene condiciones diluidas (es decir, condiciones de una suspensión diluida): se disolvió 1 gramo de NaOH en 480 mL de agua y a continuación se disolvieron sustancialmente en el agua 18,4 gramos de bromuro de hexadeciltrimetilamonio hasta que se obtuvo una disolución transparente. A la disolución se añadieron 16 g de la zeolita USY que tenía cristalinidad completa (CBV720 de Zeolyst Inc.) para formar una suspensión. La suspensión se trató hidrotérmicamente a 125°C durante 26 horas para introducir, en la zeolita USY, una pluralidad de mesoporos que tenían una sección transversal controlada para formar una mesoestructura que tenía cristalinidad completa. La mesoestructura se separó por filtración, se lavó y se secó. Finalmente, la mesoestructura se calcinó a 550°C en nitrógeno durante 4 horas (velocidad de la rampa 5°C/min) y se expuso a aire sintético a 550°C durante 8 horas. En la muestra 1, las condiciones de suspensión diluida tienen una relación de mililitros de disolución a gramos de material inorgánico a transformar que tiene cristalinidad completa (es decir, la zeolita USY) igual a 30 ml/g.

45 La muestra 2 tiene condiciones concentradas (es decir, condiciones de una suspensión espesa): se disolvieron 4 gramos de NaOH en 480 mL de agua y a continuación se disolvieron sustancialmente en el agua 80 gramos de bromuro de hexadeciltrimetilamonio hasta que se obtuvo una disolución transparente. A la disolución se añadieron 80 g de la zeolita USY que tenía cristalinidad completa (CBV720 de Zeolyst Inc.) para formar una mezcla. La mezcla se trató hidrotérmicamente a 120°C durante 44 horas para introducir, en la zeolita USY, una pluralidad de mesoporos que tenían una sección transversal controlada para formar una mesoestructura que tenía cristalinidad completa. La mesoestructura se separó por filtración, se lavó y se secó. Finalmente, la muestra se calcinó a 550°C en nitrógeno durante 4 horas (velocidad de la rampa 5°C/min) y se expuso a aire sintético a 550°C durante 8 horas. En la muestra 2, las condiciones de suspensión espesa tienen una relación de mililitros de disolución a gramos de material inorgánico a transformar que tiene cristalinidad completa (es decir, la zeolita USY) igual a 6 ml/g.

La figura 4 representa una isoterma de adsorción de nitrógeno de la mesoestructura producida por exposición a condiciones diluidas, también denominadas condiciones de suspensión diluida (muestra 1) y una isoterma de adsorción de nitrógeno de la mesoestructura producida por exposición a condiciones de suspensión espesa, también denominadas 60 condiciones de suspensión espesa (muestra 2). La mesoestructura de la muestra 1 se forma por suspensión de la zeolita en condiciones de suspensión diluida y la mesoestructura de la muestra 2 se forma exponiendo la zeolita a condiciones de suspensión concentrada o espesa. Tanto la muestra 1 como la muestra 2 se forman empleando la misma sustancia que controla el pH, el mismo surfactante, pero cada una emplea una diferente cantidad de disolución. La aguda adsorción del volumen de nitrógeno adsorbido a presiones parciales mayores ($P/P_0 \sim 0,3\text{-}0,4$) tanto en la mesoestructura 65 de la muestra 1 (es decir, formada en una suspensión diluida) como en la mesoestructura de la muestra 2 (es decir, formada en una suspensión espesa) muestra que se incorpora un grado similar de mesoporosidad en la mesoestructura formada en una suspensión diluida y en la mesoestructura formada en una suspensión espesa en las diferentes condiciones de una suspensión diluida y de una espesa. Tanto la mesoestructura de la muestra 1 como la mesoestructura de

ES 2 319 007 B1

la muestra 2 tienen sustancialmente la misma mesoporosidad. La muestra 1 tiene un volumen de mesoporos de 0,18 cm³/g y la muestra 2 tiene un volumen de mesoporos de 0,15 cm³/g. También, tanto la mesoestructura formada en una suspensión diluida como la mesoestructura formada en una suspensión espesa tienen una cantidad controlada de mesoporosidad.

5

Ejemplo 2

La muestra 3 tiene condiciones diluidas (es decir, condiciones de una suspensión diluida): se disolvieron 1,92 gramos de NaOH en 480 mL de agua y a continuación se disolvieron sustancialmente en el agua 18 gramos de bromuro de hexadeciltrimetilamonio hasta que se obtuvo una disolución transparente. A la disolución se añadieron 16 g de la zeolita USY que tenía cristalinidad completa (CBV720 de Zeolyst Inc.) para formar una suspensión. La suspensión se trató hidrotérmicamente a 125°C durante 24 horas para introducir, en la zeolita USY, una pluralidad de mesoporos que tenían una sección transversal controlada para formar una mesoestructura que tenía cristalinidad completa. La mesoestructura se separó por filtración, se lavó y se secó. Finalmente, la mesoestructura se calcinó a 550°C en nitrógeno durante 4 horas (velocidad de la rampa 5°C/min) y se expuso a aire sintético a 550°C durante 8 horas. En la muestra 3, las condiciones de suspensión diluida tienen una relación de mililitros de disolución a gramos de material inorgánico a transformar que tiene cristalinidad completa (es decir, la zeolita USY) igual a 30 ml/g.

Con referencia ahora a la figura 5, se forman mesoestructuras empleando la misma sustancia que controla el pH, el mismo surfactante, pero empleando diferentes cantidades de disolución. Dos muestras se fabrican suspendiendo la zeolita USY en condiciones diluidas o de una suspensión diluida para formar una mesoestructura (muestra 1 y muestra 3) y una muestra se fabrica exponiendo la zeolita USY a condiciones concentradas o de suspensión espesa para formar una mesoestructura (muestra 2). En las muestras 1 y 2 la cantidad de mesoporosidad está controlada y en la muestra 3 la cantidad de mesoporosidad está maximizada (véase la tabla 3).

25

TABLA 1

Cantidades de reaccionantes para las muestras 1-3, normalizadas por gramo de zeolita

Muestra	Tipo	H ₂ O	Surfactante	NaOH	Zeolita
Muestra 1	Suspensión diluida	30	1,115	0,0625	1
Muestra 2	Suspensión espesa	6	1,000	0,0500	1
Muestra 3	Suspensión diluida	30	1,125	0,1200	1

40

TABLA 2

Concentración de NaOH para las muestras 1-3

Muestra	Tipo	Concentración de NaOH (M)
Muestra 1	Suspensión diluida	0,052
Muestra 2	Suspensión espesa	0,208
Muestra 3	Suspensión diluida	0,100

55

TABLA 3

Volumen de mesoporos para las muestras 1-3

Muestra	Volumen de mesoporos (cm ³ /g)
Muestra 1	0,18
Muestra 2	0,15
Muestra 3	0,38

60

65

La relación de gramos de la sustancia que controla el pH a gramos de material inorgánico a transformar es un parámetro clave que necesita mantenerse sustancialmente en los métodos de fabricar una mesoestructura en los que el material inorgánico se suspende (por ejemplo, en una suspensión diluida, véase la muestra 1), en los métodos de la invención (por ejemplo, en una suspensión espesa, véase la muestra 2) para dar, en un procedimiento de escalado, 5 un producto deseado que se fabricó a escala pequeña o de laboratorio. Se mantiene sustancialmente cualquier relación de gramos de sustancia que controla el pH a gramos de material inorgánico entre aproximadamente la mitad y aproximadamente el doble. En la presente memoria, la cantidad de sustancia que controla el pH, NaOH, se aumentó en la suspensión espesa (muestra 2) ya que la relación NaOH/zeolita es un parámetro clave que necesita mantenerse para permitir la transformación. Así, la muestra 1 que tiene una relación NaOH/zeolita ligeramente mayor (0,0625) que la 10 muestra 2 (0,0500) también tiene ligeramente más mesoporosidad (figura 4) y un volumen de mesoporos ligeramente mayor. La muestra 1 tiene un volumen de mesoporos de 0,18 cm³/g mientras que la muestra 2 tiene un volumen de mesoporos de 0,15 cm³/g. La muestra 3 tiene una relación NaOH/zeolita mucho mayor (0,1200) que la muestra 1 (0,0625) y la muestra 2 (0,0500) y, por consiguiente, tiene mucha más mesoporosidad (figura 5) y la muestra 3 tiene 15 un volumen de mesoporos relativamente alto de 0,38 cm³/g, aunque la concentración de NaOH de la muestra 3 (0,100) es menor que la concentración de NaOH de la muestra 2 (0,208).

La mesoestructura de la muestra 3 tiene gran cantidad de mesoporosidad mientras que la mesoestructura de la muestra 1 y la mesoestructura de la muestra 2 tienen mesoporosidad controlada. Tanto la muestra 1 como la muestra 3 se fabrican con una suspensión diluida. La muestra 1 tiene menor volumen de mesoporos debido a la menor cantidad 20 de base en relación a la cantidad de base empleada en la muestra 3. La cantidad de base empleada en la muestra 1 es aproximadamente la mitad de la cantidad de base empleada en la muestra 3 en la que se aumentó significativamente la cantidad de mesoporosidad.

La mesoestructura de la muestra 2 se fabricó por exposición a las condiciones concentradas de una suspensión 25 espesa. Por el contrario, la mesoestructura de la muestra 1 se fabricó por exposición a las condiciones diluidas de una suspensión diluida. Con el fin de fabricar una mesoestructura en una suspensión espesa de similar mesoporosidad que la mesoestructura en una suspensión diluida, se reduce la cantidad de disolución, aquí una disolución acuosa que contenía agua, mientras se mantiene sustancialmente constante la relación de la sustancia que controla el pH al material inorgánico (la relación de NaOH/zeolita de la muestra 1 es 0,0625 y la relación de NaOH/zeolita de la 30 muestra 2 es 0,0500 y ésta es sustancialmente constante). Los parámetros de la relación de sustancia que controla el pH a zeolita y de la relación de surfactante a zeolita se mantienen sustancialmente para dar una mesoestructura formada a partir de condiciones de una suspensión espesa que tiene una mesoestructura sustancialmente similar que una mesoestructura formada en condiciones de una suspensión diluida. De esta forma, las mesoestructuras fabricadas 35 por los métodos descritos por la técnica anterior para fabricar una mesoestructura en la que la zeolita sin convertir se suspende en una disolución diluida (es decir, una suspensión diluida) pueden conseguirse mediante la exposición a las condiciones concentradas del método descrito en la presente memoria (es decir, una suspensión espesa). Así, en el método en condiciones de suspensión espesa se reduce la disolución necesario para suspender la zeolita sin convertir, mejorando de este modo la capacidad de producción y los costes asociados con el escalado del método para 40 la producción comercial o en masa de zeolitas mesoestructuradas que tienen cristalinidad completa.

40

Ejemplo 3

Las zeolitas se emplean frecuentemente como catalizadores en el craqueo catalítico en lecho fluido (FCC). FCC 45 es un procedimiento en un lecho fluidizado en el que una alimentación vaporizada se craquea en catalizadores de zeolitas a temperaturas entre aproximadamente 470°C y aproximadamente 540°C, por ejemplo. La actividad de craqueo deposita continuamente coque, un carbón desactivante, sobre la zeolita. En general, el coque se separa de la zeolita por incineración en una etapa de regeneración en la que el coque depositado sobre la zeolita se expone a un intervalo de temperatura de aproximadamente 600°C a aproximadamente 900°C en un ambiente de vapor de agua.

50

Con el fin de que, después de la etapa de regeneración, la zeolita proporcione capacidad catalítica de craqueo, la zeolita tiene que ser hidrotérmicamente estable. Una zeolita hidrotérmicamente estable tiene sustancialmente las mismas propiedades tanto antes como después de la exposición a vapor de agua a una temperatura seleccionada. Por ejemplo, una zeolita hidrotérmicamente estable tiene sustancialmente la misma actividad catalítica (por ejemplo, proporciona una conversión sustancialmente similar) después de un ciclo de regeneración que la que tenía la zeolita 55 antes del uso en el proceso que provocó su regeneración. Similarmente, una zeolita hidrotérmicamente estable tiene sustancialmente la misma selectividad (por ejemplo, la capacidad de procesar a partir de una materia prima un producto final deseado) después de un ciclo de regeneración que la que tenía la zeolita antes del uso en el proceso que provocó su regeneración.

60

Según el método, una pluralidad de mesoporos que tienen una sección transversal controlada pueden formar una mesoestructura que tiene cristalinidad completa en el que la mesoestructura tiene sustancialmente la misma estabilidad hidrotérmica que el material inorgánico. En una realización, la estabilidad hidrotérmica del material inorgánico se mide comparando una propiedad del material inorgánico antes de la exposición a vapor de agua con la misma propiedad del material inorgánico después de la exposición a vapor de agua, y la estabilidad hidrotérmica de la mesoestructura se mide comparando la propiedad de la mesoestructura antes de la exposición a vapor de agua con la misma propiedad de la mesoestructura después de la exposición a vapor de agua. La propiedad puede ser una o más de la actividad catalítica, 65 la conversión, la selectividad, la acidez, la cristalinidad, la porosidad y la conectividad. El ejemplo 3 proporciona datos de la mesoestructura.

ES 2 319 007 B1

de conversión de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación que se puso en contacto con tres catalizadores USY, HTS-Meso, y Meso, y los catalizadores se describen debajo:

Material inorgánico

5 *USY*- La zeolita CBV-720 (disponible en Zeolyst International, Valley Forge, PA), la cual tiene una relación de silicio a aluminio de 15 ($\text{Si}/\text{Al} = 15$) y tiene cristalinidad completa.

10 *USY-S* - 10 gramos de la zeolita USY, descrita anteriormente, se expusieron a vapor de agua puro a una temperatura de 650°C durante 4 horas.

Material inorgánico mesoestructurado hidrotérmicamente estable

15 *HTS-Meso* - La zeolita mesoestructurada hidrotérmicamente estable se fabricó disolviendo 3 mL (3,3% en peso) de NH_4OH (NH_3 al 30%) en 480 mL de agua para formar un medio de pH controlado (es decir, un medio básico) y a continuación se disolvieron 18,4 gramos de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en el medio de pH controlado. Seguidamente, se suspendieron en el mismo 16 gramos de la zeolita CBV-720 (disponible en Zeolyst International, Valley Forge, PA), la cual tiene una relación de silicio a aluminio de 15 ($\text{Si}/\text{Al} = 15$) y tiene cristalinidad completa. La zeolita suspendida (una mezcla del medio de pH controlado, surfactante y zeolita) se trató entonces hidrotérmicamente a 120°C durante 30 horas para introducir, en la zeolita CBV-720, una pluralidad de mesoporos que tenían una sección transversal controlada para formar una mesoestructura que tenía cristalinidad completa. La mesoestructura se separó y se filtró de la disolución, se lavó en agua, se secó y se calcinó. Durante los procedimientos de secado y calcinación la mesoestructura se expuso en primer lugar a N₂ a una temperatura de hasta 550°C (la temperatura se aumentó en 5°C/min) durante 4 horas y, a continuación, se expuso a aire a 550°C durante 8 horas. La mesoestructura hidrotérmicamente estable (HTS-Meso) tiene una mesoporosidad de 0,15 cm³/g.

20 *HTS-Meso-S* - 10 gramos de HTS-Meso, descrita anteriormente, se expusieron a vapor de agua puro a una temperatura de 650°C durante 4 horas.

25 *Material inorgánico mesoestructurado hidrotérmicamente no estable*

30 *Meso* - El material inorgánico mesoestructurada hidrotérmicamente no estable se fabricó disolviendo 2 gramos de NaOH en 480 mL de agua para formar un medio de pH controlado (es decir, un medio básico) y a continuación disolviendo 18,7 gramos de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en el medio de pH controlado. Seguidamente, se suspendieron en el mismo 16 gramos de la zeolita CBV-720 (disponible en Zeolyst International, Valley Forge, PA), la cual tiene una relación de silicio a aluminio de 15 ($\text{Si}/\text{Al} = 15$) y tiene cristalinidad completa. La zeolita suspendida se trató entonces hidrotérmicamente a 120°C durante 44 horas para introducir, en la zeolita CBV-720, una pluralidad de mesoporos que tenían una sección transversal controlada. La mesoestructura se separó y se filtró de la disolución, se lavó en agua, se secó y se calcinó. Durante los procedimientos de secado y calcinación la mesoestructura se expuso en primer lugar a N₂ a una temperatura de hasta 550°C (la temperatura se aumentó en 5°C/min) durante 4 horas y, a continuación, se expuso a aire a 550°C durante 8 horas. La mesoestructura (Meso) tiene una mesoporosidad de 0,3 cm³/g.

35 *Meso-S* - 10 gramos de HTS-Meso, descrita anteriormente, se expusieron a vapor de agua puro a una temperatura de 650°C durante 4 horas.

40 En el ejemplo 3 se puso en contacto un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación con un catalizador y se convirtió en fracciones que incluían gas seco, gases licuados del petróleo (LPG), gasolina, aceite de ciclo ligero (LCO) también denominado diesel, aceites de ciclo pesado (HCO) y coque. Los catalizadores empleados en la conversión incluyen USY, USY-S, HTS-Meso, HTS-Meso-S, Meso y Meso-S.

45 El producto derivado del petróleo utilizado como alimentación (gas-oil de vacío que tiene una densidad de 0,9198 g/cc a 15°C) se puso en contacto con el catalizador en condiciones de craqueo catalítico en lecho fluidizado en el que las condiciones de reacción incluyen una temperatura de reacción de 500°C, la relación de catalizador a producto derivado del petróleo utilizado como alimentación fue 2, WHSV de 30 g/h/g, y un tiempo de contacto con el catalizador de 60 segundos.

50 Tres catalizadores no usados “de nueva aportación” USY, HTS-Meso y Meso se emplearon para convertir el producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en las diversas fracciones deseadas. Asimismo, se usaron condiciones de tratamiento con vapor de agua como una simulación de los ciclos de regeneración que los catalizadores sufrirán durante los procedimientos que, por ejemplo, incluyen FCC. Los tres catalizadores USY, HTS-Meso, y Meso se expusieron a condiciones de tratamiento con vapor de agua (es decir, vapor de agua puro a una temperatura de 650°C durante 4 horas) para dar los catalizadores regenerados o “tratados con vapor de agua” USY-S, HTS-Meso-S y Meso-S y también se emplearon para convertir el producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en las diversas fracciones deseadas. Así, es posible evaluar el efecto de los ciclos de regeneración (es decir, exposición a condiciones de tratamiento con vapor de agua) comparando la conversión total y la selectividad respecto a las diversas fracciones producidas en la reacción con catalizadores sin usar con la conversión total y la selectividad respecto a las diversas fracciones producidas en la reacción con catalizadores regenerados.

ES 2 319 007 B1

Las figuras 6-10 representan los datos recopilados durante el ejemplo 3 cuando el producto derivado del petróleo utilizado como alimentación se pone en contacto con catalizadores que incluyen USY, USY-S, HTS-Meso, HTS-Meso-S, Meso y Meso-S y se convierte en varias fracciones producto. El eje X muestra la conversión total producida poniendo en contacto el producto derivado del petróleo utilizado como alimentación con el catalizador (la suma del gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, medida en tanto por ciento en peso) y el eje Y muestra la selectividad respecto a una de las fracciones medida en tanto por ciento en peso de esa fracción. En cada ensayo, la relación de catalizador a producto derivado del petróleo utilizado como alimentación es 2 gramos de catalizador a 1 gramo de producto derivado del petróleo utilizado como alimentación.

La figura 6 representa sobre el eje Y la selectividad en tanto por ciento en peso de gases licuados del petróleo (LPG), y sobre el eje X la conversión total (la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, convertidos a partir del producto derivado del petróleo utilizado como alimentación, medida en tanto por ciento en peso). Los gases LPG incluyen gases de C₃ y C₄ tales como butano, buteno, propeno y propano, por ejemplo. Cada punto de los datos muestra, en el eje Y, la conversión (medida en tanto por ciento en peso) de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en gases LPG tras la exposición a cada catalizador USY, USY-S, HTS-Meso, HTS-Meso-S, Meso y Meso-S. Cada punto de los datos muestra, en el eje X, la conversión total (la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, convertidos a partir del producto derivado del petróleo utilizado como alimentación, medida en tanto por ciento en peso) producida por la conversión de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación tras la exposición a cada uno de los catalizadores USY, USY-S, HTS-Meso, HTS-Meso-S, Meso y Meso-S. La figura 6 muestra que la mesoestructura HTS-Meso hidrotérmicamente estable de nueva aportación produce la mayor cantidad de LPG con relación a los otros catalizadores de nueva aportación, USY y Meso, y, similarmente, la mesoestructura HTS-Meso-S regenerada hidrotérmicamente estable produce la mayor cantidad de LPG con relación a los otros catalizadores regenerados, USY-S y Meso-S.

25

TABLA 4

Conversión total de producto derivado del petróleo utilizado como alimentación Medida en % en peso			
	Material	Material tratado con vapor de agua	Material - Material tratado con vapor de agua
USY	61,22	32,78	28,44
HTS-Meso	77,10	50,41	26,69
Meso	77,06	42,39	34,67

45 La tabla 4 compara la conversión total del producto derivado del petróleo utilizado como alimentación (la conversión total es la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, medida en tanto por ciento en peso) convertida a partir del producto derivado del petróleo utilizado como alimentación por cada catalizador cuando el catalizador es no usado o de nueva aportación, es decir, USY, HTS-Meso y Meso, y después de tratar con vapor de agua USY-S, HTS-Meso-S y Meso-S. La diferencia entre la conversión con la mesoestructura hidrotérmicamente estable cuando está sin usar o es de nueva aportación antes de la exposición a vapor de agua (esto es, HTS-Meso es 77,10 por ciento en peso) y la conversión con la mesoestructura hidrotérmicamente estable después de la exposición a vapor de agua (esto es, HTS-Meso es 50,41 por ciento en peso) es 26,69 por ciento en peso. La diferencia entre la conversión con el material inorgánico que tiene cristalinidad completa cuando está sin usar o es de nueva aportación antes de la exposición a vapor de agua (esto es, USY es 61,22 por ciento en peso) y la conversión con el material inorgánico que tiene cristalinidad completa después de la exposición a vapor de agua (esto es, USY-S es 32,78 por ciento en peso) es 28,44 por ciento en peso. Así, la diferencia entre la conversión con la mesoestructura antes de y después de la exposición a vapor de agua, esto es 26,69 por ciento en peso, es sustancialmente la misma que la diferencia entre la conversión con el material inorgánico antes de y después de la exposición a vapor de agua, esto es 28,44 por ciento en peso. Como resultado de la exposición a vapor de agua, la capacidad de conversión del material inorgánico USY y de la mesoestructura HTS-Meso hidrotérmicamente estable se redujo sustancialmente en la misma cantidad. De esta forma, la mesoestructura HTS-Meso hidrotérmicamente estable tiene sustancialmente la misma estabilidad hidrotérmica que el material inorgánico USY. Como resultado de la exposición a vapor de agua, la reducción de conversión de la mesoestructura HTS-Meso hidrotérmicamente estable es aproximadamente 6% menos que la reducción de conversión del material inorgánico USY después de ser expuesto al vapor de agua. La mesoestructura HTS-Meso-S hidrotérmicamente estable tiene aproximadamente una conversión del 65% después de la exposición a vapor de agua en comparación con la mesoestructura hidrotérmicamente estable no usada o de nueva aportación HTS-Meso antes de la exposición a vapor de agua.

ES 2 319 007 B1

La figura 7 representa sobre el eje Y la selectividad con respecto a la gasolina en tanto por ciento en peso, y sobre el eje X la conversión total (la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, convertidos a partir del producto derivado del petróleo utilizado como alimentación, en tanto por ciento en peso). La gasolina incluye todos los gases de C₅-221°C, que son cada uno de los hidrocarburos con más de 5 átomos de carbono que entran en ebullición por debajo de 221°C. Cada punto de los datos muestra, en el eje Y, la conversión de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en gasolina tras la exposición a cada uno de los catalizadores: USY, USY-S, HTS-Meso, HTS-Meso-S, Meso y Meso-S. Cada punto de los datos muestra, en el eje X, la conversión total (la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, convertidos a partir del producto derivado del petróleo utilizado como alimentación, medida en tanto por ciento en peso) producida por la conversión de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación tras la exposición a cada uno de los catalizadores: USY, USY-S, HTS-Meso, HTS-Meso-S, Meso y Meso-S.

TABLA 5

Selectividad respecto a la gasolina (C ₅ -221°C)			
	Medida en % en peso		
	Material	Material tratado con vapor de agua	Material -
USY	18,58	6,02	12,56
HTS-Meso	35,90	17,40	18,50
Meso	39,24	12,80	26,44

La tabla 5 compara la selectividad respecto a la producción de gasolina, que incluye los gases de C₅-221°C, a partir de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación por cada catalizador cuando el catalizador es no usado o de nueva aportación, es decir, USY, HTS-Meso y Meso, y después del tratamiento con vapor de agua, es decir USY-S, HTS-Meso-S y Meso-S. La diferencia entre la selectividad respecto a la gasolina con la mesoestructura hidrotérmicamente estable cuando está sin usar o es de nueva aportación antes de la exposición a vapor de agua (esto es, HTS-Meso es 35,90 por ciento en peso) y la selectividad respecto a la gasolina con la mesoestructura hidrotérmicamente estable después de la exposición a vapor de agua (esto es, HTS-Meso-S es 17,40 por ciento en peso) es 18,50 por ciento en peso. La diferencia entre la selectividad respecto a la gasolina con el material inorgánico que tiene cristalinidad completa cuando está sin usar o es de nueva aportación antes de la exposición a vapor de agua (esto es, USY es 18,58 por ciento en peso) y la selectividad respecto a la gasolina con la mesoestructura hidrotérmicamente estable después de la exposición a vapor de agua (esto es, USY-S es 6,02 por ciento en peso) es 12,56 por ciento en peso. Así, la diferencia entre la selectividad respecto a la gasolina con la mesoestructura hidrotérmicamente estable antes de y después de la exposición a vapor de agua, esto es 18,50 por ciento en peso, es sustancialmente la misma que la diferencia entre la selectividad del material inorgánico antes de y después de la exposición a vapor de agua, esto es 12,56 por ciento en peso. Como resultado de la exposición a vapor de agua, la reducción de la selectividad de la mesoestructura con respecto a, por ejemplo, la gasolina a partir de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación es aproximadamente 47% mayor que la reducción de la selectividad respecto a la gasolina del material inorgánico a partir de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación. Como tal, como resultado de la exposición a vapor de agua, la selectividad respecto a la gasolina a partir de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación del material inorgánico USY y de la mesoestructura HTS-Meso hidrotérmicamente estable se redujo sustancialmente en la misma cantidad. De esta forma, puede verse que la mesoestructura HTS-Meso tiene sustancialmente la misma estabilidad hidrotérmica que el material inorgánico USY. Asimismo, después de la exposición a las condiciones de tratamiento con vapor de agua, la mesoestructura HTS-Meso-S hidrotérmicamente estable tiene una selectividad respecto a la gasolina medida de 17,40 por ciento en peso, la cual es sustancialmente la misma (aproximadamente 6% menos) que la selectividad del material inorgánico USY de nueva aportación o sin usar.

Con referencia aún a la tabla 5, la mesoestructura hidrotérmicamente no estable, Meso, pierde mucha más selectividad que el material inorgánico USY. Específicamente, la diferencia entre la selectividad respecto a la gasolina con la mesoestructura hidrotérmicamente no estable cuando está sin usar o es de nueva aportación antes de la exposición a vapor de agua (esto es, Meso es 39,24 por ciento en peso) y la selectividad respecto a la gasolina con la mesoestructura hidrotérmicamente no estable después de la exposición a vapor de agua (esto es, Meso-S es 12,80 por ciento en peso) es 26,44 por ciento en peso. La diferencia entre la selectividad respecto a la gasolina con el material inorgánico que tiene cristalinidad completa cuando está sin usar o es de nueva aportación antes de la exposición a vapor de agua (esto es, USY es 18,58 por ciento en peso) y la selectividad respecto a la gasolina con la mesoestructura hidrotérmicamente estable después de la exposición a vapor de agua (esto es, USY-S es 6,02 por ciento en peso) es 12,56 por ciento en peso. Así, la diferencia entre la selectividad de la mesoestructura hidrotérmicamente estable antes de y después de

ES 2 319 007 B1

la exposición a vapor de agua, esto es 26,44 por ciento en peso, es 211% mayor que la reducción de la selectividad respecto a la gasolina del material inorgánico antes de y después de la exposición a vapor de agua (esto es, 12,56 por ciento en peso), a partir de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación. Como tal, como resultado de la exposición a vapor de agua, la selectividad de la mesoestructura hidrotérmicamente no estable es diferente de y peor que la selectividad del material inorgánico USY.

La figura 8 representa sobre el eje Y la selectividad en tanto por ciento en peso de LCO, y sobre el eje X la conversión total (la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, convertidos a partir del producto derivado del petróleo utilizado como alimentación, medida en tanto por ciento en peso). LCO incluye los gases entre 221°C-343°C, que son cada uno de los hidrocarburos que entran en ebullición por encima de 221°C y por debajo de 343°C. Cada punto de los datos muestra, en el eje Y, la conversión de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en LCO tras la exposición a cada catalizador USY, USY-S, HTS-Meso, HTS-Meso-S, Meso y Meso-S. Cada punto de los datos muestra, en el eje X, la conversión total (la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, convertidos a partir del producto derivado del petróleo utilizado como alimentación, medida en tanto por ciento en peso) producida por la conversión de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación tras la exposición a cada uno de los catalizadores USY, USY-S, HTS-Meso, HTS-Meso-S, Meso y Meso-S. La figura 8 muestra que la mesoestructura HTS-Meso-S hidrotérmicamente estable regenerada produce la mayor cantidad de LCO con relación a los otros catalizadores USY-S Y Meso-S regenerados.

20

TABLA 6

Selectividad respecto al aceite de ciclo ligero (LCO), es decir diesel Medida en % en peso			
	Material	Material tratado con vapor de agua	Material tratado con vapor de agua
USY	6,63	4,24	2,39
HTS-Meso	11,43	9,70	1,73
Meso	12,49	7,96	4,53

La tabla 3 compara la selectividad respecto a la producción de LCO a partir de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación para cada catalizador cuando el catalizador es no usado o de nueva aportación, es decir, USY, HTS-Meso y Meso, y después de tratar con vapor de agua, es decir USY-S, HTS-Meso-S y Meso-S. La diferencia entre la selectividad respecto al LCO con la mesoestructura hidrotérmicamente estable cuando está sin usar o es de nueva aportación antes de la exposición a vapor de agua (esto es, HTS-Meso es 11,43 por ciento en peso) y la selectividad respecto al LCO con la mesoestructura hidrotérmicamente estable después de la exposición a vapor de agua (esto es, HTS-Meso-S es 9,70 por ciento en peso) es 1,73 por ciento en peso. La diferencia entre la selectividad respecto al LCO con el material inorgánico que tiene cristalinidad completa cuando está sin usar o es de nueva aportación antes de la exposición a vapor de agua (esto es, USY es 6,63 por ciento en peso) y la selectividad respecto al LCO con la mesoestructura hidrotérmicamente estable después de la exposición a vapor de agua (esto es, USY-S es 4,24 por ciento en peso) es 2,39 por ciento en peso. Así, la diferencia entre la selectividad de la mesoestructura hidrotérmicamente estable antes de y después de la exposición a vapor de agua, esto es 1,73 por ciento en peso, es sustancialmente la misma que la diferencia entre la selectividad del material inorgánico antes de y después de la exposición a vapor de agua, esto es 2,39 por ciento en peso. Como resultado de la exposición a vapor de agua, la reducción de la selectividad de la mesoestructura hidrotérmicamente estable con respecto al, por ejemplo, LCO a partir de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación es aproximadamente 28% menor que la reducción de la selectividad respecto al LCO del material inorgánico USY a partir de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación. Como tal, como resultado de la exposición a vapor de agua, la selectividad respecto al LCO a partir de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación del material inorgánico USY y de la mesoestructura HTS-Meso hidrotérmicamente estable se redujo sustancialmente en la misma cantidad. De esta forma, la mesoestructura HTS-Meso tiene sustancialmente la misma estabilidad hidrotérmica que el material inorgánico USY. Asimismo, después de la exposición a las condiciones de tratamiento con vapor de agua, la mesoestructura HTS-Meso-S hidrotérmicamente estable tiene una selectividad respecto al LCO medida de 9,70 por ciento en peso, la cual es mayor que la selectividad respecto al LCO del material inorgánico USY de nueva aportación o sin usar.

ES 2 319 007 B1

Con referencia aún a la tabla 6, la mesoestructura Meso hidrotérmicamente no estable, pierde mucha más selectividad que el material inorgánico USY. Específicamente, la diferencia entre la selectividad respecto al LCO de la mesoestructura hidrotérmicamente no estable cuando está sin usar o es de nueva aportación antes de la exposición a vapor de agua (esto es, Meso es 12,49 por ciento en peso) y la selectividad respecto al LCO de la mesoestructura hidrotérmicamente no estable después de la exposición a vapor de agua (esto es, Meso-S es 7,96 por ciento en peso) es 4,53 por ciento en peso. La diferencia entre la selectividad respecto al LCO del material inorgánico que tiene cristalinidad completa cuando está sin usar o es de nueva aportación antes de la exposición a vapor de agua (esto es, USY es 6,63 por ciento en peso) y la selectividad respecto al LCO de la mesoestructura hidrotérmicamente estable después de la exposición a vapor de agua (esto es, USY-S es 4,24 por ciento en peso) es 2,39 por ciento en peso. Así, la diferencia entre la selectividad de la mesoestructura hidrotérmicamente estable antes de y después de la exposición a vapor de agua, esto es 4,53 por ciento en peso, es aproximadamente 90% mayor que la reducción de la selectividad respecto al LCO a partir de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación del material inorgánico antes de y después de la exposición a vapor de agua. Como tal, como resultado de la exposición a vapor de agua, la selectividad de la mesoestructura hidrotérmicamente no estable es diferente de y peor que la selectividad del material inorgánico.

La figura 9 representa sobre el eje Y la selectividad en tanto por ciento en peso de HCO, y sobre el eje X la conversión total (la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, convertidos a partir del producto derivado del petróleo utilizado como alimentación, medida en tanto por ciento en peso). HCO incluye los gases pesados, gases a 343°C y superiores, que incluye los hidrocarburos que entran en ebullición a 343°C y por encima. Cada punto de los datos muestra, en el eje Y, la conversión de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en HCO tras la exposición a cada catalizador USY, USY-S, HTS-Meso, HTS-Meso-S, Meso y Meso-S. Cada punto de los datos muestra, en el eje X, la conversión total (la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, convertidos a partir del producto derivado del petróleo utilizado como alimentación, medida en tanto por ciento en peso) producida por la conversión de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación tras la exposición a cada uno de los catalizadores USY, USY-S, HTS-Meso, HTS-Meso-S, Meso y Meso-S.

TABLA 7

Selectividad respecto al aceite de ciclo pesado (HCO), es decir los compuestos pesados				
Medida en % en peso				
	Material	Material tratado con vapor de agua	Material tratado con vapor de agua	Material tratado con vapor de agua
USY	17,11	17,79	-0,68	
HTS-Meso	6,23	15,30	-9,07	
Meso	5,19	16,46	-11,27	

La figura 9 y la tabla 7 muestran que la selectividad respecto a la producción de HCO aumenta cuando cada uno de los catalizadores se expone a un tratamiento con vapor de agua. La figura 9 muestra que la selectividad respecto al HCO disminuye cuando la conversión total aumenta. Con cada uno de los catalizadores, cuando la conversión total es relativamente alta, la selectividad respecto al HCO es relativamente baja, y cuando la conversión total es relativamente baja, la selectividad respecto al HCO es relativamente alta. La fracción HCO es la única fracción del ejemplo 1 que muestra una disminución de la selectividad con un aumento de la conversión, lo cual es debido a que menos HCO está presente como parte de la conversión total cuando la mayoría de los productos deseados (es decir, gasolina y LCO, por ejemplo) se producen mediante la exposición al catalizador. El material inorgánico USY experimenta el incremento más ligero en la producción de HCO debido a la introducción de un tratamiento con vapor de agua al catalizador. La diferencia entre el tanto por ciento en peso de HCO producido por las mesoestructuras HTS-Meso de nueva aportación o sin usar, y la Meso en comparación con el material inorgánico USY sin usar muestra que los dos catalizadores mesoestructurados HTS-Meso y Meso tienen una menor selectividad respecto al HCO que el material inorgánico. Específicamente; cada uno de HTS-Meso y Meso tiene una selectividad respecto al HCO menor de la mitad que la del material inorgánico USY. Ambas mesoestructuras HTS-Meso y Meso producen menos HCO porque las mesoestructuras hacen un mejor uso de los HCO para producir más fracciones de productos deseables que, por ejemplo, incluyen gasolina y diesel (es decir, LCO).

La figura 10 representa sobre el eje Y la selectividad en tanto por ciento en peso de coque, y sobre el eje X la conversión total (la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, convertidos a partir del producto derivado

del petróleo utilizado como alimentación, medida en tanto por ciento en peso). Los punto de los datos muestran, en el eje Y, la conversión de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en coque tras la exposición a cada catalizador USY, USY-S, HTS-Meso, HTS-Meso-S, Meso y Meso-S. Los puntos de los datos muestran, en el eje X, la conversión total (la suma de gas seco, LPG, gasolina, LCO, HCO y coque, convertidos a partir del producto derivado del petróleo utilizado como alimentación, medida en tanto por ciento en peso) producida por la conversión de un producto derivado del petróleo utilizado como alimentación tras la exposición a cada uno de los catalizadores USY, USY-S, HTS-Meso, HTS-Meso-S, Meso y Meso-S. La regeneración o el tratamiento con vapor de agua de cada catalizador reducen la selectividad del catalizador con respecto al coque. Además, debido a que hay una reducción de la conversión total después de que un catalizador se trate con vapor de agua en comparación con el catalizador sin usar, es de esperar que la selectividad respecto al coque disminuya debido a las limitaciones químicas de la conversión del producto derivado del petróleo utilizado como alimentación en las diversas fracciones.

El método de fabricar una mesoestructura que tiene cristalinidad completa a partir de una zeolita que tiene cristalinidad completa por exposición a las condiciones concentradas de una suspensión espesa se basa en la reorganización de corto alcance de una estructura de zeolita en la presencia de un surfactante para acomodar la mesoporosidad sin pérdida de la cristalinidad zeolítica de largo alcance. Sin ligarse a ninguna teoría, se cree que la exposición a la sustancia que controla el pH ablanda la superficie de una zeolita convencional que tiene cristalinidad completa. La superficie ablandada de la zeolita permite que el surfactante penetre en la zeolita para introducir o crear mesoporos en la zeolita, lo cual forma la zeolita mesoestructurada, la cual es una mesoestructura que tiene cristalinidad completa. Más específicamente, las condiciones de pH que se emplean permiten al surfactante penetrar en la estructura de la zeolita. Sin embargo, las condiciones de pH no disuelven a la zeolita. Cuando el surfactante penetra en la zeolita, formando una pluralidad de mesoporos, la parte penetrada se expone a la mezcla de pH controlado (es decir, la sustancia que controla el pH se disuelve en la cantidad suficiente de disolución) y se ablanda permitiendo la penetración adicional del surfactante. La penetración continua de esta manera por todo el volumen de la zeolita. La penetración a través del volumen de la zeolita puede ser en cualquier dirección única o en una combinación de direcciones, por ejemplo, la penetración puede ser a través de la dirección x, la dirección y, la dirección z o cualquiera de sus combinaciones. La dirección o la velocidad de penetración no son necesariamente lineales. La penetración puede ser ordenada u, opcionalmente, la penetración y consecuentemente los mesoporos, puede ser desordenada o al azar. Opcionalmente, uno o más de los mesoporos se interseccionan, interconectan, convergen y/o se alinean, lo cual impacta en la disposición de los mesoporos resultantes definidos dentro de la zeolita que forma la mesoestructura. La mesoestructura retiene la cristalinidad completa de la zeolita. El surfactante permite la penetración en la zeolita que tiene cristalinidad completa, creando mesoporos. El tipo de surfactante determina, al menos en parte, el tamaño del mesoporo incluyendo, por ejemplo, el tamaño del diámetro del mesoporo y/o el tamaño de la sección transversal del mesoporo. La penetración en la zeolita convencional completamente cristalina no se observa cuando una disolución de pH controlado, por ejemplo una base que tiene un pH de 10, mantenida en condiciones controladas de tiempo y de temperatura, se mezcla con una zeolita sin un surfactante.

La estructura de las mesoestructuras que tienen cristalinidad completa que pueden fabricarse por exposición a las condiciones concentradas de la suspensión espesa se estudió vía varias técnicas que incluyen difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja (FTIR), isotermas de adsorción y microscopía de transmisión electrónica (TEM).

La figura 11 muestra los patrones XRD de una mesoestructura H-Y[MCM-41]. Cuando se usa en la presente memoria, la nomenclatura de las zeolitas mesoestructuras, por ejemplo H-Y[MCM-41] incluye en primer lugar el material inorgánico de partida, aquí una zeolita, la estructura, por ejemplo H-Y, y a continuación, colocado el lugar adyacente, entre corchetes, está el nombre de la mesoestructura, por ejemplo [MCM-41]. La zeolita mesoestructurada H-Y[MCM-41] retiene la cristalinidad completa, también denominada cristalinidad completa, de la zeolita H-Y, y caracteriza la estructura hexagonal de poros de [MCM-41]. La mesoestructura se forma a partir de una pluralidad de mesoporos en un patrón [MCM-41] hexagonal, que están definidos en la zeolita H-Y. La mesoestructura H-Y[MCM-41] tiene cristalinidad completa.

La figura 11 representa el patrón de difracción de rayos X de una mesoestructura que tiene cristalinidad completa, la zeolita mesoestructurada H-Y[MCM-41]. En la mesoestructura están presentes tanto el orden de MCM-41 (revelado por los picos XRD a bajos ángulos) como la estructura zeolítica H-Y que tiene cristalinidad completa. Con referencia aún a la figura 11, los picos intensos, tanto a valores 2θ bajos como altos revelan tanto la mesoestructura ordenada como la cristalinidad zeolítica de esta familia de materiales. Los picos a valores 2θ bajos pueden indexarse a una simetría hexagonal que indica la presencia de MCM-41, mientras que los picos XRD bien definidos a valores 2θ altos corresponden, respectivamente, a la zeolita, por ejemplo zeolita Y. Este patrón de difracción de rayos X muestra que esa mesoestructura retiene la cristalinidad completa.

La conectividad de las mesoestructuras que tienen cristalinidad completa se estudió por espectroscopia infrarroja (FTIR) (véanse las figuras 12-13). La figura 12 representa los picos de caracterización por FTIR de la mesoestructura que tiene cristalinidad completa, H-Y[MCM-41] marcada Meso-H-Y, y de la zeolita Y que tiene cristalinidad completa, marcada H-Y. Con referencia aún a la figura 12, el espectro FTIR de la mesoestructura H-Y[MCM-41], marcada Meso-H-Y, está en la parte superior y el espectro FTIR de la zeolita H-Y convencional no modificada con cristalinidad completa está en el fondo. Aún con referencia a la figura 12, los picos de caracterización de FTIR revelan que la conectividad encontrada en la zeolita Y no modificada, marcada H-Y, permanece presente cuando la zeolita no modificada se transforma en la mesoestructura, marcada Meso-H-Y.

La figura 13 representa los espectros FTIR de mesoestructuras que tienen cristalinidad completa H-Y[MCM-41] (parte alta superior), H-MOR[MCM-41] (parte media superior), H-ZSM-5[MCM-41] (parte baja superior) y de los espectros FTIR de sus versiones zeolíticas que tienen cristalinidad completa en la forma no modificada convencional, H-Y (parte alta inferior), H-MOR (parte media inferior), H-ZSM-5 (parte baja inferior). El espectro de la zeolita 5 mesoestructurada H-Y[MCM-41] es el espectro de la parte alta superior (línea más clara) y el espectro de la zeolita H-Y no modificada es el espectro de la parte alta inferior (línea más oscura). El espectro de la zeolita mesoestructurada H-MOR[MCM-41] es el espectro de la parte media superior (línea más oscura) y el espectro de la zeolita H-MOR no modificada es el espectro de la parte media inferior (línea más clara). El espectro de la zeolita mesoestructurada H-ZSM-5[MCM-41] es el espectro de la parte baja superior (línea más oscura) y el espectro de la zeolita H-ZSM-5 no modificada es el espectro de la parte baja inferior (línea más clara). En la figura 13 se observa una gran similitud 10 entre cada mesoestructura con cristalinidad completa y su correspondiente zeolita no modificada con cristalinidad completa, lo que indica que la conectividad zeolítica presente en la zeolita no modificada con cristalinidad completa permanece presente en las mesoestructuras con cristalinidad completa. La figura 13 muestra una notable similitud 15 entre los espectros de las zeolitas mesoestructuras H-Y[MCM-41], H-MOR[MCM-41] y H-ZSM-5[MCM-41] y los espectros IR de sus correspondientes versiones zeolíticas no modificadas H-Y, H-MOR y H-ZSM-5.

La presencia de una mesoporosidad bien definida en zeolitas mesoestructuras puede estudiarse adecuadamente mediante la adsorción de nitrógeno a 77K. La figura 14 representa la isotermia de adsorción de nitrógeno a 77K de la zeolita mesoestructurada que tiene cristalinidad completa H-Y[MCM-41], marcada Meso-H-Y, y de su versión 20 zeolítica no modificada, H-Y. En la muestra mesoestructurada es evidente la presencia de una mesoporosidad bien desarrollada de distribución estrecha de diámetros de tamaño de poro. El tamaño de poro de la mesoporosidad se controla tal que un diámetro y/o una sección transversal de cada uno de los mesoporos en una mesoestructura cristalina específica de largo alcance caen dentro de una distribución estrecha de diámetros de tamaño de poro. En una realización, el diámetro tiene un valor dentro del intervalo de, por ejemplo, aproximadamente 2 nm a aproximadamente 60 25 nm, o de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 30 nm. Según las mesoestructuras cristalinas de largo alcance, en una realización más del 95% de los mesoporos tienen un tamaño de poro (por ejemplo, un diámetro y/o una sección transversal) que cae dentro de más o menos el 10% del tamaño medio de poro. En otra realización, más del 95% de los mesoporos tienen un tamaño de poro (por ejemplo, un diámetro y/o una sección transversal) que cae dentro de más o 30 menos el 30% del tamaño medio de poro. En aún otra realización, más del 95% de los mesoporos tienen un tamaño de poro (por ejemplo, un diámetro y/o una sección transversal) que cae dentro de más o menos el 75% del tamaño medio de poro. Cada pared de poro o superficie de mesoporo que rodea a un mesoporo de diámetro controlado es de tamaño 35 sustancialmente similar. La mesoestructura cristalina de largo alcance tiene una sección transversal de tamaño de poro de mesoporosidad controlada. Cuando los mesoporos son de forma sustancialmente cilíndrica, además de tener una sección transversal de tamaño de poro, estos poros tienen un diámetro de tamaño de poro. Sin embargo, cuando la forma de los mesoporos no es semejante a la cilíndrica y, por ejemplo, son de forma de rendija, semejante a un gusano, por ejemplo, con un diámetro cambiante a lo largo de al menos una parte de la profundidad de la superficie del mesoporo que rodea a un mesoporo ejemplo, o de formas no definidas, entonces al menos una parte de tal superficie de mesoporo tiene una sección transversal de mesoporo controlada. El tamaño de los mesoporos se controla mediante, 40 por ejemplo, el surfactante seleccionado y/o la cantidad de surfactante usada cuando se fabrica una mesoestructura cristalina de largo alcance a partir de una zeolita convencional no modificada que tiene cristalinidad completa. Los intentos anteriores de incorporar mesoestructuras en zeolitas han sido incapaces de lograr tal mesoporosidad controlada que da lugar a que sustancialmente todos los mesoporos de una zeolita tengan un tamaño sustancialmente similar (por ejemplo, diámetro y/o sección transversal) y una disposición de poros controlada (por ejemplo, [MCM-41] que tiene una disposición de poros hexagonal). Más bien, los intentos anteriores de formar mesoestructuras en zeolitas dan lugar 45 a cualquier o a una combinación de una distribución de tamaños de poro más ancha que varía de poros de tamaño pequeño, medio o grande, de formas de poro diferentes y de disposiciones no controladas.

En la muestra puede introducirse un volumen significativo de mesoporosidad. Por ejemplo, con referencia a la figura 14, en una realización, cuando la zeolita se mesoestructura, el volumen de mesoporos aproximadamente se dobla. 50 En este ejemplo, la zeolita H-Y cristalina de largo alcance no modificada tenía un volumen total de poros (principalmente un volumen de poros microporosos) de 0,33 cm³/g mientras que la zeolita mesoestructurada cristalina de largo alcance marcada Meso-H-Y, la cual es HY[MCM-41], tiene un volumen total de poros de 0,65 cm³/g. Las zeolitas convencionales tales como HY adsorben nitrógeno sólo a bajas presiones, produciendo isotermas del tipo I que son 55 características de materiales microporosos. Sin embargo, las mesoestructuras muestran adsorciones de nitrógeno agudas a presiones parciales más altas ($P/P_0 \sim 0,3-0,4$), lo cual es un rasgo característico de materiales mesoestructurados con una distribución estrecha de tamaños de poro (diámetro de poro ~ 2,5 nm).

La figura 15 representa los volúmenes de poro (columnas más oscuras) de zeolitas mesoestructuradas de H-Y 60 [MCM-41] (izquierda), H-MOR[MCM-41] (centro), y H-ZSM-5[MCM-41] (derecha) y de sus versiones zeolíticas (columnas más claras) de H-Y (izquierda), H-MOR (centro) y H-ZSM-5 (derecha). En comparación con las zeolitas convencionales, las zeolitas mesoestructuradas cristalinas de largo alcance de la invención tienen más que el doble de volumen de poros (véase la figura 15) debido a la incorporación de una distribución estrecha bien desarrollada de mesoporosidad de diámetros de tamaño de poro. Con referencia aún a la figura 15, puede controlarse el volumen de mesoporosidad que se incorpora. El volumen de la mesoporosidad de la zeolita mesoestructurada cristalina de largo alcance se controla mediante, por ejemplo, la cantidad de surfactante añadida como un porcentaje de la cantidad de zeolita. Otros factores que contribuyen al volumen de la mesoporosidad incluyen las condiciones de pH, tiempo 65 y temperatura empleadas. En una realización, la cantidad de la sustancia que controla el pH y la cantidad de un disolución suficiente para disolver la sustancia que controla el pH que se añade es una cantidad adecuada para lograr

la concentración de surfactante deseada a la vista de la cantidad de zeolita. El volumen de poros se expresa en cm^3/g , los centímetros cúbicos de poros entre los gramos de zeolita. La mesoestructura que tiene cristalinidad completa tiene un volumen de poros que es un valor dentro del intervalo de aproximadamente $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ a aproximadamente $2 \text{ cm}^3/\text{g}$, o de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ a aproximadamente $1 \text{ cm}^3/\text{g}$. El tamaño de los mesoporos y el volumen de los mesoporos se controlan mediante el tipo y la cantidad de surfactante usada para crear la mesoestructura de zeolita a partir de la zeolita. Las condiciones de tiempo y de temperatura también contribuyen al tamaño de los mesoporos y/o al volumen de los mesoporos.

Las zeolitas mesoestructuras tienen una adsorción más aguda a presiones parciales bajas, lo cual indica la presencia de mesoporosidad y de un tamaño de poro ligeramente mayor. El tamaño del mesoporo puede ajustarse o controlarse fácilmente cambiando la longitud de la cadena alifática del surfactante. Opcionalmente, el diámetro del tamaño de poro de los mesoporos también puede controlarse mediante, por ejemplo, la selección del surfactante y/o de la cantidad del surfactante.

En un aspecto de la invención, se produce una mesoestructura que tiene cristalinidad completa, como se describió anteriormente, exponiendo una zeolita convencional a las condiciones concentradas de una suspensión espesa en condiciones deseadas de tiempo y de temperatura para obtener el tamaño y volumen de mesoporos deseados. La mesoestructura cristalina de largo alcance retiene sustancialmente la misma forma externa que la zeolita cristalina de largo alcance convencional no modificada usada para fabricar la mesoestructura que tiene cristalinidad completa. Las condiciones empleadas para formar los mesoporos no cambian sustancialmente la forma externa de la zeolita no modificada. La densidad de la zeolita mesoestructurada es menor que la densidad de la zeolita no modificada; sin embargo, el descenso de la densidad es debido a la incorporación de mesoporosidad en la zeolita. Además, cuando la mesoestructura cristalina de largo alcance se produce a partir de una zeolita cristalina de largo alcance convencional no modificada, la mesoestructura cristalina de largo alcance mantiene la cristalinidad completa o de largo alcance de la zeolita convencional no modificada.

La composición química de la red de la zeolita convencional no modificada utilizada como material de partida, después que se formen los mesoporos en la zeolita convencional, la composición química en la red cristalina resultante de la zeolita mesoestructurada será sustancialmente la misma que la composición química en la red cristalina de la zeolita convencional no modificada que se usó como material de partida. La composición química de la zeolita convencional no modificada puede variar desde la superficie externa (por ejemplo, cerca del perímetro de la zeolita) al núcleo interno. Sin embargo, la composición química de la red cristalina de la zeolita convencional no modificada, ya sea consistente o variable desde el perímetro al núcleo interno de la zeolita, no cambia cuando se forman los mesoporos en la zeolita. Así, la formación de mesoporos para crear la mesoestructura que tiene cristalinidad completa no altera químicamente la red cristalina de la zeolita convencional. La estequiometría de la zeolita permanece inalterada desde la zeolita cristalina de largo alcance convencional no modificada a la mesoestructura que tiene cristalinidad completa. Los métodos de fabricar mesoestructuras no cambian la composición química de la red cristalina en comparación con la zeolita convencional no modificada. Por ejemplo, en zeolitas que contienen Si y Al, en una zeolita mesoestructurada la alúmina dentro de la red cristalina de la mesoestructurada se mantiene tetracoordinada. La mesoestructura que tiene cristalinidad completa tiene una relación de aluminio tetracoordinado/aluminio octacoordinado que es sustancialmente la misma que la relación de aluminio tetracoordinado/aluminio octacoordinado de la zeolita convencional no modificada. Asimismo, el tamaño de la celda unidad (indicativo de la composición química de la red, por ejemplo de la relación Si/Al en la red) no se modifica sustancialmente tras la incorporación de mesoporosidad en la zeolita convencional con cristalinidad completa utilizada como material de partida.

La naturaleza de las zeolitas mesoestructuradas se evidencia vía microscopía de transmisión electrónica (TEM). Las figuras 16a-16d muestran detalles de una zeolita mesoestructurada a diferentes enfoques en los que se pueden observar en una única fase tanto la cristalinidad completa como la mesoporosidad. Las figuras 16a-16d representan imágenes obtenidas por microscopía de transmisión electrónica (TEM). La figura 16a es una micrografía TEM a bajos aumentos de una primera zeolita mesoestructurada USY que tiene cristalinidad completa y la figura 16b es una micrografía TEM a bajos aumentos de una segunda zeolita mesoestructurada USY que tiene cristalinidad completa. La figura 16c muestra una micrografía TEM a bajos aumentos de una tercera zeolita mesoestructurada USY que tiene cristalinidad completa a un enfoque que muestra la red cristalina de la zeolita presente en la mesoestructura. La figura 16d muestra una micrografía TEM a bajos aumentos de una cuarta zeolita mesoestructurada USY que tiene cristalinidad completa a un enfoque que muestra la mesoporosidad de la mesoestructura. La figura 16e es una distribución de la intensidad de dispersión transversal de la parte de la zeolita mesoestructurada USY que tiene cristalinidad completa indicada en la figura 16b. Las transformadas de Fourier rápidas (FFT) y las micrografías a altos aumentos que muestran los patrones de difracción de electrones de las figuras 11a-11d están incluidas como imagen de menor tamaño en las figuras 16a-16d. Cada imagen de FFT en las figuras 16a-16d muestra que la mesoestructura tiene cristalinidad completa. Cada círculo dibujado dentro de cada intercalación FFT en las figuras 16a-16d muestra que los poros tienen el mismo tamaño. Cada flecha (intercaladas en las figuras 16a, 16b y 16d) muestra que la mesoestructura tiene cristalinidad completa.

La presencia de mesoporos, la elevada área específica y el espesor de la pared de los poros o de la pared interior entre mesoporos adyacentes es un valor dentro del intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 50 nm, por ejemplo, 2 nm. El espesor de la pared de los poros hace que las mesoestructuras que tienen cristalinidad completa sean adecuadas para la catálisis. Estas características parecen permitir el acceso de moléculas más voluminosas y reducir la resistencia a la difusión intercristalina en las zeolitas mesoestructuradas cristalinas de largo alcance en comparación

ES 2 319 007 B1

con las zeolitas cristalinas de largo alcance convencionales no modificadas. La actividad catalítica acrecentada respecto a las moléculas voluminosas se observa en zeolitas mesoestructuradas en comparación con zeolitas convencionales.

- Hasta la fecha se ha informado de más de 135 estructuras zeolíticas diferentes, pero sólo aproximadamente una docena de ellas tienen aplicaciones comerciales, principalmente las zeolitas con estructuras de poros 3-D (es decir, tridimensionales). La incorporación de mesoporos 3-D sería especialmente beneficiosa para las zeolitas con estructuras de poros 1-D y 2-D ya que aumentaría mucho la difusión intercristalina. Las zeolitas con estructuras de poros 1-D y 2-D no son ampliamente usadas porque la estructura de los poros es entonces menos óptima. Según el método, pueden introducirse mesoporos en las zeolitas con estructuras de poros 1-D, 2-D ó 3-D para formar una mesoestructura que tenga cristalinidad completa. Cuando se exponen al método de fabricación de una mesoestructura, las zeolitas con estructuras de poros 2-D dan lugar a mesoestructuras 3-D. La exposición de las zeolitas con estructuras de poros 1-D y 2-D al método de suspensión espesa puede aumentar la utilidad de las, de lo contrario, zeolitas infrautilizadas.

- Para muchas aplicaciones son deseables catalizadores ácidos con porosidad controlada bien definida, incluyendo el craqueo catalítico de la fracción gas-oil del petróleo. En tales aplicaciones, ligeras mejoras de la actividad catalítica o de la selectividad se traducirán en unos beneficios económicos significativos. Debido a que el cristal de la zeolita convencional no convertida que tiene cristalinidad completa tiene una difusión limitada, es difícil para los productos de reacción, por ejemplo gasolina a partir de la materia prima de alimentación, salir de la zeolita. La incorporación de mesoporos en la zeolita que forma mesoestructuras mejora las limitaciones de las zeolitas convencionales.

20 *Tratamiento hidrotérmico después de la síntesis*

- Las etapas para fabricar una mesoestructura cristalina de largo alcance pueden repetirse o reciclarse para obtener el resultado deseado. Un parámetro o más del tratamiento hidrotérmico, tipo de surfactante, cantidad de surfactante y pH pueden alterarse en cada ciclo sucesivo. Una mesoestructura aún presente en la disolución de síntesis puede tratarse hidrotérmicamente una o más veces. Específicamente, después del tratamiento hidrotérmico en el medio de pH controlado en presencia de un surfactante y antes de la filtración, secado y calcinación, un parámetro o más del tratamiento hidrotérmico, tipo de surfactante, cantidad de surfactante y pH pueden alterarse en uno o más ciclos. Los ciclos pueden emplearse para mejorar más la cantidad, la calidad y el orden de la mesoporosidad introducida. Los parámetros de síntesis tales como, por ejemplo, el pH, la concentración de surfactante, el tipo de surfactante, la cantidad de disolución y los agentes de mineralización, pueden ajustarse antes del tratamiento hidrotérmico sucesivo. Pueden usarse varios ciclos de tratamiento hidrotérmico y parámetros de síntesis. Puede formarse una mesoestructura que tiene cristalinidad completa en un número de ciclos que tiene un valor dentro del intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 ciclos, por ejemplo. En cada ciclo, la temperatura hidrotérmica puede tener un valor dentro del intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 200°C y un valor de tiempo dentro del intervalo de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 2 semanas. El método de fabricar la mesoestructura puede ciclarse en el proceso a gran escala o a partir de una zeolita convencional que tenga cristalinidad completa.

- También pueden añadirse otros parámetros de síntesis para aumentar el control de las propiedades del material final. Tales parámetros de síntesis adicionales pueden incluir añadir: agentes mineralizantes, cosurfactantes, agentes de hinchamiento, precursores de óxidos metálicos, añadir compuestos químicos solubilizantes de la sílice o de la alúmina, añadir otros agentes que formen mesoporos, por ejemplo, polímeros, nanopartículas y/o biomoléculas.

45 *Aplicación en procesos petroquímicos*

- La mesoestructura cristalina de largo alcance fabricada exponiendo un material inorgánico que tiene cristalinidad completa al método de fabricar una mesoestructura tiene una o más características que incluyen el volumen de poro controlado, el tamaño de poro controlado (por ejemplo, la sección transversal y/o el diámetro) y/o la forma de poro controlada. Las reacciones de los hidrocarburos, que incluyen los procesos petroquímicos, están limitadas por la transferencia de materia. Por consiguiente, una mesoestructura que tiene cristalinidad completa con un volumen de poro, tamaño de poro y/o forma de poro controlado puede facilitar el transporte de los reactivos químicos a y dentro de los sitios activos del catalizador mesoestructurado y transportar los productos de la reacción fuera del catalizador. Las mesoestructuras que tienen cristalinidad completa, formadas a partir de, por ejemplo, zeolitas, permiten el procesado de moléculas muy grandes o voluminosas, con dimensiones críticas que tienen un valor desde, por ejemplo, aproximadamente 2 a aproximadamente 60 nm, desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50 nm, y desde aproximadamente 30 a aproximadamente 60 nm.

- Los hidrocarburos y/o los materiales de alimentación petroquímicos que pueden procesarse con los materiales mesoestructurados incluyen, por ejemplo, un gas-oil (por ejemplo, gas-oil ligero, medio o pesado) con o sin la adición de residuos. El material de alimentación puede incluir, por ejemplo, aceites térmicos, aceites residuales, colas de torres atmosféricas (ATB), gas-oil pesado (HGO), gas-oil de vacío (VGO) y colas de torres de vacío (VTB), materias primas cíclicas, petróleo crudo, aceites de arenas asfálticas, petróleos de esquistos bituminosos, combustibles sintéticos (por ejemplo, productos de la síntesis de Fischer-Tropsch), fracciones de hidrocarburos pesados derivadas de la hidrogenación destructiva del carbón, alquitran, breas, asfaltos, aceites crudos pesados y/o sulfurosos y/o con alta concentración de metales, y materiales ceros, que incluyen, pero no se limitan a, ceras producidas mediante la síntesis de Fischer-Tropsch de hidrocarburos a partir del gas de síntesis. Usando los materiales zeolíticos mesoestructurados que tiene cristalinidad completa también pueden procesarse materias primas de alimentación hidrotratadas derivadas de cualquiera de los materiales de alimentación anteriormente descritos.

ES 2 319 007 B1

Las fracciones de hidrocarburos pesados del crudo contienen la mayor parte del azufre de los crudos, principalmente en forma de mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y benazonaftotiofenos, muchas de las cuales son moléculas grandes, voluminosas. Similarmente, las fracciones de hidrocarburos pesados contienen la mayor parte del nitrógeno de los crudos, principalmente en forma de compuestos nitrogenados neutros 5 (indol, carbazol), compuestos nitrogenados básicos (piridina, quinolina, acridina, fenentrídina) y compuestos nitrogenados débilmente básicos (hidroxipiridina e hidroxiquinolina) y sus derivados H-, alquil-, fenil- y naftil-sustituidos, muchos de los cuales son moléculas grandes, voluminosas. Las especies de azufre y de nitrógeno se separan para la producción de combustibles limpios y los residuos o gasoils de corte más profundo con mayores contenidos de metales también pueden procesarse usando los materiales zeolíticos mesoestructurados completamente cristalinos y/o los 10 materiales nanoestructurados cristalinos de la invención.

La mesoestructura que tiene cristalinidad completa puede emplearse en operaciones químicas de procesado que, por ejemplo, incluyen el craqueo catalítico, el craqueo catalítico en lecho fluido, la hidrogenación, la hidrosulfuración, el hidrocraqueo, la hidroisomerización, la oligomerización o la alquilación o cualquiera de éstas en combinación. 15 Cualquiera de estas operaciones químicas de procesado puede emplearse para producir, por ejemplo, un producto petroquímico haciendo reaccionar un material petroquímico de alimentación con una mesoestructura que tenga cristalinidad completa y una sección transversal controlada y/o una distribución de tamaño de poro controlada.

Incorporación por referencia

20 Todas las patentes, solicitudes de patente y publicaciones citadas en la presente memoria se incorporan por referencia.

Equivalentes

25 Los expertos en la técnica reconocerán, o serán capaces de averiguar usando no más que la experimentación rutinaria, muchos equivalentes de las realizaciones específicas de la invención, descritas en la presente memoria. Se pretende que tales equivalentes estén englobados por las siguientes reivindicaciones.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una mesoestructura, que comprende:

5 exponer un material inorgánico que tiene cristalinidad completa a una disolución que comprende una sustancia que controla el pH y a un surfactante bajo condiciones de tiempo y temperatura suficientes para introducir, en dicho material inorgánico, una pluralidad de mesoporos que tienen una sección transversal controlada formando una mesoestructura que tiene cristalinidad completa, en el que la cantidad de dicha disolución es suficiente para disolver dicha sustancia que controla el pH y disolver sustancialmente dicho surfactante sin un exceso sustancial de disolución.

10 2. El método según la reivindicación 1, en el que la relación de dicha disolución a dicho material inorgánico varía de aproximadamente 10 ml/g a aproximadamente 0,1 ml/g.

15 3. El método según la reivindicación 1, en el que dicha cantidad de dicha disolución produce una presión autógena en un recipiente cerrado bajo dichas condiciones de tiempo y temperatura.

4. El método según la reivindicación 1, en el que dicha disolución es una disolución acuosa.

20 5. El método según la reivindicación 1, en el que dicha disolución y dichas condiciones de tiempo y temperatura producen una mesoestructura que tiene sustancialmente la misma estabilidad hidrotérmica que dicho material inorgánico.

25 6. El método según la reivindicación 5, en el que la estabilidad hidrotérmica de dicho material inorgánico es sustancialmente la misma tal como se mide comparando una propiedad de dicho material inorgánico antes de su exposición a vapor de agua con dicha propiedad de dicho material inorgánico tras su exposición a vapor de agua, y la estabilidad hidrotérmica de dicha mesoestructura se mide comparando dicha propiedad de dicha mesoestructura antes de su exposición a vapor de agua con dicha propiedad de dicha mesoestructura tras su exposición a vapor de agua.

30 7. El método según la reivindicación 1, en el que dicha sustancia que controla el pH es una base.

8. El método según la reivindicación 1, en el que dicho material inorgánico es expuesto simultáneamente a dicha sustancia que controla el pH y a dicho surfactante.

35 9. El método según la reivindicación 1, en el que dicho material inorgánico es expuesto secuencialmente a dicha sustancia que controla el pH y a dicho surfactante, dando como resultado dicha disolución que comprende dicha sustancia que controla el pH y dicho surfactante.

10. Una mesoestructura producida por el método de la reivindicación 1.

40 11. La mesoestructura según la reivindicación 10, en la que dicha pluralidad de mesoporos tienen un volumen de poros y dicho volumen de poros está controlado.

45 12. La mesoestructura según la reivindicación 11, en la que dicho volumen de poros es de aproximadamente 0,05 cm³/g a aproximadamente 2 cm³/g.

13. La mesoestructura según la reivindicación 12, en la que dicha sección transversal controlada tiene un diámetro que varía de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 60 nm.

50 14. La mesoestructura según la reivindicación 10, en la que dicha sección transversal controlada tiene un diámetro y dicho diámetro tiene un intervalo de distribución controlado.

15. La mesoestructura según la reivindicación 10, en la que dicha pluralidad de mesoporos tiene una disposición de poros y dicha disposición de poros está controlada.

55 16. La mesoestructura según la reivindicación 10, en la que dicha pluralidad de mesoporos tiene una disposición de poros y dicha disposición de poros está organizada.

60 17. La mesoestructura según la reivindicación 10, en la que el espesor de pared entre mesoporos adyacentes es de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 50 nm.

18. La mesoestructura según la reivindicación 10, en la que dicha mesoestructura tiene una red cristalina de composición química sustancialmente igual que la red cristalina de composición química de dicho material inorgánico antes de introducir dicha pluralidad de mesoporos.

65 19. La mesoestructura según la reivindicación 10, en la que dicha mesoestructura tiene una conectividad sustancialmente igual que la conectividad de dicho material inorgánico antes de introducir la pluralidad de mesoporos.

ES 2 319 007 B1

20. La mesoestructura según la reivindicación 10, en la que dicho material inorgánico es una zeolita y dicha mesoestructura tiene una relación de aluminio tetracoordinado/aluminio octacoordinado sustancialmente igual que la relación de aluminio tetracoordinado/aluminio octacoordinado de dicha zeolita antes de introducir dicha pluralidad de mesoporos.

5

21. La mesoestructura según la reivindicación 10, en la que dicha mesoestructura tiene una celda unidad del cristal sustancialmente igual que la celda unidad del cristal de dicho material inorgánico antes de introducir la pluralidad de mesoporos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

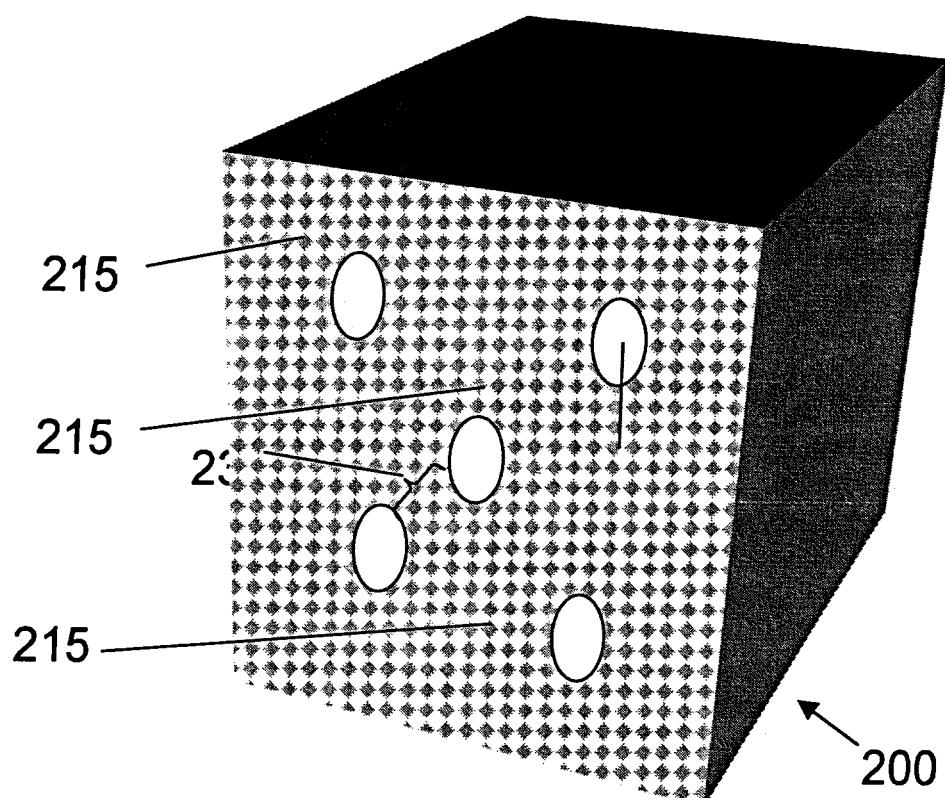


Figura 1

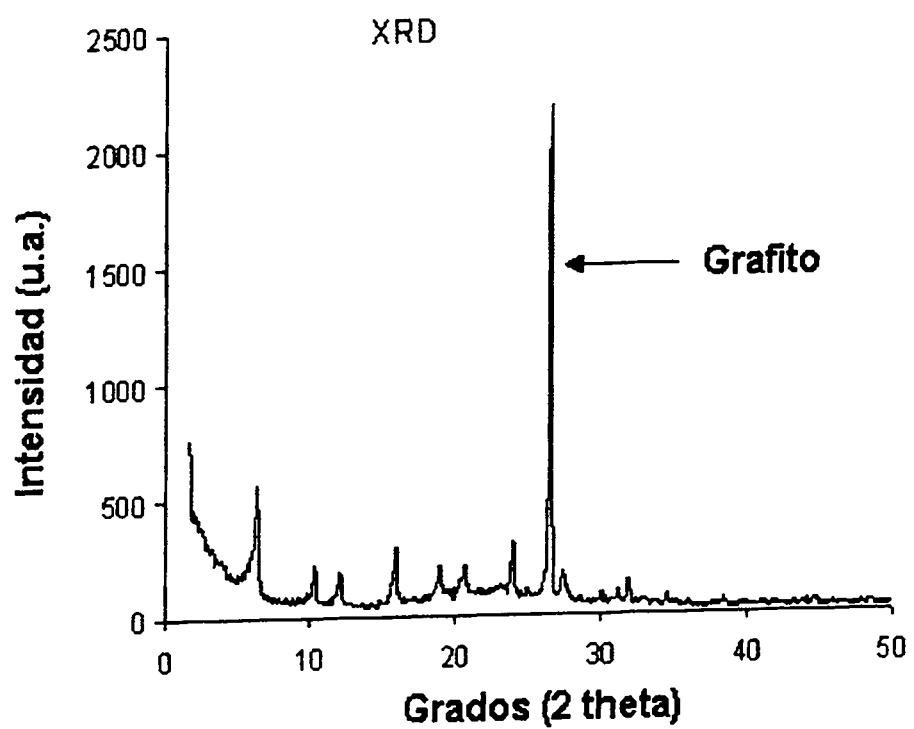


Figura 2

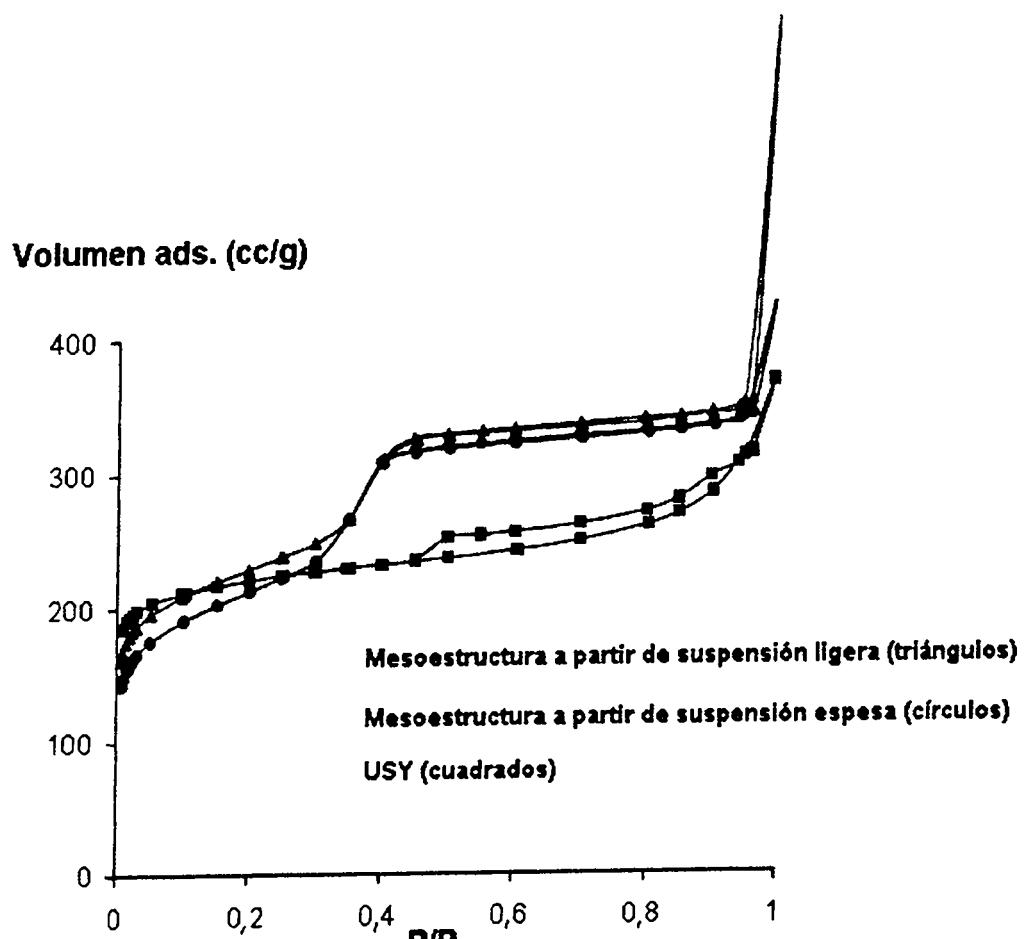


Figura 3

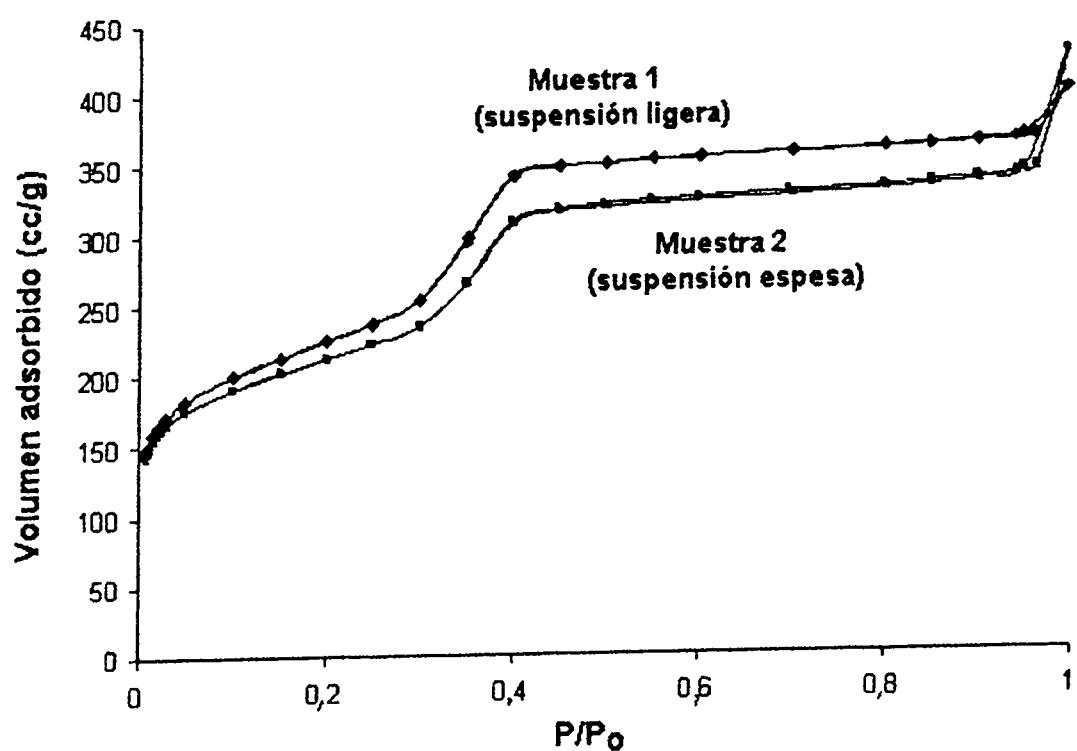


Figura 4

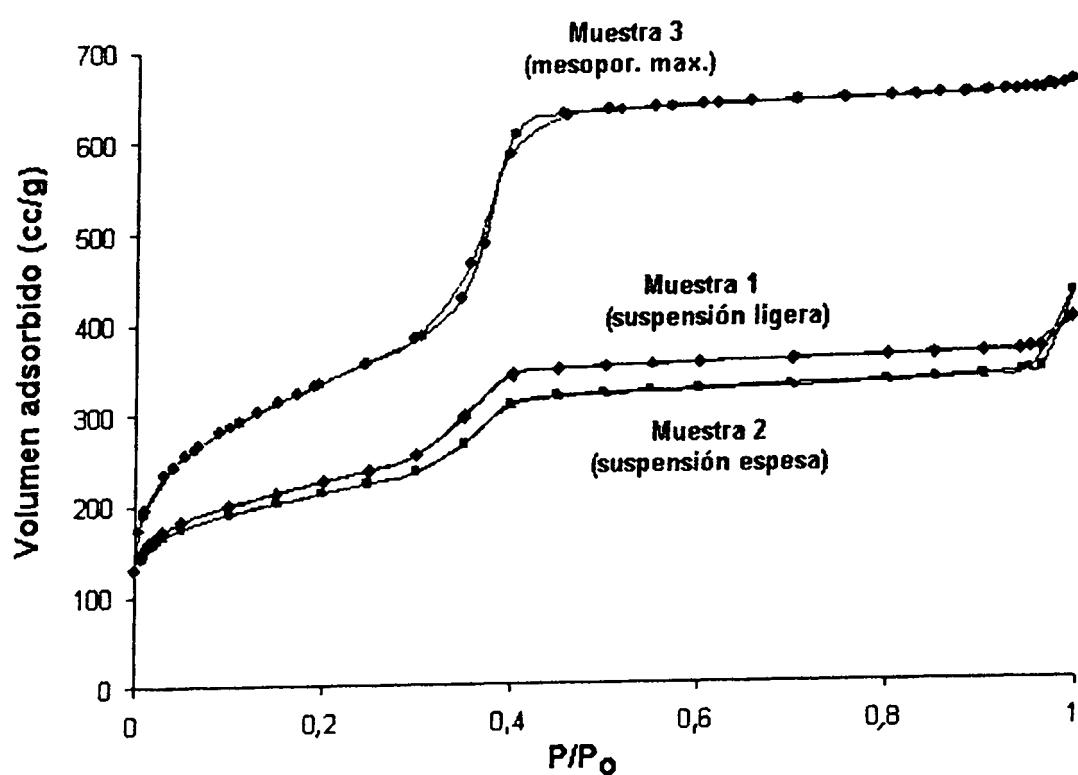


Figura 5

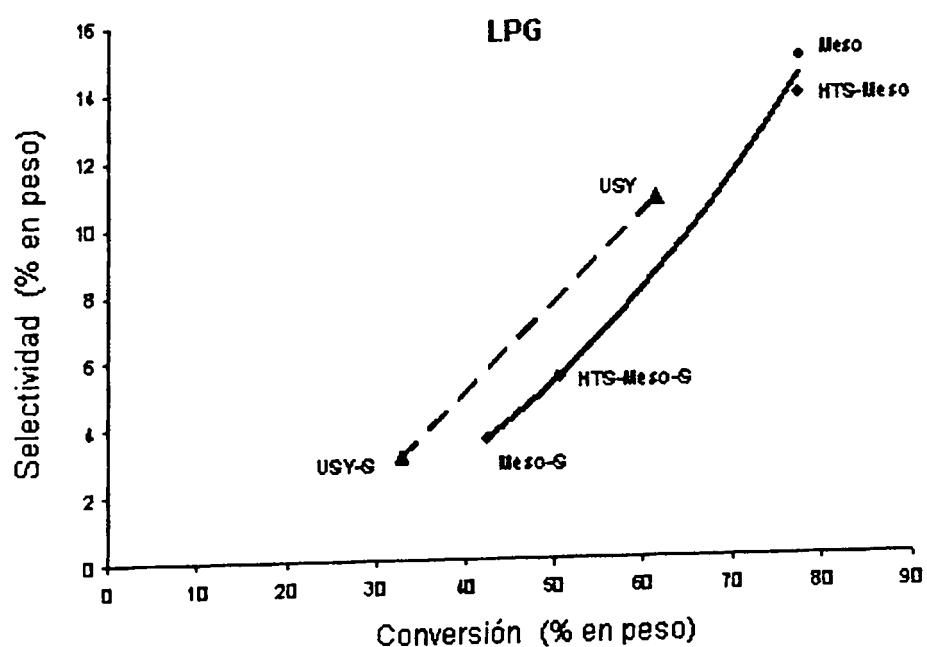


Figura 6

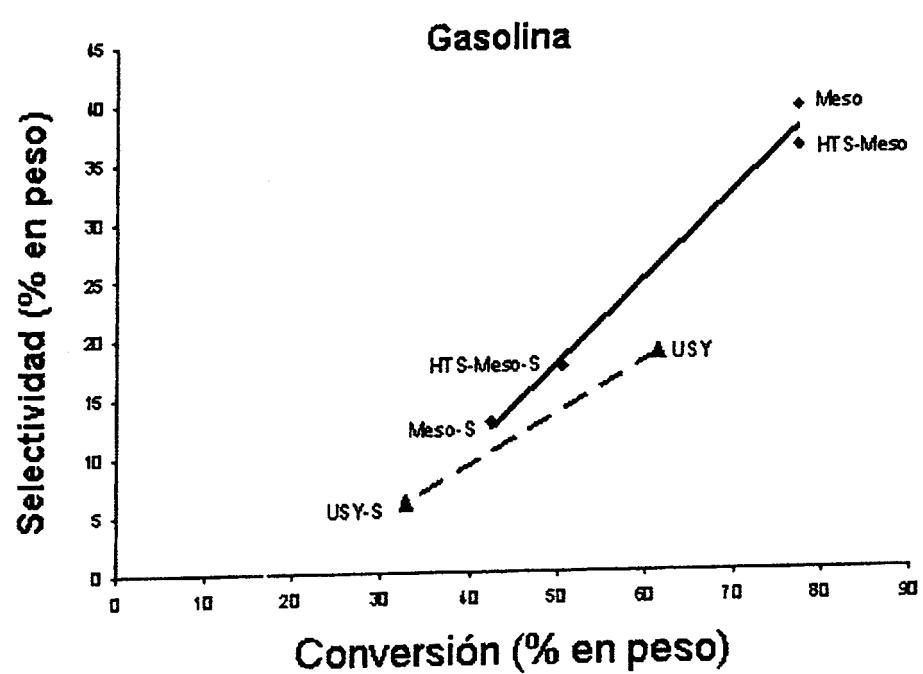


Figura 7

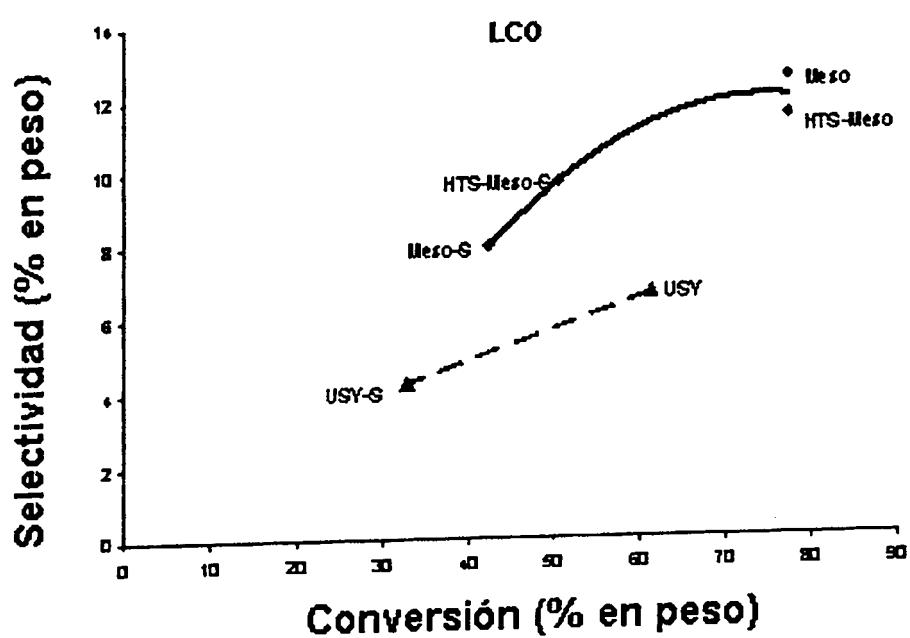


Figura 8

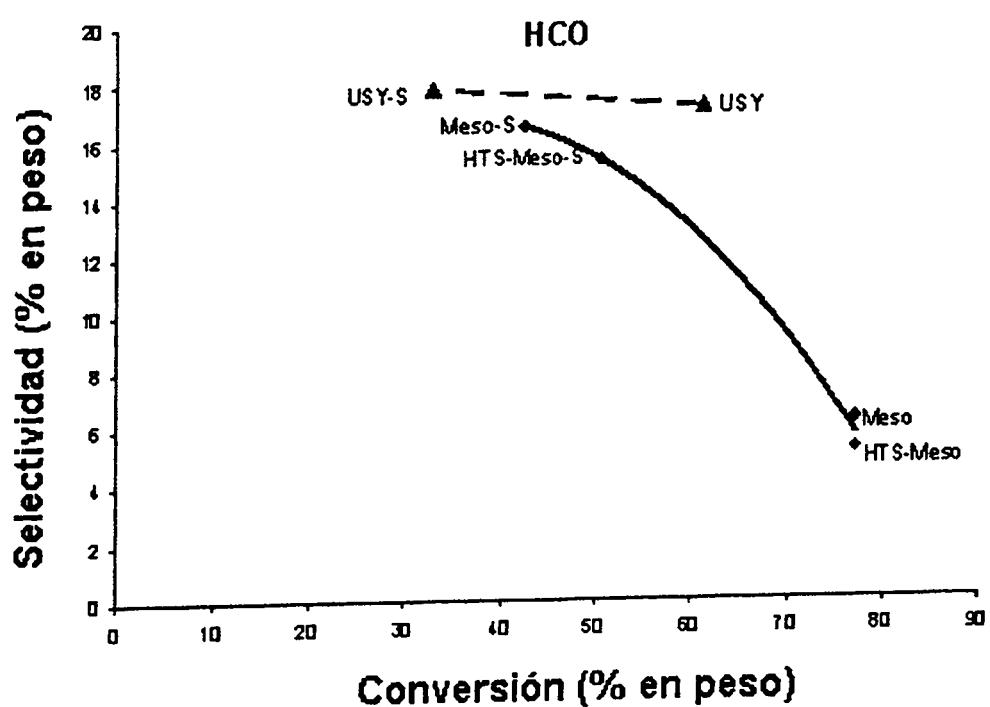


Figura 9

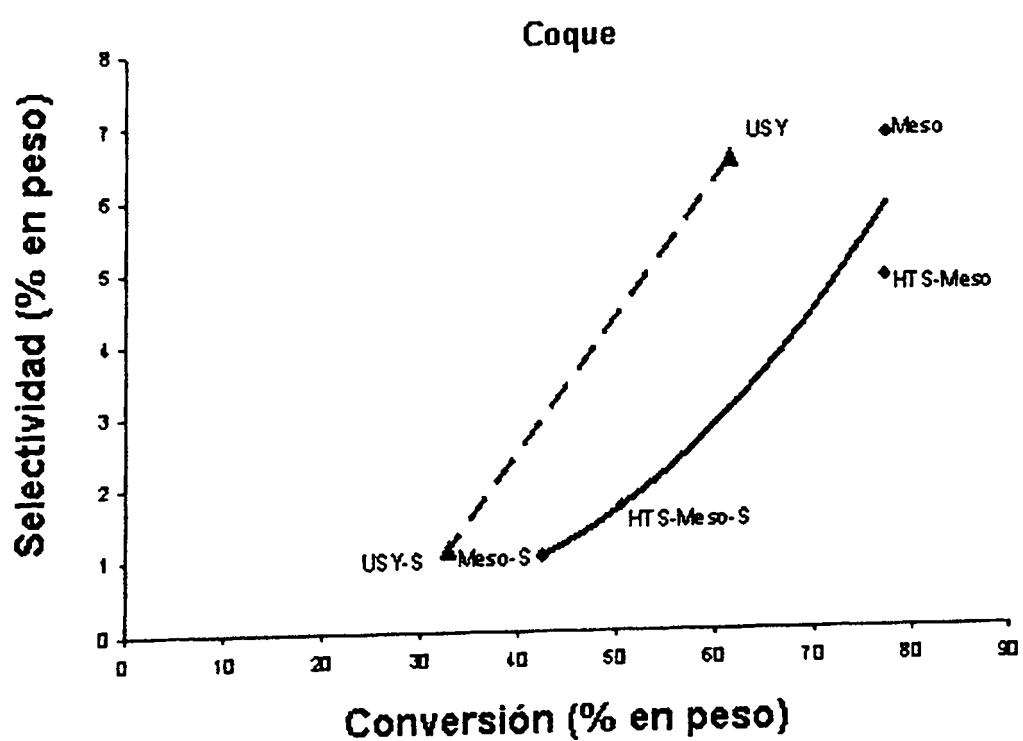


Figura 10

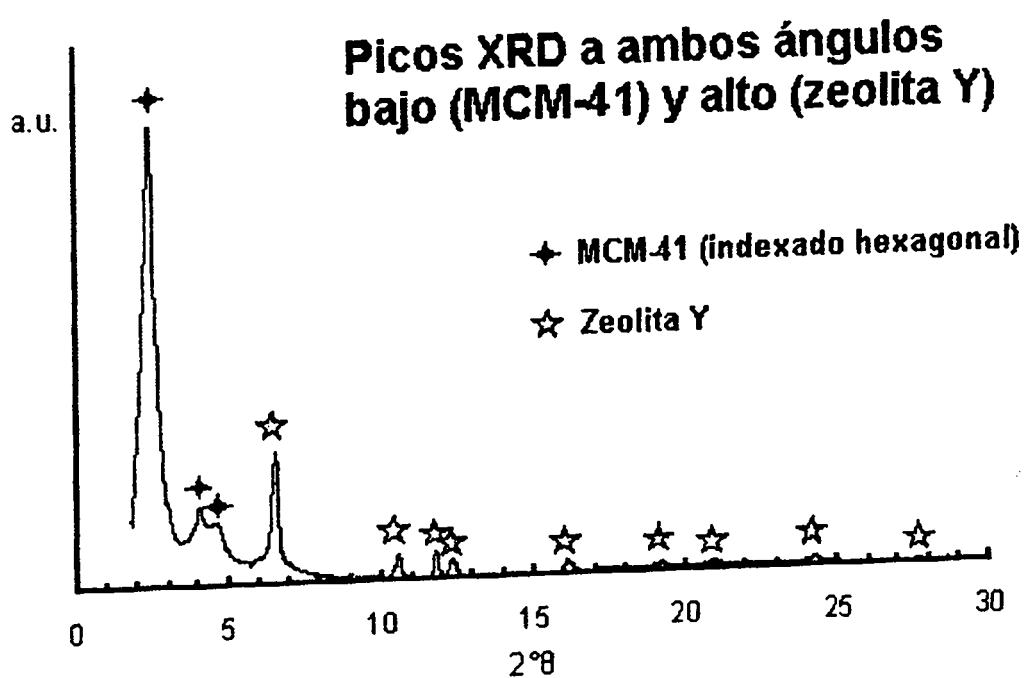


Figura 11

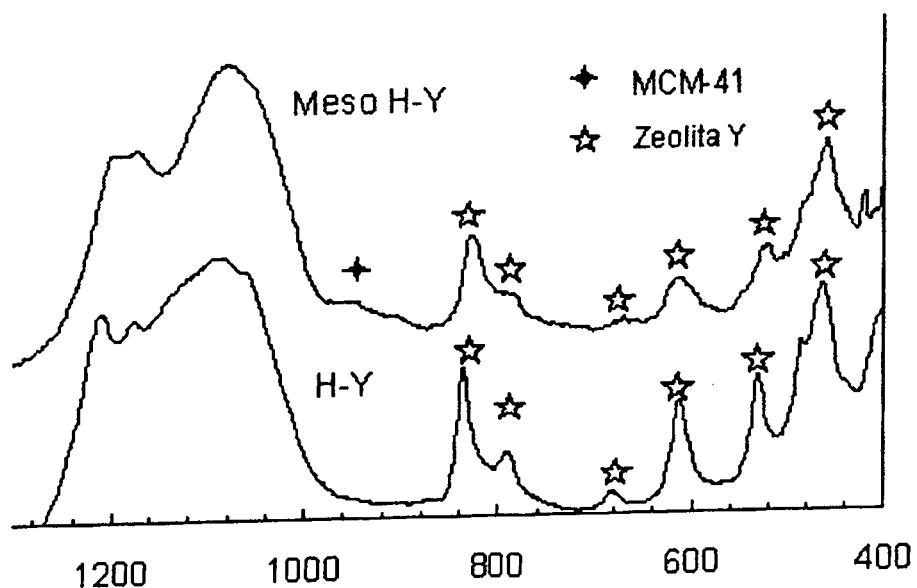


Figura 12

ES 2 319 007 B1

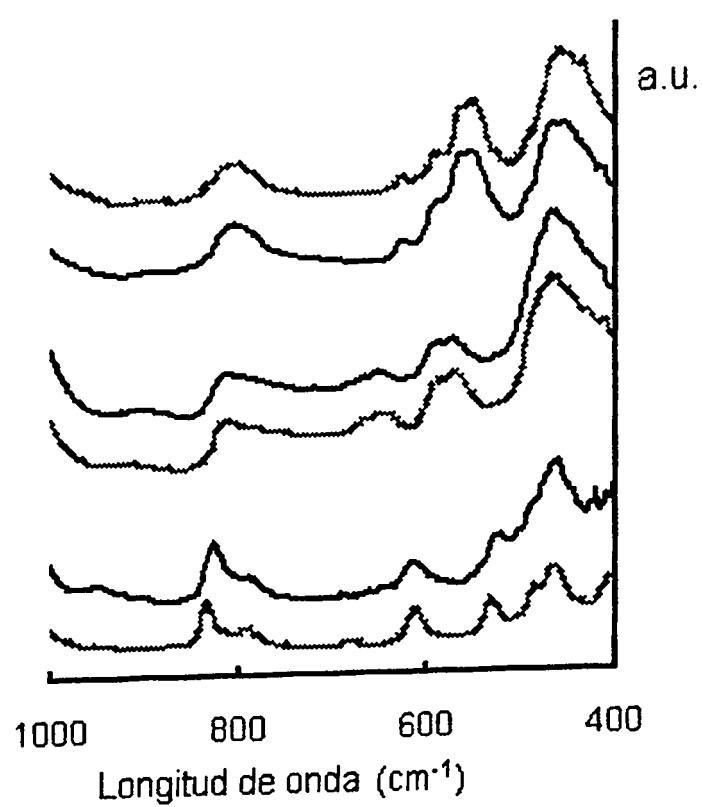


Figura 13

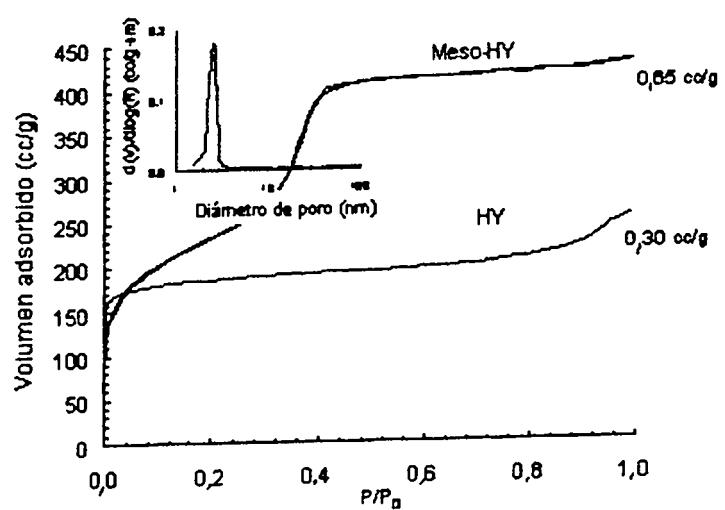


Figura 14

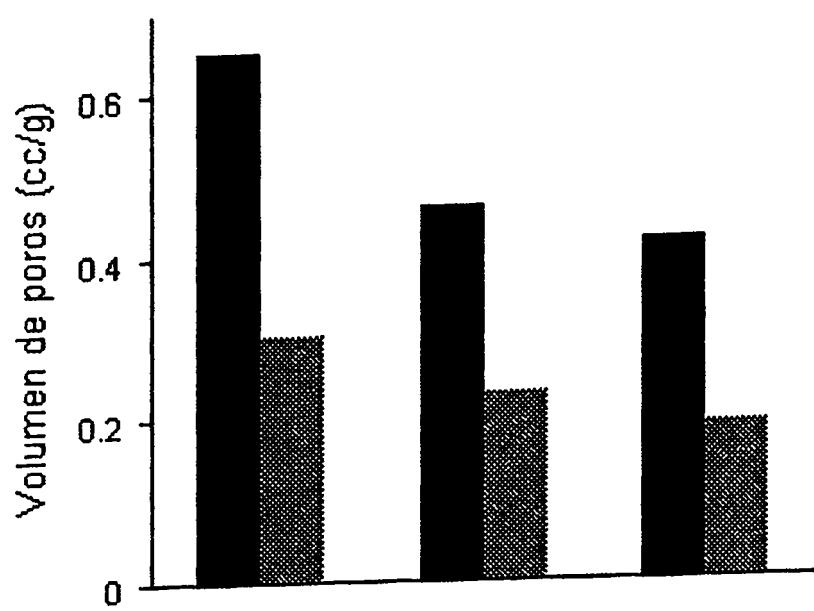


Figura 15

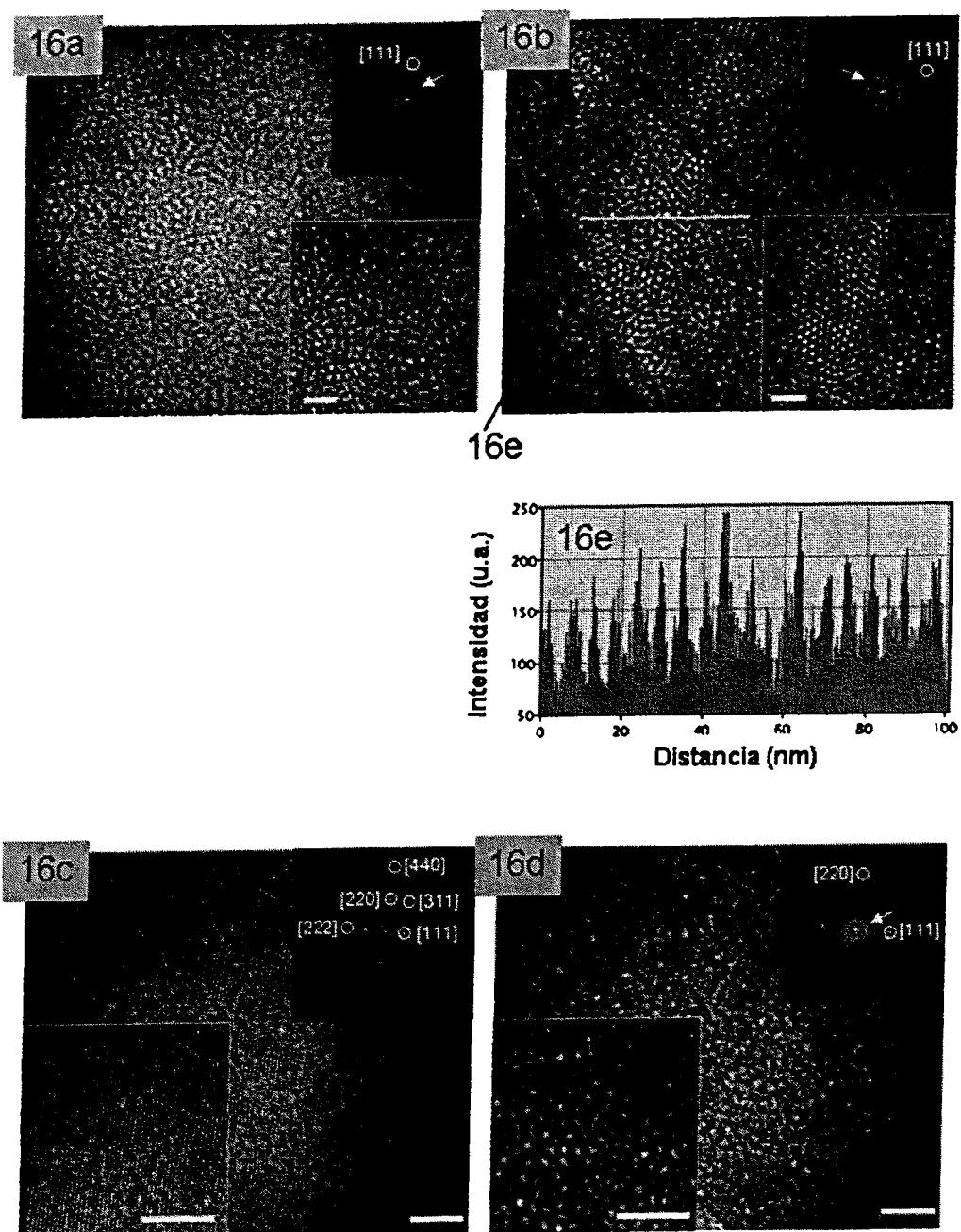
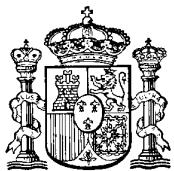


Figura 16



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- (11) ES 2 319 007
(21) N° de solicitud: 200603127
(22) Fecha de presentación de la solicitud: 07.12.2006
(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) Int. Cl.: C01B 39/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2006031259 A2 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 23.03.2006, párrafos [0010]-[0019],[0025]-[0035],[0063]-[0067]; ejemplos 1-3; tabla 1.	1,3-21
X	US 20050239634 A (YING et al.) 27.10.2005, párrafos [0010]-[0017],[0073]-[0079]; ejemplos 1-3; tabla 1.	1,3-21

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 27.03.2009	Examinador N. Vera Gutiérrez	Página 1/1
--	---------------------------------	---------------