



| | | |
|---|----|---|
| (51) Clasificación Internacional de Patentes ⁶ : C01B 37/02, 39/48, B01J 20/18, 29/70, C07C 7/13, 4/06, 1/20, C10G 35/095, 45/64, 11/05 | A1 | (11) Número de publicación internacional: WO 98/54091 (43) Fecha de publicación internacional: 3 de Diciembre de 1998 (03.12.98) |
| (21) Solicitud internacional: PCT/ES98/00155 | | sejo Superior de Investigaciones Científicas, Universidad Politécnica de Valencia, Naranjos, E-46022 Valencia (ES). |
| (22) Fecha de la presentación internacional: 29 de Mayo de 1998 (29.05.98) | | (74) Mandatario: OJEDA GARCIA, Pedro; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Calle Serrano, 113, E-28006 Madrid (ES). |
| (30) Datos relativos a la prioridad: P 9701229 31 de Mayo de 1997 (31.05.97) ES | | (81) Estados designados: JP, US, Patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (71) Solicitantes (<i>para todos los Estados designados salvo US</i>): CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; Calle Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA [ES/ES]; Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). | | Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional.</i> <i>Antes de la expiración del plazo previsto para la modificación de las reivindicaciones, será publicada nuevamente si se reciben modificaciones.</i> |
| (72) Inventores; e (75) Inventores/solicitantes (<i>sólo US</i>): CAMBLOR FERNANDEZ, Miguel-Angel [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Universidad Politécnica de Valencia, Naranjos, E-46022 Valencia (ES). CORMA CANOS, Avelino [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Universidad Politécnica de Valencia, Naranjos, E-46022 Valencia (ES). VILLAESCUSA ALONSO, Luis-Angel [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Con- | | |

(54) Title: ZEOLITE ITQ-3

(54) Título: ZEOLITA ITQ-3

(57) Abstract

The invention relates to a microporous crystalline material of zeolite nature and known as ITQ-3 to the process for preparing such material and its utilization in processes of separation and transformation of organic compounds. In a calcined and anhydrous status, the chemical composition of the material corresponds to the empiric formula: $x(M_{1/n}XO_2):yYO_2:SiO_2$ wherein x has a value lower than 0.15 and eventually being equal to zero; y has a value lower than 0.1 and can be equal to zero; M is H^+ or an inorganic cation with a charge $+n$; X is a chemical element of oxidation status (Al, Ge, B, Cr) and Y is a chemical element with oxidation status +4(Ti, Ge, V). When $x=0$ and $y=0$ the material can be described with a new polymorph from of microporous silica. The material of this invention is also characterized by its X ray diffraction pattern and its microporous properties. The preparation process is characterized by the use of one or valuous organic additives to a reaction mixture which is caused to crystallize by heating.

(57) Resumen

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zelítica denominado ITQ-3, al procedimiento de su preparación y a su utilización en procesos de separación y transformación de compuestos orgánicos. En estado calcinado y anhidro, la composición química del material corresponde a la fórmula empírica: $x(M_{1/n}XO_2):yYO_2:SiO_2$ donde x posee un valor inferior a 0.15, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0.1, pudiendo ser igual a cero. M es H^+ o un catión inorgánico de carga $+n$; X es un elemento químico de estado de oxidación (Al, Ge, B, Cr) y Y es un elemento químico de estado de oxidación +4(Ti, Ge, V). Cuando $x=0$ e $y=0$ el material puede describirse con una nueva forma polimórfica de la sílice de carácter microporoso. El material de esta invención se caracteriza también por su patrón de difracción de rayos X característico y sus propiedades microporosas. El proceso de preparación se caracteriza por el uso de uno o varios aditivos orgánicos a una mezcla de reacción que se hace cristalizar mediante calentamiento.

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

| | | | | | | | |
|-----------|--------------------------|-----------|--|-----------|-------------------------------------|-----------|---------------------------|
| AL | Albania | ES | España | LS | Lesotho | SI | Eslovenia |
| AM | Armenia | FI | Finlandia | LT | Lituania | SK | Eslovaquia |
| AT | Austria | FR | Francia | LU | Luxemburgo | SN | Senegal |
| AU | Australia | GA | Gabón | LV | Letonia | SZ | Swazilandia |
| AZ | Azerbaiyán | GB | Reino Unido | MC | Mónaco | TD | Chad |
| BA | Bosnia y Herzegovina | GE | Georgia | MD | República de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tayikistán |
| BE | Bélgica | GN | Guinea | MK | Ex República Yugoslava de Macedonia | TM | Turkmenistán |
| BF | Burkina Faso | GR | Grecia | ML | Malí | TR | Turquía |
| BG | Bulgaria | HU | Hungría | MN | Mongolia | TT | Trinidad y Tabago |
| BJ | Benín | IE | Irlanda | MR | Mauritania | UA | Ucrania |
| BR | Brasil | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarús | IS | Islandia | MX | México | US | Estados Unidos de América |
| CA | Canadá | IT | Italia | NE | Níger | UZ | Uzbekistán |
| CF | República Centroafricana | JP | Japón | NL | Países Bajos | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Noruega | YU | Yugoslavia |
| CH | Suiza | KG | Kirguistán | NZ | Nueva Zelanda | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | República Popular Democrática de Corea | PL | Polonia | | |
| CM | Camerún | KR | República de Corea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kazakstán | RO | Rumania | | |
| CU | Cuba | LC | Santa Lucía | RU | Federación de Rusia | | |
| CZ | República Checa | LI | Liechtenstein | SD | Sudán | | |
| DE | Alemania | LK | Sri Lanka | SE | Suecia | | |
| DK | Dinamarca | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estonia | | | | | | |

TÍTULO**ZEOLITA ITQ-3.****CAMPO DE LA TÉCNICA**

- 5 • Materiales cristalinos microporosos.

Antecedentes

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos de composición variable caracterizados por una red cristalina de tetraedros TO_4 (donde T 10 representa átomos con estado de oxidación formal +3 o +4, como por ejemplo Si, Ti, Al, Ge, B, Ga,...) que comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Cuando algunos de los átomos T presentan un estado de oxidación inferior a +4, la red cristalina formada presenta cargas negativas que se 15 compensan mediante la presencia en los canales o cavidades de cationes orgánicos o inorgánicos. En dichos canales y cavidades pueden alojarse también moléculas orgánicas y H_2O , por lo que, de manera general, la composición química de las zeolitas puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica:

20
$$\text{x(M}_{1/n}\text{XO}_2)\text{:yYO}_2\text{:zR:wH}_2\text{O}$$

donde M es uno o varios cationes orgánicos o inorgánicos de carga $^{+n}$; X es uno o varios elementos trivalentes; Y es uno o varios elementos tetravalentes, generalmente Si; y R es una o varias sustancias orgánicas. Aunque la 25 naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z, y w pueden, en general, ser variados mediante tratamientos postsíntesis, la composición química de una zeolita (tal y como se sintetiza o después de su calcinación) posee un rango característico de cada zeolita y de su método de obtención.

Por otro lado, una zeolita se caracteriza además por su estructura 30 cristalina, que define un sistema de canales y cavidades y da lugar a un patrón de difracción de rayos X específico. De esta manera, las zeolitas se diferencian

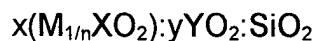
entre sí por su rango de composición química más su patrón de difracción de rayos X. Ambas características (estructura cristalina y composición química) determinan además las propiedades fisicoquímicas de cada zeolita y su aplicabilidad en diferentes procesos industriales.

5

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, denominado ITQ-3, a su método de obtención y a sus aplicaciones.

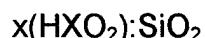
10 El material se caracteriza por su composición química y por su patrón de difracción de rayos X. En su forma anhidra y calcinada, la composición química de ITQ-3 puede representarse mediante la fórmula empírica:



15

en la cual x posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero; M es H^+ o un catión inorgánico de carga $+n$; X es un elemento químico con estado de oxidación +3 (como, por ejemplo, Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4 (como, por ejemplo, Ti, Ge, V). Cuando x=0 e y=0 el material puede ser descrito como una nueva forma polimórfica de la sílice (SiO_2) caracterizada por su carácter microporoso. En una forma preferida de la presente invención, ITQ-3 tiene la composición, en estado calcinado y anhidro

25



donde X es un elemento trivalente y x posee un valor inferior a 0.1 y puede ser igual a cero, en cuyo caso el material puede ser descrito mediante la fórmula SiO_2 . Es posible, sin embargo, en función del método de síntesis y de su calcinación o tratamientos posteriores, la existencia de defectos en la red cristalina, que se manifiestan por la presencia de grupos Si-OH (silanoles).

Estos defectos no han sido incluídos en las fórmulas empíricas anteriores. En una forma preferida de la presente invención, ITQ-3 presenta una muy baja concentración de este tipo de defectos (concentración de silanoles inferior al 15% con respecto al total de átomos de Si, preferiblemente inferior al 6%,
5 medido por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si en ángulo mágico).

El patrón de difracción de rayos X de ITQ-3 tal y como se sintetiza obtenido por el método de polvo, utilizando una rendija de divergencia variable y la radiación K^α del Cu, se caracteriza por los siguientes valores de ángulo 2° e
10 intensidades relativas (I/I_0):

Tabla I

| $2^\circ(\text{°})$ | $I/I_0(\%)$ |
|---------------------|-------------|
| 8.54 | 100 |
| 9.28 | 85 |
| 10.07 | 15 |
| 11.04 | 5 |
| 12.41 | 5 |
| 13.60 | 7 |
| 14.01 | 3 |
| 15.70 | 14 |
| 17.02 | 11 |
| 17.58 | 15 |
| 18.10 | 85 |
| 18.84 | 20 |
| 19.29 | 30 |
| 19.56 | 30 |
| 20.20 | 65 |
| 20.35 | 70 |
| 20.94 | 25 |
| 22.08 | 5 |

| | |
|-------|----|
| 22.25 | 5 |
| 22.93 | 5 |
| 23.21 | 5 |
| 23.73 | 60 |
| 23.90 | 20 |
| 24.07 | 35 |
| 24.11 | 25 |
| 24.47 | 25 |
| 25.04 | 90 |
| 25.49 | 45 |
| 26.12 | 10 |
| 26.63 | 8 |
| 27.14 | 10 |
| 27.83 | 10 |
| 28.23 | 10 |
| 28.85 | 10 |
| 29.08 | 10 |
| 30.33 | 20 |
| 31.53 | 25 |
| 32.43 | 15 |
| 32.84 | 20 |
| 34.37 | 5 |

Las posiciones e intensidades relativas de los picos dependen en cierta medida de la composición química del material (el patrón representado en la Tabla I se refiere al material cuya red está compuesta exclusivamente por óxido 5 de silicio, SiO_2 y sintetizado usando un catión de amonio cuaternario como agente director de estructura). Las intensidades relativas pueden estar también afectadas por fenómenos de orientación preferente de los cristales, producidos en la preparación de la muestra, mientras que la precisión en la medida del espaciado interplanar depende de la calidad de alineamiento del goniómetro.

Además, la calcinación da lugar a cambios significativos en el patrón de difracción de rayos X, debido a la eliminación de compuestos orgánicos retenidos durante la síntesis en los poros de la zeolita, por lo que en la Tabla II se representa el patrón de difracción de ITQ-3 calcinada de composición SiO₂.

5

Tabla II

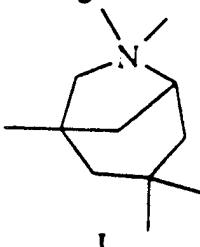
| 2° | I/I _o (%) |
|-----------|----------------------|
| 8.66 | 100 |
| 9.10 | 82 |
| 10.14 | 32 |
| 11.08 | 4 |
| 12.51 | 6 |
| 15.87 | 4 |
| 16.93 | 6 |
| 17.26 | 5 |
| 17.81 | 7 |
| 18.27 | 46 |
| 18.81 | 9 |
| 19.51 | 17 |
| 20.10 | 21 |
| 20.38 | 11 |
| 20.74 | 10 |
| 22.17 | 9 |
| 22.26 | 8 |
| 23.90 | 9 |
| 24.04 | 12 |
| 24.17 | 15 |
| 24.27 | 11 |
| 24.42 | 10 |
| 24.84 | 10 |
| 25.12 | 40 |
| 25.52 | 7 |

| | |
|-------|----|
| 25.62 | 7 |
| 27.23 | 8 |
| 27.53 | 5 |
| 27.91 | 4 |
| 28.12 | 4 |
| 28.27 | 5 |
| 28.48 | 4 |
| 28.67 | 6 |
| 30.54 | 10 |
| 30.83 | 6 |
| 31.13 | 7 |
| 31.79 | 13 |
| 32.48 | 6 |
| 32.84 | 4 |
| 33.06 | 8 |
| 33.46 | 3 |
| 33.48 | 3 |
| 34.15 | 4 |
| 34.26 | 4 |
| 34.64 | 3 |
| 34.77 | 3 |

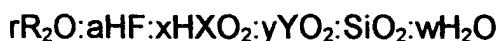
La presente invención se refiere también al método de preparación de ITQ-3. Este comprende un tratamiento térmico a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, de una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO₂ (como, por ejemplo, tetraetilortosilicato, sílice coloidal, sílice amorfa), un catión orgánico en forma de hidróxido, preferentemente hidróxido de N,N-dimetil-6-azonio-1,3,3-trimetilbiciclo(3.2.1.)octano (I), ácido fluorhídrico y agua. Alternativamente, es posible utilizar el catión orgánico en forma de sal (por ejemplo, un haluro, preferiblemente cloruro) y sustituir el ácido fluorhídrico por una sal de fluor, preferentemente NH₄F. La mezcla de reacción se

caracteriza por su pH relativamente bajo, pH<12, preferiblemente pH<11, pudiendo ser asimismo neutro o ligeramente ácido.

5



Opcionalmente es posible adicionar una fuente de otro elemento tetravalente Y y/o trivalente X, preferentemente Ti o Al. La adición de este elemento puede realizarse anteriormente al calentamiento de la mezcla de reacción o en un tiempo intermedio durante dicho calentamiento. En ocasiones puede ser conveniente además introducir en algún momento de la preparación cristales de ITQ-3 (hasta un 15% en peso respecto del conjunto de óxidos inorgánicos, preferiblemente hasta un 10% en peso) como promotores de la cristalización (sembrado). La composición de la mezcla de reacción en forma de óxidos responde a la fórmula general



donde X es uno o varios elementos trivalentes, preferiblemente Al; Y es uno o varios elementos tetravalentes; R es un catión orgánico, preferiblemente hidróxido de N,N-dimetil-6-azonio-1,3,3-trimetil-6-biciclo(3.2.1.)octano, y los valores de r, a, x, y y w están en los rangos

$$r=0,05-1,0, \text{ preferiblemente } 0,1-0,75$$

$$a=0-1,5, \text{ preferiblemente } 0,1-1,5$$

$$x=0-0,15$$

$$y=0-0,1$$

$$w=3-100, \text{ preferiblemente } 5-50, \text{ más preferiblemente } 7-50$$

El tratamiento térmico de la mezcla de reacción puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla. Una vez finalizada la cristalización se

separa el producto sólido y se seca. La posterior calcinación a temperaturas entre 400 y 650°C, preferiblemente entre 450 y 600°C, produce la descomposición de los restos orgánicos ocluídos en la zeolita y deja libres los canales zeolíticos.

Este método de síntesis de la zeolita ITQ-3 tiene la particularidad de que no requiere la introducción en el medio de reacción de cationes alcalinos. Como consecuencia el catión orgánico R es el único catión que compensa cargas de red cuando la zeolita contiene un elemento trivalente en su red cristalina. Por tanto, una simple calcinación para descomponer el catión orgánico deja a la zeolita en forma ácida, sin necesidad de recurrir a procesos de intercambio catiónico. Además, la ausencia de cationes alcalinos en la mezcla de reacción permite sintetizar el material conteniendo elementos como el Ti(IV), que no sería posible introducir en la red en presencia de estos cationes (ver, por ejemplo, M.A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, Zeolites, vol. 13, 82-87, 1993). El material una vez calcinado responde, por tanto, a la fórmula general



en la cual x posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero; X es un elemento químico con estado de oxidación +3 e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4.

El material cristalino de la presente invención puede ser utilizado en diversas aplicaciones, como por ejemplo, en procesos de separación de compuestos parafinas lineales y ramificadas. Así, una mezcla de isobutano y n-butano o isopentano y n-pentano pueden ser enriquecidas en el isómero más ramificado por adsorción selectiva de la parafina lineal por el material microporoso objeto de la presente invención. Dicho material es particularmente adecuado para su aplicación en este tipo de procesos por su elevada capacidad de adsorción (volumen de microporo determinado por adsorción de

$N_2=0.23\text{cm}^3/\text{g}$) y su tamaño de poro pequeño (máxima apertura $\leq 5.5\text{\AA}$, determinado por adsorción de Ar, utilizando el formalismo de Horvath-Kawazoe).

Igualmente y utilizando preferentemente el polimorfo pura sílice se pueden separar por adsorción selectiva las n-olefinas de mezclas conteniendo 5 normal e isoolefinas, enriqueciendo en isoolefinas la corriente de salida. En general, este material permitiría la separación de compuestos orgánicos, conteniendo o no heteroátomos, y con tamaños inferiores a unos $5-5.5\text{\AA}$ presentes en mezclas conteniendo además compuestos orgánicos de tamaños mayores. Debido a las características hidrofóbicas del polimorfo de sílice, la 10 ITQ-3 permitiría la adsorción selectiva de compuestos orgánicos con diámetro cinético inferior a $5-5.5\text{\AA}$ presentes en medios polares, como por ejemplo en medios acuosos.

Desde el punto de vista de su uso como catalizador, este material preparado en forma ácida y conteniendo o no metales de transición soportados 15 tales como Pt, Pd o Ni, permite el craqueo e hidrocraqueo selectivo de alkanos lineales frente a ramificados o a hidrocarburos de mayor tamaño, siendo por tanto adecuado como catalizador o aditivo de craqueo catalítico y como catalizador en procesos del tipo "selectoforming", que conlleva el hidrocraqueo de la corriente proveniente de la unidad de reformado con el fin de eliminar las 20 n-parafinas.

Igualmente la ITQ-3 da buenos resultados como catalizador de alkanos y alquenos con el fin de producir altos rendimientos de etileno, propileno y buteno, siendo por tanto adecuado como catalizador para procesos de producción de olefinas cortas por craqueo catalítico con vapor ("catalytic steam cracking"). 25 Además, sus posibilidades de craquear selectivamente las parafinas lineales lo convierten en un buen catalizador para procesos de desparafinado ("dewaxing"). Por último este material es un buen catalizador en procesos de transformación de metanol en olefinas.

EJEMPLOS**Ejemplo 1:**

Este ejemplo ilustra la preparación de hidróxido de N,N-dimetil-6-azonio-1,3,3,-trimetilbiciclo(3.2.1.)octano.

- 5 En un matraz de 500ml se introduce 38.32g de 1,3,3,-trimetil-6-azabicielo (3.2.1.) octano (Aldrich), 220 g de CHCl₃ (SDS, grado síntesis) y 82.50g de carbonato potásico sesquihidrato (99%, Aldrich). Sobre esta mezcla se añade con agitación, gota a gota y en baño de hielo, unos 31 ml de CH₃I (99% Aldrich). Después de siete días de agitación a temperatura ambiente se filtra y el líquido
10 se evapora en un rotavapor. Después de lavar el sólido obtenido con acetato de etilo y secarlo, se obtiene 71.37g de un sólido cuyo espectro de resonancia magnética nuclear en CDCl₃ indica que es el producto de sustitución nucleofílica, es decir, ioduro del cation orgánico correspondiente a la dimetilación de la amina. El análisis químico del producto (45.5%C, 4.42%N,
15 7.54%H; Teórico: 46.61%C, 4.53%N, 7.82%H) corrobora este resultado.

La forma hidróxido del agente director de estructura se obtiene mediante intercambio aniónico usando una resina Dowex 1 (Sigma) previamente lavada con agua destilada hasta pH=7. A una disolución de 9.27g del producto anterior en 194.02g de agua se le añade 221.73g de resina y se deja en agitación unas
20 12 horas. Después de filtrar la resina se valora la disolución con HCl (aq.), usando fenolftaleína como indicador, encontrándose una eficiencia en el intercambio del 96.62%. Esta disolución puede concentrarse en el rotavapor para su utilización en síntesis de ITQ-3, y su concentración final se obtiene mediante una nueva valoración.

25

Ejemplo 2:

Este ejemplo ilustra la preparación de ITQ-3 puramente silícea, utilizando hidróxido de N,N-dimetil-6-azonio-1,3,3,-trimetilbiciclo(3.2.1.)octano como agente orgánico director de estructura.

- 30 A 23.02g de una disolución conteniendo 1.26 moles de hidróxido de N,N dimetil-6-azonio-1,3,3,-trimetilbiciclo(3.2.1.)octano por 1000g, obtenida de la

forma descrita en el ejemplo 1, se le añade 12.08g de tetraetilotortosilicato (TEOS) y se agita, permitiéndose la evaporación del etanol producido en la hidrólisis del TEOS, junto con algo de agua. Tras 6 horas de agitación (pérdida de peso 18.99g) se añaden 0.57g de agua y 1.21g de HF (aq.) (48%, Aldrich). La pasta 5 obtenida se introduce en un autoclave recubierto internamente de politetrafluoretileno y permanece a 150°C y en rotación (60rpm) durante 19 días. Entonces, el autoclave se enfriá, el contenido se filtra y el sólido se lava con agua y se seca a 100°C. Su patrón de difracción de rayos X se recoge en la Tabla 1. Después de calçinar a 580°C el sólido blanco obtenido presenta el 10 difractograma de la Tabla 2. El análisis químico por espectroscopía de absorción atómica del material calcinado revela, dentro de los límites de detección de la técnica y el error experimental, que el producto obtenido es sílice (SiO_2). Medidas de espectroscopia MAS RMN de ^{29}Si indican que el material calcinado contiene una muy baja proporción de defectos de conectividad, como se deduce 15 de la relación SiOH a Si total (calculada como el cociente entre el área del pico centrado a (101ppm y el área total de todos los picos). Medidas de adsorción de N₂ indican un área superficial de 455 m²/g (método B.E.T.) y un volúmen de microporo de 0.23 cc/g. El espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido del material tal y como se prepara demuestra claramente la presencia del catión 20 orgánico ocluído en la red cristalina inorgánica, así como el análisis elemental, que da cuenta de que las relaciones molares son prácticamente las del catión orgánico (C/N=11.8, H/N=23.4).

Ejemplos 3-6:

25 Estos ejemplos ilustran la preparación de ITQ-3 pura sílice o conteniendo Al, en presencia o en ausencia de semillas.

Se siguió el mismo procedimiento experimental que en el ejemplo 2. Las condiciones de síntesis se recogen en la Tabla 3. En los ejemplos 4 y 5 se utilizó aluminio metálico y nitrato de aluminio nonahidrato respectivamente como 30 fuente de aluminio. El formalismo OHef se define como la diferencia entre los moles de OH añadidos y los empleados por el aluminio para estar en

12

coordinación tetraédrica. Todas las cristalizaciones fueron llevadas a cabo en agitación (60 r.p.m.). En todos los casos se obtuvo ITQ-3 de alta cristalinidad.

Tabla 3

| ejemplo | Relaciones molares | | | Semillas | | | | Si/Al(sólido) |
|---------|--|--------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------|-------|---------|---------------|
| | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | T/SiO ₂ | Oh _{ef} /F | H ₂ O/SiO ₂ | % (SiO ₂) | T(°C) | t(dias) | |
| 3 | | 0.48 | 1 | 14.6 | 2.7 | 135 | 14 | |
| 4 | 60 | 0.52 | 1 | 15 | - | 150 | 35 | 38.8 |
| 5 | 104 | 0.55 | 1 | 17.4 | 4.7 | 135 | 14 | 55.8 |
| 6 | 53 | 0.69 | 1 | 16.5 | 4.7 | 135 | 13 | 32.7 |

5

10

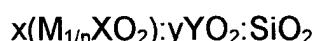
15

20

25

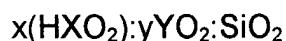
REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica con un patrón de difracción de rayos X substancialmente concordante con el establecido en las Tablas I y II para el material tal y como se sintetiza y después de calcinación,
 5 respectivamente y con una composición química en el estado calcinado y anhidro que puede representarse por la siguiente fórmula empírica



- 10 en la cual x posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero; M es H^+ o un catión inorgánico de carga $+n$; X es un elemento químico con estado de oxidación +3 (como, por ejemplo, Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4 (como, por ejemplo, Ti, Ge, V).

- 15 2. Una zeolita de acuerdo con la reivindicación 1 cuya composición química en el estado calcinado y anhidro puede representarse por la siguiente fórmula empírica



- 20 en la cual X es un elemento trivalente (Al, B, Ga, Cr,...), Y es un elemento tetravalente diferente del Si (Ti, Ge, V,...), x posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero, y posee un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual cero, y donde el catión H^+ puede ser intercambiado por otros cationes orgánicos o inorgánicos mono-, di- o trivalentes.
 25

3. Una zeolita de acuerdo con la reivindicación 1 cuya composición química en el estado calcinado y anhidro puede representarse por la siguiente fórmula empírica



en la cual x posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero y donde el catión H^+ puede ser intercambiado por otros cationes orgánicos o inorgánicos mono-, di- o trivalentes.

5 4. Una zeolita de acuerdo con la reivindicación 1 cuya composición química en el estado calcinado y anhidro puede representarse como SiO_2 .

5. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones anteriores en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión 10 orgánico R^\pm (preferentemente N,N-dimetil-6-azónio-1,1,3-trimetilbiciclo(3.2.1.)octano), una fuente de fluor F^- , una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y diferentes al Si, una fuente de uno o varios elementos trivalentes X y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta 15 conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

$$X_2O_3/SiO_2=0-0,1, \text{ preferiblemente } 0-0.05$$

20 $ROH/SiO_2=0,05-2.0, \text{ preferiblemente } 0,2-1.50$

$$F^-/Si=0-2, \text{ preferiblemente } 0.2-1.50$$

$$YO_2/SiO_2=0-0,1$$

$$H_2O/SiO_2=3-100, \text{ preferiblemente } 5-50, \text{ más preferiblemente } 7-50.$$

25 6. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones anteriores en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R^\pm (preferentemente), una fuente de aniones fluoruro, una fuente de uno o varios elementos trivalentes X y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, 30 hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una

composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

$X_2O_3/SiO_2=0-0,1$, preferiblemente 0-0.05

$ROH/SiO_2=0,05-2,0$, preferiblemente 0,2-1.5

5 $F^-/Si=0-2$, preferiblemente 0.2-1.5

$H_2O/SiO_2=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

7. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1 y 3 en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R^\pm

10 (preferentemente N,N dimetil-6-azónio-1,1,3-trimetilbiciclo(3.2.1.)octano), una fuente de aniones fluoruro, una fuente de Al y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida

15 entre los rangos

$Al_2O_3/SiO_2=0-0,1$, preferiblemente 0-0.05

$ROH/SiO_2=0,05-2,0$, preferiblemente 0,2-1.5

20 $F^-/Si=0-2$, preferiblemente 0.2-1.5

$H_2O/SiO_2=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

8. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1 y 4 en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R^\pm

25 (preferentemente N,N-dimetil-6-azónio-1,1,3-trimetilbiciclo(3.2.1.)octano), una fuente de aniones fluoruro y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

$\text{ROH/SiO}_2=0,05-2.0$, preferiblemente 0,2-1.5

$\text{F/Si}=0-2$, preferiblemente 0.2-1.50

$\text{H}_2\text{O/SiO}_2=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

- 5 9. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1 y 2 en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R^+ (preferentemente N,N-dimetil-6-azonio-1,3,3-trimetilbiciclo(3.2.1.)octano), una fuente de anión fluoruro, una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y diferentes al Si, y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a
- 10 temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

15 $\text{ROH/SiO}_2=0,05-2.0$

, preferiblemente 0,2-1.5

$\text{F/Si}=0-2$, preferiblemente 0.2-1.5

$\text{YO}_2/\text{SiO}_2=0-0,1$

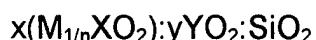
20 $\text{H}_2\text{O/SiO}_2=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

10. Un método de síntesis del material cristalino de las reivindicaciones 1-4 de acuerdo con las reivindicaciones 5-9 en el que el catión orgánico es añadido en forma de hidróxido o en forma de una mezcla de hidróxido y otra sal, preferentemente un haluro, y el anión fluoruro es añadido en forma de ácido fluorhídrico o de una sal, preferiblemente fluoruro amónico, de manera que el pH de la mezcla es igual o inferior a 12, preferiblemente inferior a 11 y puede ser incluso neutro o ligeramente ácido.

25 30 11.- Un método de síntesis de un material cristalino microporoso de acuerdo con la reivindicación 10 y anteriores, en el que tal material cristalino posee un patrón

de difracción de rayos X substancialmente concordante con el establecido en las Tablas I y II para el material tal y como se sintetiza y después de calcinación, respectivamente, y con una composición química en el estado calcinado y anhidro que puede representarse por la siguiente fórmula empírica

5



en la cual x posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,04, pudiendo ser asimismo igual a cero; M es H^+ o un catión inorgánico de carga $+n$; X es un elemento químico con estado de oxidación +3 (como, por ejemplo, Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4 (como, por ejemplo, Ti, Ge, V).

12. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1-4 y 11 según el procedimiento de las reivindicaciones 5-10 donde a la mezcla de reacción se le añade una cantidad de material cristalino (preferentemente con las características del material de las reivindicaciones 1-4 y 11) como promotor de la cristalización, estando dicha cantidad comprendida en el rango 0 a 15% en peso con respecto al total de sílice añadida, preferentemente 0,05 a 5%.

20

13. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1-4 y 11 según el procedimiento de las reivindicaciones 5-10 y 12 donde la mezcla de reacción está esencialmente libre de cationes alcalinos, siendo la única limitación a esta condición el posible contenido en impurezas alcalinas de los reactivos empleados.

14. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1-3 y 11 según el procedimiento de las reivindicaciones 5, 6, 7, 9, 10 y 12, donde se introduce una fuente de un elemento tetravalente distinto al Si o de un elemento trivalente en una etapa intermedia durante el calentamiento de la mezcla de reacción.

15. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de iso- y normal parafinas, por adsorción selectiva de las normal parafinas.
- 5 16. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de isobutano y n-butano por adsorción selectiva del n-butano.
- 10 17. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de isopentano y n-pentano por adsorción selectiva del n-pentano.
- 15 18. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de iso- y normal olefinas, por adsorción selectiva de las n-olefinas.
- 20 19. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de isobuteno y normal buteno, por adsorción selectiva del n-buteno.
- 25 20. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de isopenteno y normal penteno, por adsorción selectiva del n-penteno.
- 30 21. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de compuestos orgánicos conteniendo o no heteroátomos y con diámetro cinético inferior a 5-5.5^Å (, por adsorción selectiva de los mismos en mezclas conteniendo compuestos con diámetro cinético mayor de 5-5.5^Å.

22. Uso del material cristalino microporoso de la reivindicación 4 en procesos de separación de compuestos orgánicos de diámetro cinético menor a 5.5^Å presentes en corrientes polares y en especial acuosas, con el objeto de purificar dichas corrientes.

5

23. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 como catalizador para el craqueo e hidrocraqueo selectivo de parafinas y/o olefinas lineales.

10 24. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 como catalizador de postreformado de gasolina.

15 25. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 como catalizador para producir correintes con alto contenido en etileno, propileno y buteno por craqueo en presencia o en ausencia de vapor de agua.

26. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 como catalizador en procesos de desparafinado por craqueo selectivo de n-parafinas.

20

27. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 como catalizador en procesos de transformación de metanol en olefinas.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 98/00155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B 37/02, 39/48, B01J 20/18, 29/70, C07C 7/13, 4/06 1/20, C10G 35/095, 45/64, 11/05

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B, B01J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| P,X | CAMBLOR, M.A. et al. "Synthesis and structure of ITQ-3, the first pure silica polymorph with a two-dimensional system of straight eight-ring channels". Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, Vol. 36, № 23, pages 2659-2661. the whole document | 1-11,13,23-27 |
| A | WO 9408899 A (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 28.04.1994 the whole document | 1-13,21,23-27 |
| A | WO 9111258 A (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 08.08.1991 the whole document | 1-12,23-27 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 1998 (02.10.98)

Date of mailing of the international search report

13 October 1998 (13.10.98)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No

PCT/ES 98/00155

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|---|--|
| WO 9408899 A | 28.04.1994 | AU 51017/93 A EP 618879 A JP 7504151 T US 5316753 A US 5391287 A | 09.05.1994 12.10.1994 11.05.1995 31.05.1994 21.02.1995 |
| WO 9111258 A | 08.08.1991 | AU 73233/91 A AU 59496/94 A CA 2049035 A EP 465642 A JP 4504561 T US 5215648 A US 5106801 A | 21.08.1991 18.08.1994 27.07.1991 15.01.1992 13.08.1992 01.06.1993 21.04.1992 |

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 98/00155

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁶ C01B 37/02, 39/48, B01J 20/18, 29/70, C07C 7/13, 4/06 1/20, C10G 35/095, 45/64, 11/05
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁶ C01B, B01J

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

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

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes | Relevante para las reivindicaciones nº |
|------------|---|--|
| P,X | CAMBLOR, M.A. et al. "Synthesis and structure of ITQ-3, the first pure silica polymorph with a two-dimensional system of straight eight-ring channels". Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, Vol. 36, Nº 23, páginas 2659-2661. Todo el documento | 1-11,13,23-27 |
| A | WO 9408899 A (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 28.04.1994 Todo el documento | 1-13,21,23-27 |
| A | WO 9111258 A (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 08.08.1991 Todo el documento | 1-12,23-27 |

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 2 Octubre 1998 (02.10.98)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
13 OCT 1998 (13.10.98)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Funcionario autorizado
MARIA PAZ CORRAL

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
nº de fax +34 91 3495304

nº de teléfono + 34 91 349 5524

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 98/00155

| Documento de patente citado en el informe de búsqueda | Fecha de publicación | Miembro(s) de la familia de patentes | Fecha de publicación |
|---|----------------------|---|--|
| WO 9408899 A | 28.04.1994 | AU 51017/93 A EP 618879 A JP 7504151 T US 5316753 A US 5391287 A | 09.05.1994 12.10.1994 11.05.1995 31.05.1994 21.02.1995 |
| WO 9111258 A | 08.08.1991 | AU 73233/91 A AU 59496/94 A CA 2049035 A EP 465642 A JP 4504561 T US 5215648 A US 5106801 A | 21.08.1991 18.08.1994 27.07.1991 15.01.1992 13.08.1992 01.06.1993 21.04.1992 |