(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 274 909**

(51) Int. Cl.:
C01B 39/46 (2006.01)
C01B 39/48 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **01987511 .1**
(86) Fecha de presentación : **19.10.2001**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1412291**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2004**

(54) Título: **MCM-71 cristalino poroso sintético, síntesis y uso del mismo.**

(30) Prioridad: **03.11.2000 US 705571**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

(73) Titular/es: **ExxonMobil Chemical Patents, Inc.**
5200 Bayway Drive
Baytown, Texas 77520-2101, US

(72) Inventor/es: **Dhingra, Sandeep, S.**

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

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

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

MCM-71 cristalino poroso sintético, síntesis y uso del mismo.

Antecedentes del invento

Campo del invento

El invento se refiere a un nuevo material cristalino poroso sintético, MCM-71, a un método para su preparación y a su uso en la conversión catalítica de compuestos orgánicos.

Descripción de la técnica anterior

Se ha demostrado en el pasado que los materiales zeolíticos, tanto naturales como sintéticos, tienen propiedades catalíticas para varios tipos de conversión de hidrocarburos. Ciertos materiales zeolíticos son aluminosilicatos cristalinos porosos, ordenados que tienen una estructura cristalina definida como se ha determinado por difracción de rayos X, dentro de la cual hay un gran número de cavidades más pequeñas que pueden interconectarse por un número de canales o poros todavía más pequeños. Estas cavidades y poros son uniformes en tamaño dentro de un material zeolítico específico. Ya que las dimensiones de estos poros son tales como para aceptar por adsorción, moléculas de ciertas dimensiones mientras rechazan aquellas de dimensiones más grandes, estos materiales han llegado a conocerse como "tamices moleculares" y se utilizan en una variedad de maneras para aprovechar la ventaja de estas propiedades.

Tales tamices moleculares, tanto naturales como sintéticos, incluyen una amplia variedad de silicatos cristalinos que contienen iones positivos. Estos silicatos pueden describirse como una estructura tridimensional rígida de SiO_4 y un óxido de un elemento del grupo IIIA de la Tabla Periódica, por ejemplo, AlO_4, en el que los tetraedros están reticulados por la división de átomos de oxígeno, por lo cual la relación total del elemento del grupo IIIA, por ejemplo, aluminio y átomos de silicio a átomos de oxígeno es 1:2. La electrovalencia del tetraedro que contiene el elemento del grupo IIIA, por ejemplo, aluminio, se equilibra por la inclusión en el cristal de un catión, por ejemplo, un catión de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo. Esto puede expresarse en que la relación del elemento del grupo IIIA, por ejemplo, aluminio, al número de varios cationes, tales como Ca/2, Sr/2, Na, K o Li, es igual a la unidad. Un tipo de catión puede intercambiarse tanto enteramente como parcialmente con otro tipo de catión que utiliza técnicas de intercambio iónico de una manera convencional. Por medio de tal intercambio catiónico, ha sido posible variar las propiedades de un silicato dado por selección adecuada del catión. Los espacios entre el tetraedro están ocupados por moléculas de agua antes de la deshidratación.

Las técnicas de la técnica anterior han dado como resultado la formación de una gran variedad de zeolitas sintéticas. Muchas de estas zeolitas han llegado a designarse por letras u otros símbolos convenientes, como se ilustra por la zeolita A (documento de patente de EE.UU. 2.882.243); zeolita X (documento de patente de EE.UU. 2.882.244); zeolita Y (documento de patente de EE.UU. 3.130.007); zeolita ZK-5 (documento de patente de EE.UU. 3.247.195); zeolita ZK-4 (documento de patente de EE.UU. 3.314.752); zeolita ZSM-5 (documento de patente de EE.UU. 3.702.886); zeolita ZSM-11 (documento de patente de EE.UU. 3.709.979); zeolita ZSM-12 (documento de patente de EE.UU. 3.832.449); zeolita ZSM-20 (documento de patente de EE.UU. 3.972.983); ZSM-35 (documento de patente de EE.UU. 4.016.245); zeolita ZSM-23 (documento de patente de EE.UU. 4.076.842); zeolita MCM-22 (documento de patente de EE.UU. 4.954.325) y zeolita MCM-35 (documento de patente de EE.UU. 4.981.663), sólo por nombrar algunas.

La relación SiO_2/Al_2O_3 de una zeolita dada es a menudo variable. Por ejemplo, la zeolita X puede sintetizarse con relaciones SiO_2/Al_2O_3 de 2 a 3; la zeolita Y, de 3 a alrededor de 6. En algunas zeolitas, el límite superior de la relación SiO_2/Al_2O_3 es ilimitado. La ZSM-5 es un ejemplo tal, en el que la relación SiO_2/Al_2O_3 es al menos 5 y hasta los límites de las técnicas de medida analíticas presentes. El documento de patente de EE.UU. 3.941.871 (Re. 29.948) describe un silicato cristalino poroso hecho a partir de una mezcla de reacción que contiene alúmina añadida no deliberadamente en la mezcla de partida y que presenta un patrón de difracción de rayos X característico de ZSM-5. Los documentos de patente de EE.UU. 4.061.724, 4.073.865 y 4.104.294 describen silicatos cristalinos de contenido de metal y alúmina diverso.

Muchas zeolitas se sintetizan en presencia de un agente orgánico director, tal como un compuesto orgánico de nitrógeno. Por ejemplo, ZSM-5 puede sintetizarse en presencia de cationes de tetrapropilamonio y la zeolita MCM-22 puede sintetizarse en presencia de hexametilenimina. También es posible sintetizar zeolitas y tamices moleculares relacionados en presencia de agentes directores cuaternarios policíclicos rígidos (véanse, por ejemplo, los documentos de patente de EE.UU. 5.501.848 y 5.225.179), agentes directores dicuaternarios flexibles (Zeolitas, [1994], 14, 504) y agentes directores dicuaternarios policíclicos rígidos (JACS, [1992], 114, 4195). El documento de patente de EE.UU. US-A-5.164.170 describe un método para sintetizar zeolitas que usa trietanolamina en la mezcla de síntesis, junto con un agente director tales como hidróxido, bromuro o fluoruro de tetraetilamonio. A partir de tal mezcla de síntesis, la zeolita producida es zeolita Beta.

Exposición del invento

El presente invento se refiere a un nuevo material cristalino poroso, llamado MCM-71, a un método para su preparación y a la conversión de compuestos orgánicos puestos en contacto con una forma activa de los mismos. La forma calcinada del material poroso cristalino de este invento posee una alta actividad ácida y presenta una alta capacidad de sorción. El MCM-71 se sintetiza reproduciblemente por el presente método a alta pureza.

Descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en el plano de los canales del anillo elíptico de 10 elementos del MCM-71.

La Figura 2 es una vista tridimensional de la estructura del poro del MCM-71 que muestra los canales del anillo tortuoso de 8 elementos que cruzan los canales del anillo elíptico de 10 elementos.

La Figura 3 muestra el patrón de difracción de rayos X del producto bruto de síntesis del Ejemplo 1.

La Figura 4 muestra el patrón de difracción de rayos X del producto bruto de calcinación del Ejemplo 1.

La Figura 5 muestra el patrón de difracción de rayos X del producto bruto de síntesis del Ejemplo 2.

La Figura 6 muestra el patrón de difracción de rayos X del producto bruto de síntesis del Ejemplo 3.

La Figura 7 muestra el patrón de difracción de rayos X del producto bruto de síntesis del Ejemplo 4.

Descripción de las realizaciones específicas

El material cristalino poroso sintético de este invento, MCM-71, es una fase cristalina individual que tiene un sistema único de canales tridimensionales que comprende canales altamente elípticos, generalmente rectos, cada uno de los cuales se define por anillos de 10 elementos de átomos coordinados tetraédricamente, que se cruzan con canales sinusoidales, cada uno de los cuales se define por anillos de 8 elementos de átomos coordinados tetraédricamente. Los canales del anillo de 10 elementos tienen dimensiones de la sección transversal de alrededor de 6,5 Angstrom a alrededor de 4,3 Angstrom, mientras que los canales del anillo de 8 elementos tienen dimensiones de la sección transversal de alrededor de 4,7 Angstrom a alrededor de 3,6 Angstrom. La estructura del poro del MCM-71 se ilustra en las Figuras 1 y 2 (que muestran sólo los átomos tetraédricos), en la que la Figura 1 es una vista en el plano en la vista de la dirección de los canales del anillo elíptico de 10 elementos y la Figura 2 es una vista tridimensional que muestra los canales del anillo tortuoso de 8 elementos que se cruzan con los canales del anillo elíptico de 10 elementos.

La estructura del MCM-71 puede definirse por su celda unidad, que es la unidad estructural más pequeña que contiene todos los elementos estructurales del material. La Tabla 1 enumera las posiciones de cada átomo tetraédrico en la celda unidad en unidades Angstrom; cada átomo tetraédrico se une a un átomo de oxígeno que se une también a un átomo tetraédrico adyacente. Ya que los átomos tetraédricos pueden moverse por todas partes debido a otras fuerzas cristalinas (presencia de especies inorgánicas u orgánicas, por ejemplo), se supone un intervalo de ± 0,05 nm (0,5 Å) para cada posición coordinada.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 1

Número	Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)
1	Si1	3,721	1,856	8,420
2	Si2	3,721	1,151	11,470
3	Si3	1,540	4,009	8,190
4	Si4	1,548	2,858	12,851
5	Si5	3,721	7,424	18,010
6	Si6	3,721	8,129	1,880
7	Si7	5,901	5,271	17,780
8	Si8	5,893	6,421	3,261
9	Si9	3,721	11,135	1,170
10	Si10	3,721	10,430	17,300
11	Si11	5,901	13,288	1,400
12	Si12	5,893	12,138	15,919
13	Si13	3,721	16,703	10,760
14	Si14	3,721	17,408	7,710
15	Si15	1,540	14,550	10,990
16	Si16	1,548	15,701	6,329
17	Si17	5,901	14,550	10,990

TABLA 1 (continuación)

18	Si18	5,893	15,701	6,329
19	Si19	1,540	13,288	1,400
20	Si20	1,548	12,138	15,919
21	Si21	1,540	5,271	17,780
22	Si22	1,548	6,421	3,261
23	Si23	5,901	4,009	8,190
24	Si24	5,893	2,858	12,851
25	Si25	0,000	11,135	8,420
26	Si26	0,000	10,430	11,470
27	Si27	5,261	13,288	8,190
28	Si28	5,268	12,138	12,851
29	Si29	0,000	16,703	18,010
30	Si30	0,000	17,408	1,880
31	Si31	2,180	14,550	17,780
32	Si32	2,173	15,701	3,261
33	Si33	0,000	1,856	1,170
34	Si34	0,000	1,151	17,300
35	Si35	2,180	4,009	1,400
36	Si36	2,173	2,858	15,919
37	Si37	0,000	7,424	10,760
38	Si38	0,000	8,129	7,710
39	Si39	5,261	5,271	10,990
40	Si40	5,268	6,421	6,329
41	Si41	2,180	5,271	10,990
42	Si42	2,173	6,421	6,329
43	Si43	5,261	4,009	1,400
44	Si44	5,268	2,858	15,919
45	Si45	5,261	14,550	17,780
46	Si46	5,268	15,701	3,261
47	Si47	2,180	13,288	8,190
48	Si48	2,173	12,138	12,851

El MCM-71 puede prepararse en forma esencialmente pura con pequeñas o no detectables fases cristalinas de impurezas. En su forma calcinada, el MCM-71 tiene un patrón de difracción de rayos X, que aunque se parece al de la DCM-2 (descrito en el documento de patente de EE.UU. Nº 5.397.550), se distingue de allí y de los patrones de otros materiales cristalinos tratados térmicamente o brutos sintetizados conocidos por las líneas enumeradas en la Tabla 2 a continuación.

TABLA 2

d_{hkl} A	Intensidad relativa
9,57±0,20	d – f
9,28±0,20	d – f
8,35±0,18	m – f
6,50±0,20	d – m
5,26±0,12	d – m
4,79±0,10	m – f
4,18±0,10	md – d
3,75±0,09	d – m
3,54±0,08	f – mf
3,45±0,12	f – mf
3,35±0,09	d
3,14±0,08	md – d
2,95±0,10	md – d
1,86±0,07	md

Estos datos de difracción de rayos X se recogieron con un sistema de difracción Scintag, equipado con un detector de estado sólido de germanio, que usa radiación K-alfa del cobre. Los datos de difracción se registraron por barrido por etapas a 0,02 grados de dos-theta, en el que theta es el ángulo de Bragg y un tiempo de cálculo de 10 segundos para cada etapa. Los espaciamientos interplanares, d's, se calcularon en unidades Angstrom y las intensidades relativas de las líneas, I/I_0 (en el que I_0 es una centésima parte de la intensidad de la línea más fuerte, por encima del origen), se encontraron con el uso de una rutina apropiada del perfil (o algoritmo de la segunda derivada). Las intensidades están sin corregir por efectos de la polarización y de Lorentz. Las intensidades relativas se dan en términos de los símbolos mf = muy fuerte (80-100), f = fuerte (60-80), m = medio (40-60), d = débil (20-40) y md = muy débil (0-20). Debería entenderse que los datos de difracción enumerados para esta muestra como líneas individuales pueden consistir en múltiples líneas superpuestas bajo ciertas condiciones, tal como diferencias en cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resultas o parcialmente resueltas. Típicamente, los cambios cristalográficos pueden incluir cambios minoritarios en los parámetros de la celda unidad y/o un cambio en la simetría del cristal, sin un cambio en la estructura. Estos efectos minoritarios, que incluyen cambios en las intensidades relativas, pueden suceder también como resultado de diferencias en el contenido catiónico, composición de la estructura, naturaleza y grado de llenado del poro, tamaño y forma del cristal, orientación preferida e historia térmica y/o hidrotérmica.

El material cristalino de este invento tiene una composición que implica la relación molar:

$$X_2O_3 : (n)YO_2$$

en la que X es un elemento trivalente, tales como aluminio, boro, hierro, indio y/o galio, preferentemente aluminio; Y es un elemento tetravalente tales como silicio, estaño, titanio y/o germanio, preferentemente silicio; y n es al menos alrededor de 2, tales como 4 a 1.000, y normalmente de alrededor de 5 a alrededor de 100. En la forma bruta de síntesis, el material tiene una fórmula, en una base anhidra y en términos de moles de óxidos por n moles de YO_2, como sigue:

$$(0,1-2)M_2O : (0-2)Q : X_2O_3 : (n)YO_2$$

en la que M es un metal alcalino o alcalinotérreo, normalmente potasio y Q es un resto orgánico, normalmente trietanolamina. Los componentes M y Q se asocian con el material como resultado de su presencia durante la cristalización y se verán a partir de la fórmula de las especies brutas de síntesis que MCM-71 puede sintetizarse sin un agente orgánico director. Los componentes M y Q se retiran fácilmente por métodos de pos-cristalización más particularmente descritos aquí en lo sucesivo.

El material cristalino del invento es térmicamente estable y la forma calcinada presenta una alta área superficial (380 m^2/g con un volumen del microporo de 0,14 cc/g) y una capacidad de sorción significativa para el agua e hidrocarburos:

14,7% en peso para el agua

8,4% en peso para hexano normal

5,4% en peso para ciclohexano

Para el alcance deseado, los cationes originales de sodio y/o potasio del material bruto de síntesis pueden sustituirse según técnicas bien conocidas en la técnica, al menos en parte, por intercambio iónico con otros cationes. Los cationes de sustitución preferidos incluyen iones metálicos, iones de hidrógeno, precursor de hidrógeno, por ejemplo, iones amonio y mezclas de los mismos. Los cationes particularmente preferidos son los que adaptan la actividad catalítica para ciertas reacciones de conversión de hidrocarburos. Estos incluyen hidrógeno, metales de tierras raras y metales de los Grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos.

Cuando se usa como catalizador, el material cristalino del invento puede someterse a tratamiento para retirar parte o todo de cualquier componente orgánico. Esto se realiza convenientemente por tratamiento térmico en el que el material bruto de síntesis se calienta a una temperatura de al menos alrededor de 370ºC durante al menos 1 minuto y generalmente no más tiempo que 20 horas. Mientras que pueda emplearse la presión subatmosférica para el tratamiento térmico, se desea la presión atmosférica por razones de conveniencia. El tratamiento térmico puede realizarse a una temperatura hasta alrededor de 925ºC. El producto tratado térmicamente, especialmente en sus formas metálicas, hidrógeno y amonio, es particularmente útil en la catálisis de ciertas reacciones de conversión orgánicas, por ejemplo, de hidrocarburos.

Cuando se usa como catalizador, el material cristalino puede combinarse estrechamente con un componente de hidrogenación tales como tungsteno, vanadio, molibdeno, renio, níquel, cobalto, cromo, manganeso o un metal noble tales como platino o paladio, en el que se realiza una función de hidrogenación-deshidrogenación. Tal componente puede estar en la composición por medio de cocristalización, intercambiado en la composición para el alcance de un elemento del Grupo IIIA, por ejemplo, aluminio, está en la estructura, impregnado allí dentro o mezclado físicamente estrechamente con él. Tal componente puede impregnarse en o sobre él, tal como, por ejemplo, por, en el caso del platino, tratando el silicato con una disolución que contiene un ión que contiene platino metal. Así, los compuestos de platino adecuados para este objetivo incluyen ácido cloroplatínico, cloruro platinoso y varios compuestos que contienen el complejo platino amina.

El material cristalino de este invento, cuando se emplea tanto como un adsorbente o como un catalizador en un procedimiento de conversión de un compuesto orgánico debe deshidratarse, al menos parcialmente. Esto puede hacerse calentando a una temperatura en el intervalo de 200ºC a alrededor de 370ºC en una atmósfera tales como aire, nitrógeno, etc, y a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas durante entre 30 minutos y 48 horas. La deshidratación puede realizarse también a temperatura ambiente simplemente colocando el MCM-71 a vacío, pero se requiere un tiempo más largo para obtener una suficiente cantidad de deshidratación.

El presente material cristalino puede prepararse a partir de una mezcla de reacción que contiene fuentes de un catión (M) de metales alcalinos o alcalinotérreos, normalmente potasio, un óxido de un elemento trivalente X, por ejemplo, aluminio y/o boro, un óxido de un elemento tetravalente Y, por ejemplo, silicio y agua, teniendo dicha mezcla de reacción una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, dentro de los siguientes intervalos:

Reaccionantes	Útil	Preferido
YO_2/X_2O_3	2 - 100.000	5 - 100
H_2O/YO_2	10 - 1.000	20 - 50
OH^-/YO_2	0,02 - 2	0,1 - 0,8
M/YO_2	0,02 - 2	0,1 - 0,8

El MCM-71 puede cristalizarse a partir de una mezcla de síntesis inorgánica completamente o alternativamente puede producirse en presencia de un agente orgánico director (Q) que consiste en trietanolamina. Donde está presente un agente director, la relación molar Q/YO_2 es 0,01 - 2,0 y preferentemente es 0,1 - 0,3.

La cristalización del MCM-71 puede realizarse tanto en condiciones estáticas como agitadas en un recipiente de reacción adecuado, tales como por ejemplo, recipientes de polipropileno o autoclaves de acero inoxidable o revestidos de teflón, a una temperatura de 100ºC a alrededor de 220ºC durante un tiempo suficiente para que suceda la cristalización a la temperatura usada, por ejemplo, de alrededor de 5 horas a 30 días. Después, los cristales se separan del líquido y se recuperan.

Debería darse cuenta que los componentes de la mezcla de reacción pueden suministrarse por más de una fuente. La mezcla de reacción puede prepararse tanto discontinua como continuamente. El tamaño del cristal y el tiempo de cristalización del nuevo material cristalino variarán con la naturaleza de la mezcla de reacción empleada y las condiciones de cristalización.

La síntesis de los nuevos cristales puede facilitarse por la presencia de al menos 0,01 por ciento, preferentemente 0,10 por ciento e incluso más preferentemente 1 por ciento, de cristales de siembra (basados en el peso total) del producto cristalino.

Los cristales preparados por el invento inmediato pueden formarse en una amplia variedad de tamaños de partículas. Hablando generalmente, las partículas pueden estar en forma de polvo, un gránulo o un producto moldeado, tal como un extruído que tiene un tamaño de partículas suficiente para pasar a través de un tamiz de 2 mesh (Tyler) y ser retenido en un tamiz de 400 mesh (Tyler). En los casos en los que se moldea el catalizador, tal como por extrusión, los cristales pueden extruírse antes de secarlos o secarlos parcialmente y después extruírlos.

El material cristalino de este invento puede usarse para catalizar una amplia variedad de procedimientos de conversión química, particularmente procedimientos de conversión de compuestos orgánicos, que incluyen mucha de la importancia comercial/industrial actual. Ejemplos de procedimientos de conversión química que son catalizados eficazmente por el material cristalino de este invento, por sí sólo o en combinación con uno o más de otras sustancias catalíticamente activas que incluyen otros catalizadores cristalinos, incluyen los que requieren un catalizador con actividad ácida.

Así, en su forma de hidrógeno, activo, el MCM-71 presenta una alta actividad ácida, con un valor alfa de 20 a 45. El valor alfa es una indicación aproximada de la actividad de craqueo catalítico del catalizador comparada con un catalizador estándar y da la constante de velocidad relativa (velocidad de la conversión de hexano normal por volumen de catalizador por unidad de tiempo). Se basa en la actividad del catalizador de craqueo de sílice-alúmina tomada como un Alpha de 1 (Constante de Velocidad = 0,016 s^{-1}). El ensayo Alpha se describe en el documento de patente de EE.UU. 3.354.078; en *Journal of Catalysis*, 4, 527 (1965); 6, 278 (1966) y 61, 395 (1980), cada uno incorporado en este contexto por referencia en cuanto a esa descripción. Las condiciones experimentales del ensayo usado en este contexto incluyen una temperatura constante de 538ºC y un caudal variable como se ha descrito en detalle en *Journal of Catalysis*, 61, 395 (1980).

Como en el caso de muchos catalizadores, puede desearse incorporar el nuevo cristal con otro material resistente a las temperaturas y otras condiciones empleadas en los procedimientos de conversión orgánicos. Tales materiales incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas que suceden sintética o naturalmente, así como materiales inorgánicos como arcillas, sílice y/o óxidos metálicos tal como alúmina. El último puede suceder tanto naturalmente como en forma de precipitados gelatinosos o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. El uso de un material junto con el nuevo cristal, es decir, combinado con él o presente durante la síntesis del nuevo cristal, que es activo, tiende a cambiar la conversión y/o selectividad del catalizador en ciertos procedimientos de conversión orgánicos. Los materiales inactivos sirven adecuadamente como diluyentes para controlar la cantidad de conversión en un procedimiento dado, así que los productos pueden obtenerse económicamente y ordenados sin emplear otros medios para controlar la velocidad de reacción. Estos materiales pueden incorporarse en arcillas que suceden naturalmente, por ejemplo, bentonita y caolín, para mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador bajo condiciones de operación comerciales. Dichos materiales, es decir, arcillas, óxidos, etc, funcionan como aglutinantes para el catalizador. Se desea proporcionar un catalizador que tenga buena resistencia al aplastamiento porque en un uso comercial, se desea impedir que el catalizador se descomponga en materiales como polvo. Estos aglutinantes de arcilla y/u óxido se han empleado normalmente sólo para el objetivo de mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador.

Las arcillas que suceden naturalmente que pueden estar compuestas por el nuevo cristal incluyen la familia de la montmorillonita y caolín, cuyas familias incluyen las subentonitas, y los caolines conocidos comúnmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras en las que el principal componente mineral es halosita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Tales arcillas pueden usarse en el estado bruto como extraído originalmente, o sometido inicialmente a calcinación, tratamiento ácido o modificación química. Los aglutinantes útiles para hacer materiales compuestos con el presente cristal incluyen también óxidos inorgánicos, tales como sílice, zirconia, titania, magnesia, berilia, alúmina y mezclas de los mismos.

Además de los materiales anteriores, el nuevo cristal puede estar compuesto por un material de matriz porosa tales como sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-zirconia, sílice-toria, sílice-berilia, sílice-titania, así como composiciones ternarias tales como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-zirconia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-zirconia.

Las proporciones relativas del material cristalino finamente dividido y matriz de óxido inorgánico varían ampliamente, con el contenido de cristal en el intervalo de alrededor de 1 a alrededor de 90 por ciento en peso y más normalmente, particularmente cuando el material compuesto se prepara en forma de gotas, en el intervalo de alrededor de 2 a alrededor de 80 por ciento en peso del material compuesto.

Para ilustrar más completamente la naturaleza del invento y la manera de practicarlo, se presentan los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Síntesis de aluminosilicato MCM-71

Se combinaron 7 g de sílice coloidal (30% en peso), $Al(OH)_3$ (hidróxido de aluminio, sólido), KOH (hidróxido potásico, disolución al 20% en peso), trietanolamina y agua destilada, en la siguiente relación molar:

Si/Al_2	20
H_2O/Si	30
OH/Si	0,375
K^+/Si	0,375
Trietanolamina/Si	0,20

La mezcla combinada se añadió a un autoclave y se calentó a 160ºC durante 368 horas y posteriormente se calentó a 180ºC durante 82 horas. El producto se filtró después y se lavó con agua y se secó durante la noche bajo una lámpara IR. El sólido se calcinó después en aire a una temperatura de 540ºC durante 8 horas para producir el nuevo material denominado como MCM-71. Los patrones de polvo de los materiales brutos de síntesis y calcinados se dan en las Figuras 3 y 4 respectivamente, y muestran la mordenita como una fase de impureza (menor que 5%). El material bruto de síntesis tiene la correspondiente lista máxima como se recopila en la Tabla 3.

TABLA 3

d_{hkl} Å	$100I_0/I_{max}$
13,58*	4,1
10,25*	2,0
9,60	25,8
9,30	42,8
9,06*	10,4
8,37	58,6
6,67	4,2
6,50	41,6
6,38*	>1,0
6,05*	1,7
5,80*	3,5
5,27	30,5
4,80	56,5
4,70	4,6
4,65	7,8
4,52	7,5
4,34*	6,0
4,18	15,6
4,08*	9,8

TABLA 3 (continuación)

d_{hkl} Å	$100I_0/I_{max}$
4,05*	4,6
4,00	8,0
3,94	4,4
3,82	3,8
3,76	41,9
3,72	9,19
3,55	69,29
3,46	100,0
3,40	20,0
3,35	14,2
3,28	30,3
3,25	19,8
3,22*	7,8
3,20	9,7
3,14	18,5
3,06	10,2
2,953	17,9
2,887*	2,9
2,872	4,8
2,804	10,8
2,781	10,0
2,645	8,6
2,628	5,0
2,568	2,8
2,545	1,1
2,512	2,9
2,496	3,3
2,482	3,0
2,433	1,6
2,421	2,0
2,361	1,7
2,324	1,5

TABLA 3 (continuación)

d_{hkl} Å	$100I_0/I_{max}$
2,217	>1,0
2,188	>1,0
2,146	>1,0
2,133	2,7
2,077*	2,7
2,049	>1,0
2,023	2,8
1,987	1,5
1,972	2,7
1,961	2,4
1,950	2,4
1,935	2,1
1,917	>1,0
1,878	1,7
1,861	7,5
1,824	2,0
*indica un probable pico de impureza	

Ejemplo 2

Síntesis de aluminosilicato MCM-71

Se combinaron 7 g de sílice coloidal (30% en peso), $Al(OH)_3$ (hidróxido de aluminio, sólido), KOH (hidróxido potásico, disolución al 20% en peso), trietanolamina y agua destilada en la siguiente relación:

Si/Al_2	21
H_2O/Si	30
OH/Si	0,375
K^+/Si	0,375
Trietanolamina/Si	0,20

Se añadió la mezcla combinada a un autoclave y se calentó a 160ºC durante 360 horas y posteriormente se calentó a 180ºC durante 120 horas. El producto se filtró después y se lavó con agua y se secó durante la noche bajo una lámpara IR. El patrón de polvo del material bruto de síntesis se da en la Figura 5.

Ejemplo 3

Síntesis de aluminosilicato MCM-71

Se combinaron 7 g de sílice coloidal (30% en peso), $Al(OH)_3$ (hidróxido de aluminio, sólido), KOH (hidróxido potásico, disolución al 20% en peso) y agua destilada en la siguiente relación:

Si/Al_2	20
H_2O/Si	30
OH/Si	0,375
K^+/Si	0,375

Se añadió la mezcla combinada a un autoclave y se calentó a 160ºC durante 300 horas y posteriormente se calentó a 180ºC durante 132 horas. El producto se filtró después y se lavó con agua y se secó durante la noche bajo una lámpara IR. El patrón de polvo del material bruto de síntesis se da en la Figura 6.

Ejemplo 4

Síntesis de aluminosilicato MCM-71

Se combinaron 7 g de sílice coloidal (30% en peso), $Al(OH)_3$ (hidróxido de aluminio, sólido), KOH (hidróxido potásico, disolución al 20% en peso), y agua destilada en la siguiente relación:

Si/Al_2	22
H_2O/Si	30
OH/Si	0,375
K^+/Si	0,375

Se añadió la mezcla combinada a un autoclave y se calentó a 160ºC durante 300 horas y posteriormente se calentó a 180ºC durante 132 horas. El producto se filtró después y se lavó con agua y se secó durante la noche bajo una lámpara IR. El patrón de polvo del material bruto de síntesis se da en la Figura 7 y la lista máxima correspondiente se recopila en la Tabla 4.

TABLA 4

d_{hkl} Å	$100I_0/I_{max}$
13,45*	1,8
10,17*	1,2
9,51	24,1
9,24	35,3
8,99*	5,9
8,32	51,0

TABLA 4 (continuación)

d_{hkl} Å	$100I_o/I_{max}$
6,63	6,3
6,47	39,3
6,02*	1,0
5,77*	1,5
5,24	29,6
4,96*	0,32
4,77	59,5
4,67	6,2
4,63	7,6
4,50	4,4
4,31*	6,1
4,25	13,6
4,17	15,7
4,07*	18,5
4,03*	11,6
3,98*	5,4
3,93	5,1
3,81	3,6
3,75	43,2
3,71	9,2
3,63*	>1,0
3,53	74,8
3,446	100,0
3,39	20,9
3,34	74,9
3,27	32,7
3,22	19,9
3,19	6,8
3,13	30,0
3,05	11,2

TABLA 4 (continuación)

d_{hkl} Å	$100I_0/I_{max}$
3,03	4,6
2,945	20,5
2,865	4,2
2,796	11,9
2,774	9,4
2,639	8,7
2,620	6,3
2,561	2,8
2,483	3,6
2,455*	3,8
2,417	1,3
2,355	2,4
2,317	1,6
2,281	3,3
2,239	2,0
2,213	1,3
2,183	>1,0
2,128	5,0
2,072	3,3
2,018	3,3
1,981	2,2
1,969	2,2
1,959	1,2
1,944	1,9
1,930	1,7
1,876	1,4
*indica un probable pico de impureza	

REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino poroso sintético **caracterizado**, en su forma calcinada, por un patrón de difracción de rayos X que incluye valores sustancialmente como se exponen en la siguiente tabla:

d_{hkl} Å	Intensidad relativa
9,57±0,20	d – f
9,28±0,20	d – f
8,35±0,18	m – f
6,50±0,20	d – m
5,26±0,12	d – m
4,79±0,10	m – f
4,18±0,10	md – d
3,75±0,09	d – m
3,54±0,08	f – mf
3,45±0,12	f – mf
3,35±0,09	d
3,14±0,08	md – d
2,95±0,10	md – d
1,86±0,07	md

2. El material cristalino de la reivindicación 1, que tiene una composición que comprende la relación molar

$$X_2O_3 : (n)YO_2$$

en la que n es al menos 2, X es un elemento trivalente e Y es un elemento tetravalente.

3. El material cristalino de las reivindicaciones 1 o 2 que tiene una composición, en una base anhidra y en términos de moles de óxidos por n moles de YO_2, expresada por la fórmula:

$$(0,1 – 2)K_2O : (0 – 2)Q : X_2O_3 : (n)YO_2$$

en la que Q es un catión obtenido a partir de trietanolamina.

4. El material cristalino de las reivindicaciones 2 o 3, en el que X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en boro, hierro, indio, galio, aluminio y una combinación de los mismos; e Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en silicio, estaño, titanio, germanio y una combinación de los mismos.

5. El material cristalino de la reivindicación 4, en el que X comprende aluminio e Y comprende silicio.

6. El material cristalino de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que n es de 5 a 100.

7. El material cristalino poroso sintético según la reivindicación 1 con una estructura de átomos tetraédricos unidos por átomos de oxígeno, estando definida la estructura del átomo tetraédrico por una celda unidad con coordenadas atómicas en Angstrom mostrados en la siguiente tabla:

Número	Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
1	Si1	3,721	1,856	8,420
2	Si2	3,721	1,151	11,470
3	Si3	1,540	4,009	8,190
4	Si4	1,548	2,858	12,851
5	Si5	3,721	7,424	18,010
6	Si6	3,721	8,129	1,880
7	Si7	5,901	5,271	17,780
8	Si8	5,893	6,421	3,261
9	Si9	3,721	11,135	1,170
10	Si10	3,721	10,430	17,300
11	Si11	5,901	13,288	1,400
12	Si12	5,893	12,138	15,919
13	Si13	3,721	16,703	10,760
14	Si14	3,721	17,408	7,710
15	Si15	1,540	14,550	10,990
16	Si16	1,548	15,701	6,329
17	Si17	5,901	14,550	10,990
18	Si18	5,893	15,701	6,329
19	Si19	1,540	13,288	1,400
20	Si20	1,548	12,138	15,919
21	Si21	1,540	5,271	17,780
22	Si22	1,548	6,421	3,261

(Continuación)

Número	Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
23	Si23	5,901	4,009	8,190
24	Si24	5,893	2,858	12,851
25	Si25	0,000	11,135	8,420
26	Si26	0,000	10,430	11,470
27	Si27	5,261	13,288	8,190
28	Si28	5,268	12,138	12,851
29	Si29	0,000	16,703	18,010
30	Si30	0,000	17,408	1,880
31	Si31	2,180	14,550	17,780
32	Si32	2,173	15,701	3,261
33	Si33	0,000	1,856	1,170
34	Si34	0,000	1,151	17,300
35	Si35	2,180	4,009	1,400
36	Si36	2,173	2,858	15,919
37	Si37	0,000	7,424	10,760
38	Si38	0,000	8,129	7,710
39	Si39	5,261	5,271	10,990
40	Si40	5,268	6,421	6,329
41	Si41	2,180	5,271	10,990
42	Si42	2,173	6,421	6,329
43	Si43	5,261	4,009	1,400
44	Si44	5,268	2,858	15,919
45	Si45	5,261	14,550	17,780
46	Si46	5,268	15,701	3,261
47	Si47	2,180	13,288	8,190
48	Si48	2,173	12,138	12,851

en la que cada una de la posición coordinada puede variar dentro de ± 0,5 Angstrom.

8. Un método para sintetizar un material cristalino que contiene potasio de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende (i) preparar una mezcla de síntesis inorgánica capaz de formar dicho material, comprendiendo dicha mezcla fuentes de iones potasio, un óxido de un elemento trivalente (X), un óxido de un elemento tetravalente (Y) y agua, que tiene una composición, en términos de relaciones molares, dentro de los siguientes intervalos:

YO_2/X_2O_3	2 - 100.000
H_2O/YO_2	100 - 1.000
OH^-/YO_2	0,02 - 2
K^+/YO_2	0,02 - 2

(ii) mantener dicha mezcla bajo condiciones suficientes que incluyen una temperatura de 100ºC a 220ºC hasta que se forman cristales de dicho material; y

(iii) recuperar dicho material cristalino de la etapa (ii).

9. El método de la reivindicación 8, en el que dicha mezcla tiene una composición, en términos de relaciones molares, dentro de los siguientes intervalos:

YO_2/X_2O_3	5 - 100
H_2O/YO_2	20 - 50
OH^-/YO_2	0,1 - 0,8
K^+/YO_2	0,1 - 0,8

10. Un método para sintetizar un material cristalino que contiene potasio de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende (i) preparar una mezcla de síntesis capaz de formar dicho material, comprendiendo dicha mezcla fuentes de iones potasio, un óxido de un elemento trivalente (X), un óxido de un elemento tetravalente (Y), un agente orgánico director (Q) que consiste en trietanolamina y agua, que tiene una composición, en términos de relaciones molares, dentro de los siguientes intervalos:

YO_2/X_2O_3	2 - 100.000
H_2O/YO_2	10 - 1.000
OH^-/YO_2	0,02 - 2
K^+/YO_2	0,02 - 2
Q/YO_2	0,01 - 2

(ii) mantener dicha mezcla bajo condiciones suficientes que incluyen una temperatura de 100ºC a 220ºC hasta que se forman cristales de dicho material; y

(iii) recuperar dicho material cristalino de la etapa (ii).

11. El método de la reivindicación 10, en el que dicha mezcla tiene una composición, en términos de relaciones molares, dentro de los siguientes intervalos:

YO_2/X_2O_3	5 - 100
H_2O/YO_2	20 - 50
OH^-/YO_2	0,1 - 0,8
K^+/YO_2	0,1 - 0,8
Q/YO_2	0,1 - 0,3

12. Un procedimiento para convertir un material de alimentación que comprende compuestos orgánicos a producto de conversión que comprende poner en contacto dicho material de alimentación en las condiciones de conversión del compuesto orgánico con un catalizador que comprende una forma activa del material cristalino poroso sintético de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

FIGURA 1

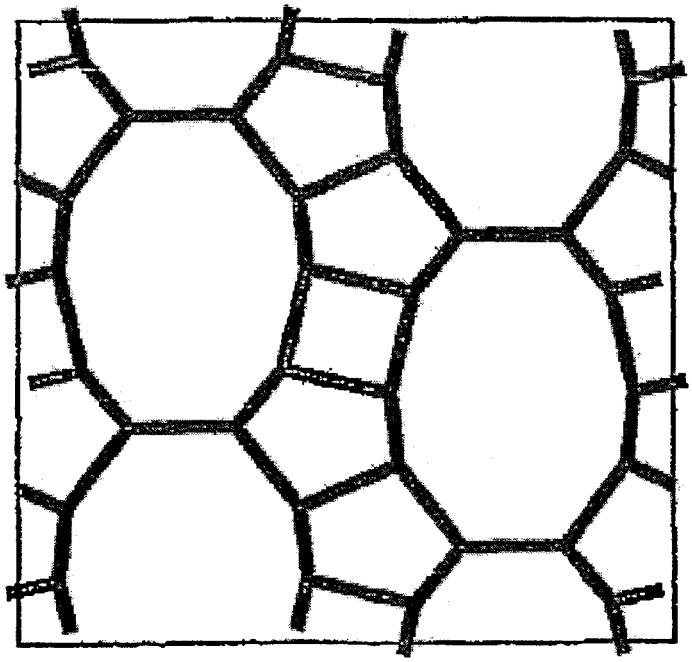


FIGURA 2

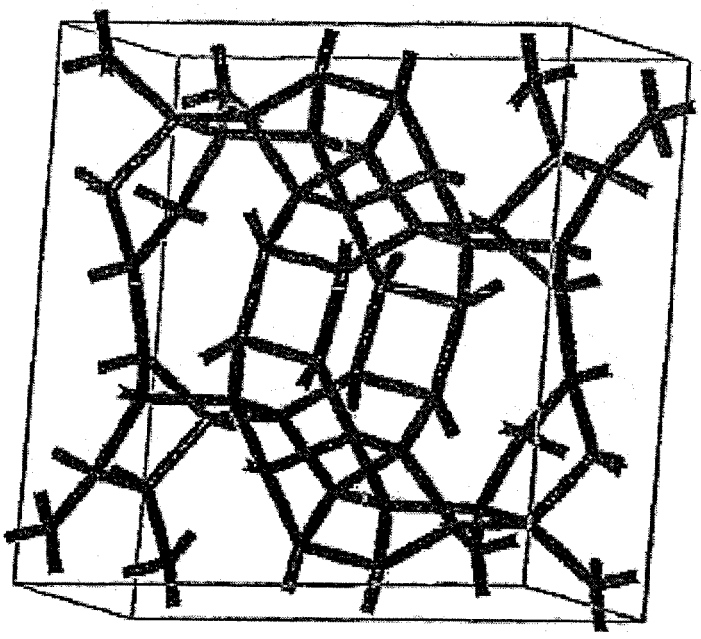
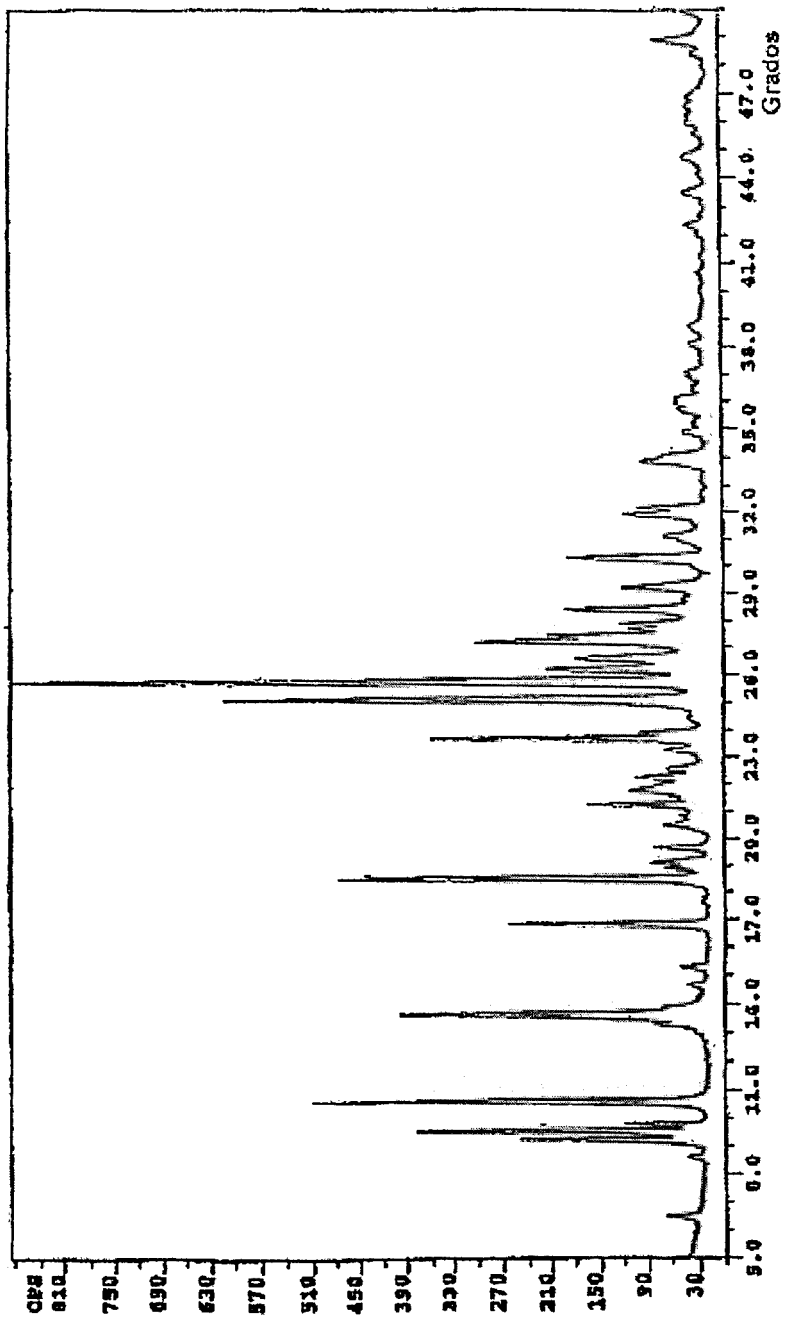


FIGURA 3


CPS
810
750
690
630
570
510
450
390
330
270
210
150
90
30
5.0
8.0
11.0
14.0
17.0
20.0
23.0
26.0
29.0
32.0
35.0
38.0
41.0
44.0
47.0
Grados

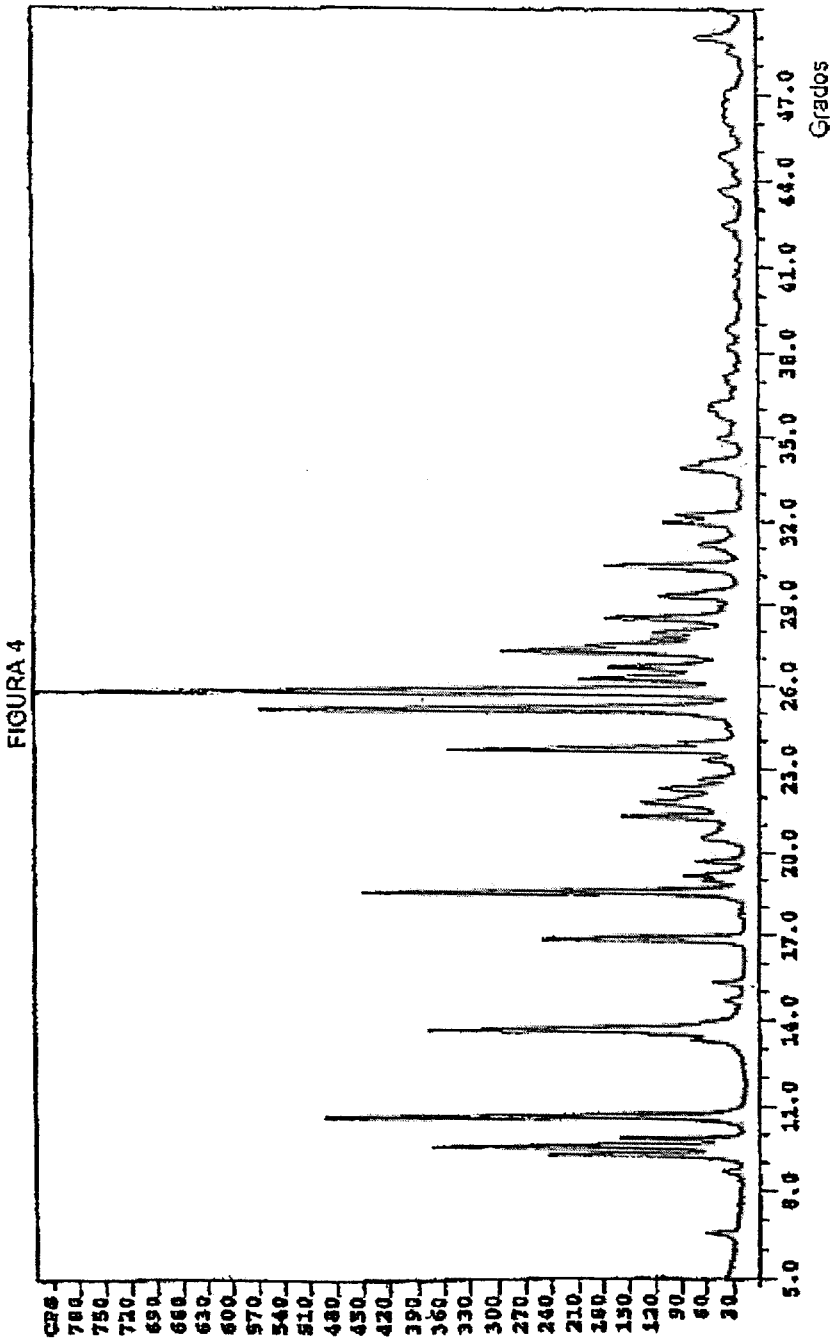


FIGURA 4
Grados
5.0
8.0
11.0
14.0
17.0
20.0
23.0
26.0
29.0
32.0
35.0
38.0
41.0
44.0
47.0

FIGURA 5

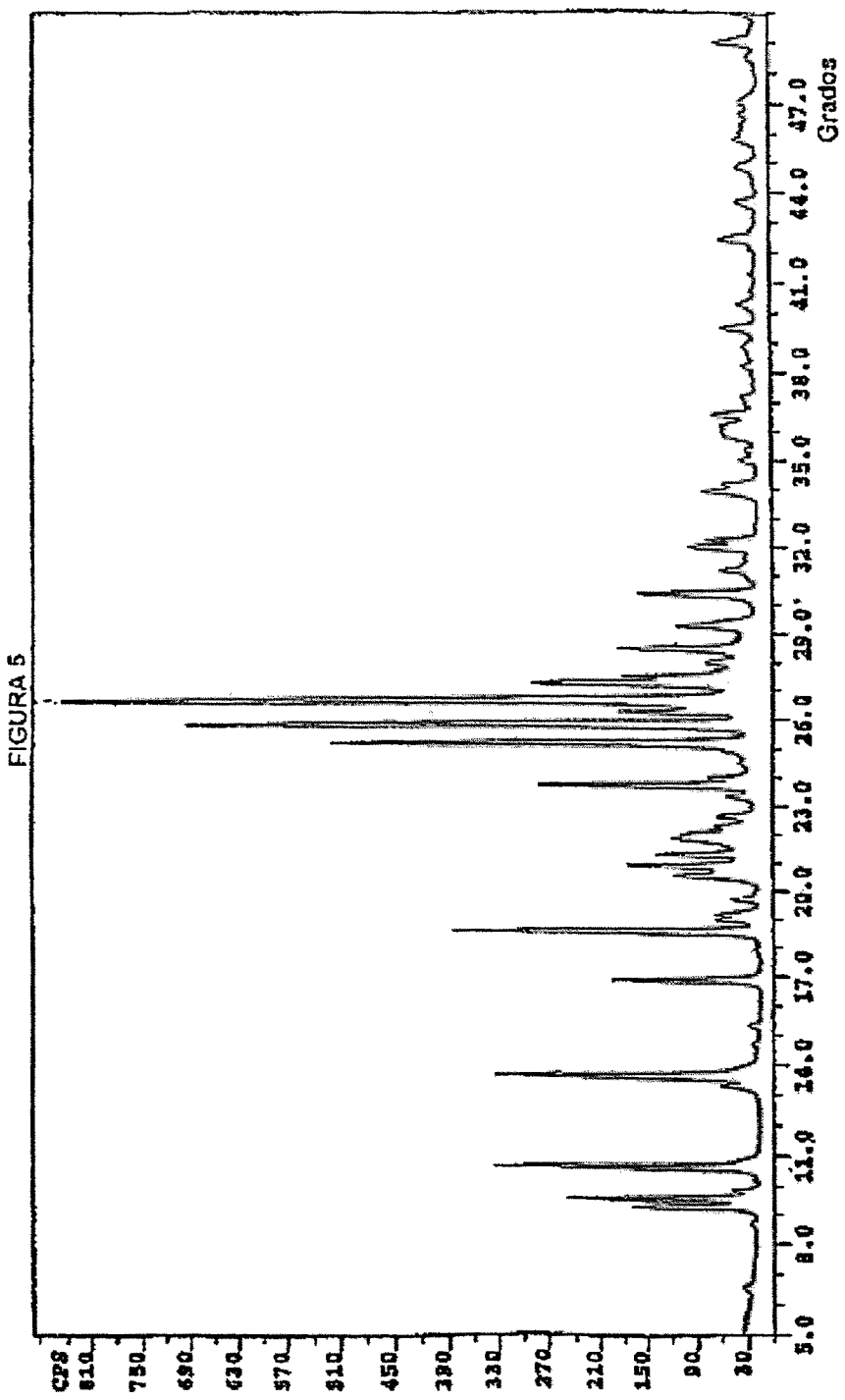

CPS
810
750
690
630
570
510
450
390
330
270
210
150
90
30
5.0
8.0
11.0
14.0
17.0
20.0
23.0
26.0
29.0
32.0
35.0
38.0
41.0
44.0
47.0
Grados

FIGURA 6

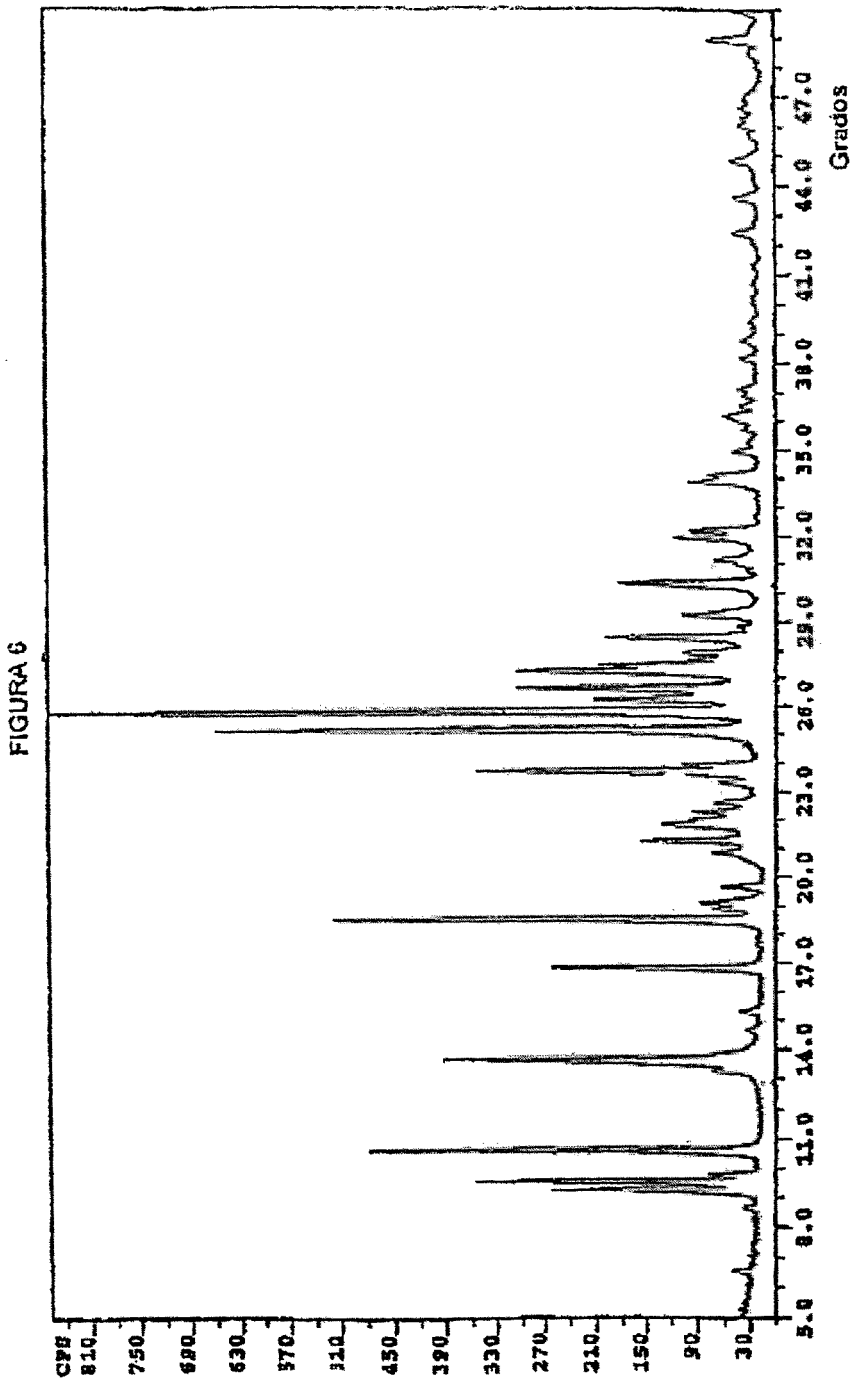
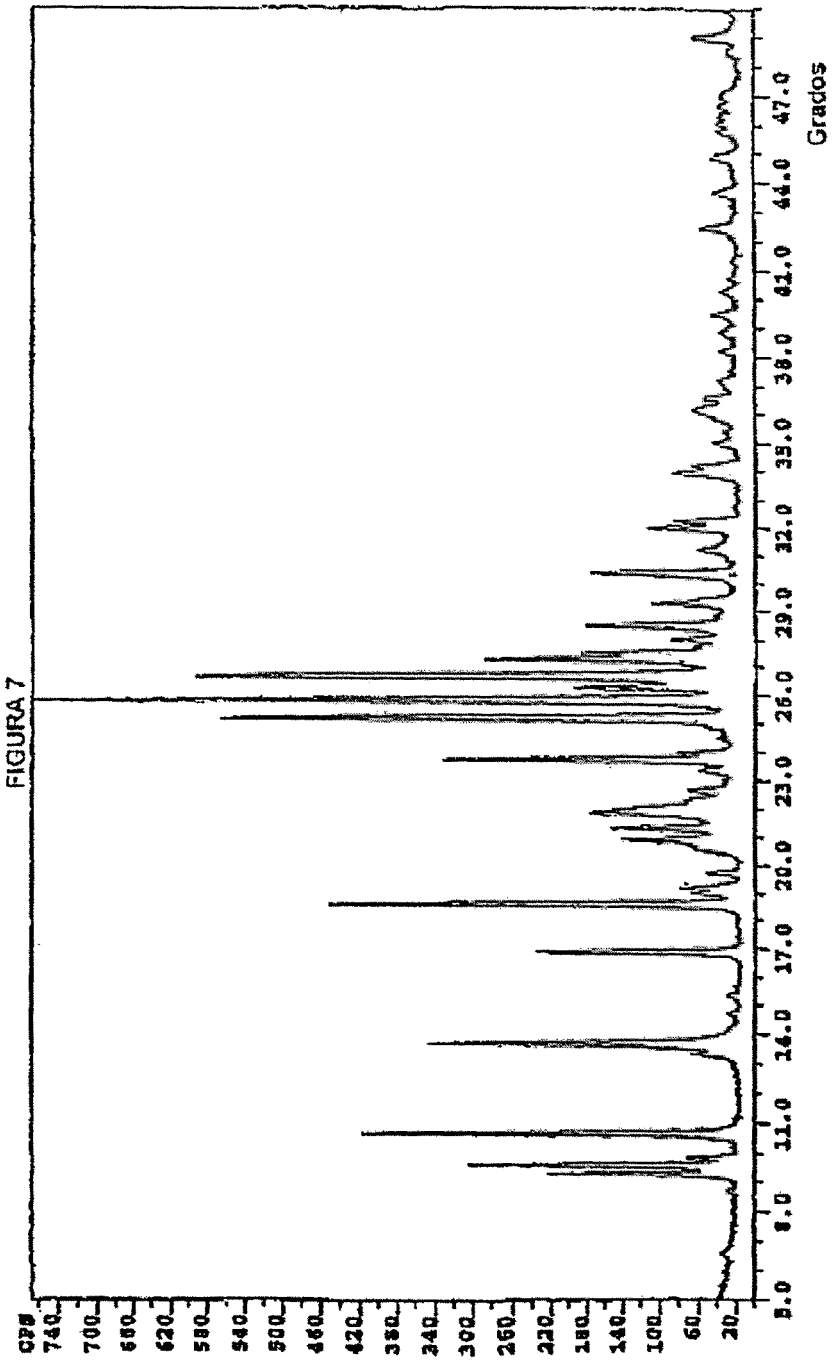

CPS
810
750
690
630
570
510
450
390
330
270
210
150
90
30
5.0
8.0
11.0
14.0
17.0
20.0
23.0
26.0
29.0
32.0
35.0
38.0
41.0
44.0
47.0
Grados

FIGURA 7


CPS
740
700
660
620
580
540
500
460
420
380
340
300
260
220
180
140
100
60
20
5.0
8.0
11.0
14.0
17.0
20.0
23.0
26.0
29.0
32.0
35.0
38.0
41.0
44.0
47.0
Grados