



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 284 379**

② Número de solicitud: 200600584

⑤ Int. Cl.:
C01B 39/48 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
C10G 11/05 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **28.02.2006**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2007**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.11.2007

① Solicitante/s: **Universidad Politécnica de Valencia
CTT-Edif. I1 y I2, Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
(CSIC)**

② Inventor/es: **Moliner Marín, Manuel;
Díaz Cabañas, María José;
Cantín Sanz, Ángel y
Corma Camós, Avelino**

④ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Un material cristalino microporoso, zeolita ITQ-37, procedimiento de preparación y uso.**

⑥ Resumen:

Un material cristalino microporoso, zeolita ITQ-37, procedimiento de preparación y uso.

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso caracterizado por tener la siguiente composición química en forma calcinada



en la que (n + m) es al menos 5, X es uno o más elementos trivalentes, Y corresponde a uno o varios elementos tetravalentes distintos de Ge, "x" puede tomar cualquier valor, incluido el cero, y la relación Y/Ge es mayor de 0.1, y tiene un patrón de difracción de rayos X característico, a su procedimiento de preparación y a su uso en la conversión de alimentaciones de compuestos orgánicos.

ES 2 284 379 A1

DESCRIPCIÓN

Un material cristalino microporoso, zeolita ITQ-37, procedimiento de preparación y uso.

5 Campo de la técnica

La presente solicitud se refiere a un nuevo material cristalino microporoso, ITQ-37, a su procedimiento de preparación y a su uso en la conversión catalítica de compuestos orgánicos.

10 Antecedentes

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que han encontrado importantes aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Muchos de estos materiales zeolíticos tienen estructuras bien definidas que forman canales y cavidades en su interior de tamaño y forma uniforme que permiten la adsorción de determinadas moléculas, mientras que impiden el paso al interior del cristal de otras moléculas de tamaño demasiado grande para difundir a través de los poros. Esta característica confiere a estos materiales propiedades de tamiz molecular. Estos tamices moleculares pueden incluir en la red Si y otros elementos del grupo IIIA del sistema periódico, todos ellos tetraédricamente coordinados, estando los tetraedros unidos por sus vértices a través de oxígenos formando una red tridimensional. La carga negativa generada por los elementos del grupo IIIA en posiciones de red está compensada por la presencia en el cristal de cationes, como por ejemplo alcalinos o alcalinotérreos. Un tipo de catión puede ser intercambiado total o parcialmente por otro tipo de cationes mediante técnicas de intercambio iónico, pudiendo variar así las propiedades de un silicato dado seleccionando los cationes deseados.

Muchas zeolitas han sido sintetizadas en presencia de una molécula orgánica que actúa como agente director de estructura. Las moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de estructura (ADE) contienen generalmente nitrógeno en su composición, y pueden dar lugar a cationes orgánicos estables en el medio de reacción.

La movilización de la sílice se puede llevar a cabo en presencia de grupos OH^- y medio básico, que puede introducirse como hidróxido del mismo ADE, como por ejemplo hidróxido de tetrapropilamonio en el caso de la zeolita ZSM-5. También los iones fluoruro pueden actuar como agentes movilizantes de la sílice en síntesis de zeolitas, como se describe, por ejemplo, en la patente EP-A-0337479 el uso de HF en H_2O a bajo pH como agente movilizante de la sílice para la síntesis de ZSM-5.

35 Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo material cristalino microporoso ITQ-37 que tiene una composición química en forma calcinada representada por la fórmula:



en la que $(n + m)$ es al menos 5, X es uno o más elementos trivalentes, Y corresponde a uno o varios elementos tetravalentes distintos de Ge, y la relación Y/Ge es mayor de 0.1, "x" puede tomar cualquier valor, incluido el cero, y tiene un patrón de difracción de rayos X cuyas líneas principales para su forma sintetizada sin calcinar son

$(d \pm 0.2)$ (Å)	Intensidad Relativa
18,787	mf
15,339	d
11,882	md
8,856	md
8,402	md
8,011	md
7,670	md
5,210	md
3,757	md
3,720	md
3,321	md

ES 2 284 379 A1

2,970	md
2,670	md

5

en las que (mf) significa intensidad relativa 80-100, “d” significa intensidad relativa 20-40 y “md” significa intensidad relativa 0-20, calculada como el porcentaje respecto del pico más intenso.

10

Este nuevo material, denominado ITQ-37, tanto en su forma calcinada como sintetizada sin calcinar tiene un patrón de difracción de rayos X que es diferente al de otros materiales zeolíticos conocidos y cuyas líneas de difracción más importantes vienen dadas en la tabla 1 para la forma calcinada.

15

TABLA 1

$(d \pm 0.2) (\text{Å})$	Intensidad Relativa
18,852	mf
15,393	d
11,923	md
10,884	md
8,887	md
8,431	md
8,039	md
7,696	md
7,394	md
7,125	md
6,665	md
6,284	md
6,116	md
5,229	md
5,131	md
4,713	md
4,383	md

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 284 379 A1

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

4,164	md
4,114	md
4,019	md
3,848	md
3,770	md
3,733	md
3,662	md
3,628	md
3,471	md
3,333	md

Los espaciados interplanares, d , se calcularon en Angstroms, y la intensidad relativa de las líneas se calcula como el porcentaje respecto del pico más intenso, y se considera muy fuerte (mf)= 80-100, fuerte (f)=60-80, media (m)= 40-60, débil (d)=20-40, y muy débil (md)= 0-20.

Realizaciones preferentes de ITQ-37 tienen en su forma sin calcinar las líneas de difracción mostradas en la tabla

2.

TABLA 2

$(d \pm 0.2) (\text{Å})$	Intensidad Relativa
18,787	mf
15,339	d
11,882	md
10,846	md
8,856	md
8,402	md
8,011	md
7,670	md
7,101	md
6,262	md

ES 2 284 379 A1

5	6,095	md
	5,210	md
	5,113	md
	4,697	md
10	4,368	md
	4,149	md
	4,100	md
15	4,005	md
	3,961	md
20	3,835	md
	3,757	md
	3,720	md
25	3,649	md
	3,615	md
30	3,489	md
	3,459	md
	3,321	md
35	3,110	md
	3,088	md
40	2,970	md
	2,882	md
45	2,865	md
	2,801	md
	2,712	md
50	2,684	md
	2,670	md
55	2,593	md
	2,488	md
60	2,456	md

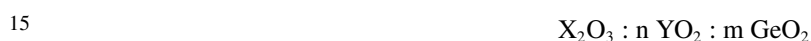
Estos difractogramas se obtuvieron con un difractómetro Philips X'Pert equipado con un monocromador de grafito y una rendija de divergencia fija utilizando la radiación K_{α} del cobre. Los datos de difracción se registraron mediante un paso de 20 de 0.01° en el que θ es el ángulo de Bragg y un tiempo de cuenta de 10 segundos por paso. Los espaciados interplanares, d , se calcularon en Amgstrons, y la intensidad relativa de las líneas se calcula como el porcentaje respecto del pico más intenso, y se considera muy fuerte (mf)= 80-100, fuerte (f)=60-80, media (m)= 40-60, débil (d)=20-40, y muy débil (md)= 0-20.

ES 2 284 379 A1

5 Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción listados para esta muestra como líneas sencillas o únicas, pueden estar formados por múltiples solapamientos o superposición de reflexiones que, en ciertas condiciones, tales como diferencias en cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Generalmente, los cambios cristalográficos pueden incluir pequeñas variaciones en los parámetros de la celda unidad y/o cambios en la simetría del cristal, sin que se produzca un cambio en la estructura. Estas modificaciones, que incluyen también cambios en intensidades relativas, pueden deberse también a diferencias en el tipo y cantidad de cationes de compensación, composición de red, tamaño de cristal y forma de los mismos, orientación preferente o al tipo de tratamientos térmicos o hidrotérmicos sufridos.

10 En la fórmula general mostrada anteriormente, "m" puede tener el valor cero.

El material cristalino tiene preferentemente una composición en su forma calcinada anhidra, representada por:



20 en la que (n + m) es al menos 5, y el valor n/m es al menos 0.1, X es uno o más elementos trivalentes seleccionados del grupo del Al, B, In, Ga, Fe, Cr y combinaciones de los mismos.

También de forma preferente, el material cristalino en su forma calcinada anhidra representada por la fórmula anterior en la que (n + m) es al menos 5, y el valor n/m es al menos 0.1, Y es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre Si, Sn, Ti, V y combinaciones de los mismos.

25 De manera más preferente todavía, el material cristalino en su forma calcinada anhidra representada por la fórmula anterior en la que (n + m) es al menos 5, y el valor n/m es al menos 0.1, X es uno o más elementos trivalentes seleccionados del grupo del Al, B, In, Ga, Fe, Cr y combinaciones de los mismos e Y es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre Si, Sn, Ti, V y combinaciones de los mismos.

30 Una realización especialmente preferida es la que el material cristalino tiene la fórmula anteriormente indicada en forma calcinada, en la que X está seleccionado entre B, Al y una mezcla de ambos; e Y es Si.

De los valores dados se deduce claramente que el material cristalino ITQ-37 se puede sintetizar en ausencia de elementos trivalentes añadidos.

35 El componente orgánico del material tal como se ha sintetizado, se puede eliminar, por ejemplo por extracción o por tratamiento térmico calentando a temperatura por encima de 250°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.

40 Los cationes de compensación en el material en su forma sin calcinar, o después de un tratamiento térmico, pueden intercambiarse, en el caso de estar presentes, por otros cationes tales como iones metálicos, H⁺ y precursores de H⁺ como por ejemplo NH₄⁺. Entre los cationes que pueden introducirse por intercambio iónico se prefieren aquellos que pueden tener un papel positivo en la actividad del material como catalizador, y más específicamente se prefieren cationes tales como H⁺, cationes de tierras raras, y metales del grupo VIII, así como del grupo IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB de la tabla periódica de los elementos.

45 El material cristalino de la presente invención puede también combinarse íntimamente con uno o más componentes hidrogenantes-deshidrogenantes como platino, paladio, níquel, renio, cobalto, tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, manganeso, hierro y combinaciones de los mismos. La introducción de estos elementos se puede llevar a cabo en la etapa de cristalización, por intercambio (si ha lugar), y/o por impregnación o por mezcla física. Estos elementos pueden ser introducidos en su forma catiónica y/o a partir de sales u otros compuestos que por descomposición generen el componente metálico u óxido en su forma catalítica adecuada.

50 La presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación del material cristalino definido anteriormente, que comprende al menos:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H₂O, una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y y un compuesto orgánico como agente director de estructura (R),

60 - mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperar el material cristalino.

65

ES 2 284 379 A1

Según una realización preferente, el procedimiento para la preparación del material cristalino definido anteriormente, comprende al menos:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos:

- H₂O,

- un óxido de uno o más elementos tetravalentes Y,

- y un compuesto orgánico como agente director de estructura (R), con unas relaciones molares referidas a los óxidos:

H ₂ O/(YO ₂)	1-50
R/(YO ₂)	0.1-3.0

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperación del material cristalino.

En esta realización y de manera especialmente preferida las relaciones molares referidas a los óxidos son:

H ₂ O/(YO ₂)	1-20
R/(YO ₂)	0.1-1.0

Una realización adicional preferente del procedimiento comprende:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H₂O, una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y, una fuente de iones fluoruro y un compuesto orgánico como agente director de estructura (R)

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperar el material cristalino.

Según una realización preferente, el procedimiento para la preparación del material cristalino definido anteriormente, comprende al menos:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos:

- H₂O,

- un óxido de uno o más elementos tetravalentes Y,

- una fuente de iones fluoruro,

- y un compuesto orgánico como agente director de estructura (R), con unas relaciones molares referidas a los óxidos:

H ₂ O/(YO ₂)	1-50
R/(YO ₂)	0.1-3.0
F ⁻ /(YO ₂)	0.1-3.0

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperación del material cristalino.

ES 2 284 379 A1

En esta realización y de manera especialmente preferida las relaciones molares referidas a los óxidos son:

5	$H_2O/(YO_2)$	1-20
	$R/(YO_2)$	0.1-1.0
	$F^-/(YO_2)$	0.1-1.0

Otra realización adicional preferente del procedimiento comprende:

- 10
- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H_2O , una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y, una fuente de Ge, una fuente de iones fluoruro y un compuesto orgánico como agente director de estructura (R),
 - mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y
 - recuperar el material cristalino.
- 15

20 Según una realización preferente, el procedimiento para la preparación del material cristalino definido anteriormente, comprende al menos:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos:
 - 25 - H_2O ,
 - un óxido de uno o más elementos tetravalentes Y,
 - óxido de Ge,
 - 30 - una fuente de iones fluoruro
 - y un compuesto orgánico como agente director de estructura (R), con unas relaciones molares referidas a los óxidos:
- 35

	$H_2O/(YO_2 + GeO_2)$	1-50
	$R/(YO_2 + GeO_2)$	0.1-3.0
	$F^-/(YO_2 + GeO_2)$	0.1-3.0
40	YO_2/GeO_2	mayor de 0.1

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y
- 45 - recuperación del material cristalino.

En esta realización y de manera especialmente preferida las relaciones molares referidas a los óxidos son:

50	$H_2O/(YO_2 + GeO_2)$	1-20
	$R/(YO_2 + GeO_2)$	0.1-1.0
	$F^-/(YO_2 + GeO_2)$	0.1-1.0
55	YO_2/GeO_2	mayor de 0.1.

Otra realización adicional preferente del procedimiento comprende al menos:

- 60 - preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H_2O , una fuente de uno o más elementos trivalentes X; una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y y un compuesto orgánico como agente director de estructura (R),
- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y
- 65 - recuperación del material cristalino.

ES 2 284 379 A1

Otra realización adicional preferente del procedimiento comprende al menos:

- 5 - preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H₂O, un óxido de uno o más elementos trivalentes X; un óxido de uno o más elementos tetravalentes Y, una fuente de iones fluoruro y un compuesto orgánico como agente director de estructura (R), con unas relaciones molares referidas a los óxidos:

	YO ₂ /X ₂ O ₃	al menos de 5
	H ₂ O/YO ₂	entre 1 y 50
10	R/YO ₂	entre 0.1 y 3.0
	F ⁻ /(YO ₂)	entre 0.1 y 3.0

- 15 - mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperación del material cristalino.

20 Según la realización anterior, las relaciones molares referidas a los óxidos preferidas son:

	YO ₂ /X ₂ O ₃	mayor de 7
	H ₂ O/YO ₂	entre 1 y 20
25	R/YO ₂	entre 0.1 y 1.0
	F ⁻ /(YO ₂)	entre 0.1 y 1.0

Otra realización adicional preferente del procedimiento comprende:

- 30 - preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H₂O, una fuente de uno o más elementos trivalentes X; una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y, óxido de Ge, una fuente de iones fluoruro y un compuesto orgánico como agente director de estructura (R),

- 35 - mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperación del material cristalino.

40 Una realización adicional preferente del procedimiento comprende:

- 45 - preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H₂O, un óxido de uno o más elementos trivalentes X; un óxido de uno o más elementos tetravalentes Y, óxido de Ge, una fuente de iones fluoruro y un compuesto orgánico como agente director de estructura (R), con unas relaciones molares referidas a los óxidos:

	(YO ₂ + GeO ₂)/X ₂ O ₃	al menos 5
	H ₂ O/(YO ₂ + GeO ₂)	entre 1 y 50
50	R/(YO ₂ + GeO ₂)	entre 0.1 y 3.0
	F ⁻ (YO ₂ + GeO ₂)	entre 0.1 y 3.0
	YO ₂ /GeO ₂	mayor de 0.1,

- 55 - mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperación del material cristalino.

60 Según esta realización, preferentemente las relaciones molares referidas a los óxidos son:

	(YO ₂ + GeO ₂)/X ₂ O ₃	mayor de 7
	H ₂ O/(YO ₂ + GeO ₂)	entre 1 y 20
65	R/(YO ₂ + GeO ₂)	entre 0.1 y 1.0
	F ⁻ (YO ₂ + GeO ₂)	entre 0.1 y 1.0
	YO ₂ /GeO ₂	mayor de 0.1

ES 2 284 379 A1

En cualquier realización del procedimiento de la presente invención se pueden añadir a la mezcla de síntesis cristales de zeolita ITQ-37 (hasta un 25% en peso) que actúan como siembra.

5 En cualquier realización del procedimiento de la presente invención el compuesto orgánico usado como agente director de estructura está preferentemente seleccionado entre una amina y una sal de tetraalquilamonio, preferentemente el hidróxido.

10 El procedimiento de la presente invención, cuando se pretende obtener el material cristalino calcinado, comprende una etapa de eliminación de la materia orgánica ocluida en el interior del material, la cual se puede realizar mediante extracción y/o tratamiento térmico a temperaturas superiores a 250°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.

Según una realización adicional preferida del procedimiento de la presente invención, éste comprende;

15 - preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H₂O, un óxido de uno o más elementos trivalentes X seleccionados entre Al, B y mezcla de ambos, un óxido de Si, óxido de Ge, una fuente de iones fluoruro y una sal de 4,8-(2-metil)-etenobenzol[1,2-c:4,5-c']dipirrolio-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro como R, con unas relaciones molares referidas a los óxidos:

20	(SiO ₂ + GeO ₂)/X ₂ O ₃	al menos de 5
	H ₂ O/(SiO ₂ + GeO ₂)	entre 1 y 50
	R/(SiO ₂ + GeO ₂)	entre 0.1 y 3.0
	F ⁻ /(SiO ₂ + GeO ₂)	entre 0.1 y 3.0
25	SiO ₂ /GeO ₂	mayor de 0.1,

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

30 - recuperación del material cristalino.

35 La cristalización de ITQ-37 se puede llevar a cabo en estático o en agitación, en autoclaves a temperatura comprendida entre 60 y 200°C, a tiempos suficientes para conseguir la cristalización, por ejemplo entre 2 horas y 60 días.

40 Al finalizar la etapa de cristalización, se separan los cristales de ITQ-37 de las aguas madres, y se recuperan. Debe tenerse en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de distintas fuentes, y dependiendo de estos pueden variar tiempos y condiciones de cristalización. Con el fin de facilitar la síntesis, se pueden añadir cristales de ITQ-37 como semillas, en cantidades de hasta 25% en peso respecto del total de óxidos, a la mezcla de síntesis. Estas pueden ser adicionadas previamente o durante la cristalización de ITQ-37.

45 El material producido mediante esta invención puede ser peletizado de acuerdo con técnicas conocidas. Además puede ser utilizado en diferentes procesos.

Preferentemente dicho proceso está seleccionado entre craqueo catalítico de hidrocarburos e hidrocraqueo catalítico de hidrocarburos.

50 También de manera preferente, dicho proceso está seleccionado entre procesos de alquilación tal como alquilación de aromáticos con olefinas, procesos de esterificación y acilación. El material producido mediante esta invención puede estar en su forma ácida, intercambiado con cationes adecuados y/o una combinación de ambas. De manera preferente el material está presente como componente de otros catalizadores.

55 La presente invención se refiere además a un método para convertir alimentaciones formadas por compuestos orgánicos, caracterizado porque comprende poner en contacto dicha alimentación con una forma activa del material cristalino poroso de la invención.

60 Preferentemente dicho método está seleccionado entre craqueo catalítico de hidrocarburos e hidrocraqueo catalítico de hidrocarburos.

También de manera preferente, dicho método está seleccionado entre procesos de alquilación tal como alquilación de aromáticos con olefinas, procesos de esterificación y acilación.

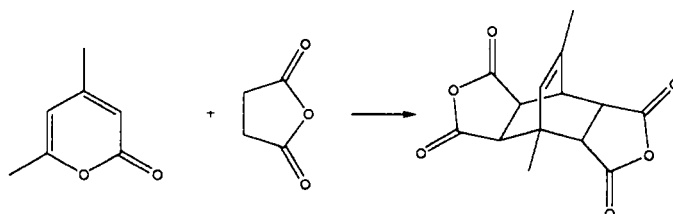
65 De manera preferente, dicho método comprende la peletización del material en una forma seleccionada entre su forma ácida, intercambiado con cationes y una combinación de ambas. De manera más preferente aún dicho material está presente como componente de otros catalizadores.

Ejemplos

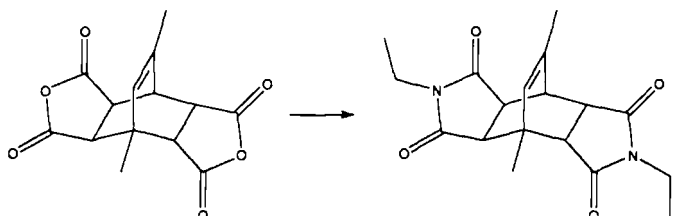
Ejemplo 1

- 5 *Síntesis del agente director de estructura: hidróxido de 4,8-(2-metil)-etenobenz[1,2-c:4,5-c']dipirrolio-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro*

10 5.05 g (40.7 mmol) de 4,6-dimetil-2-pirona y 7.9 g (81.5 mmol) de anhídrido maleico se calientan a reflujo de tolueno (100 mL) durante cuatro días. El precipitado obtenido se filtra a vacío y se lava con hexano, obteniendo de forma cuantitativa (11.1 g) del dianhídrido deseado.

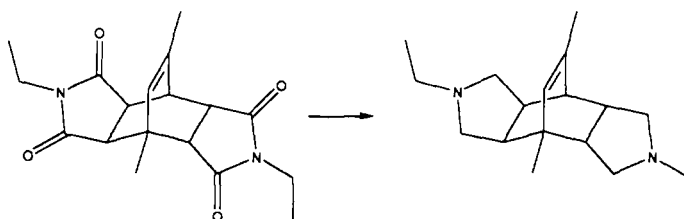


20 11.1 g (40.2 mmol) del dianhídrido se calientan a 75°C durante 5 días, en presencia de 250 mL de una disolución de etilamina en agua (70%). Transcurrido este periodo se concentra parcialmente a vacío apareciendo un precipitado que se filtra y seca a vacío obteniendo 12.0 g de la diimida esperada (90.5%).

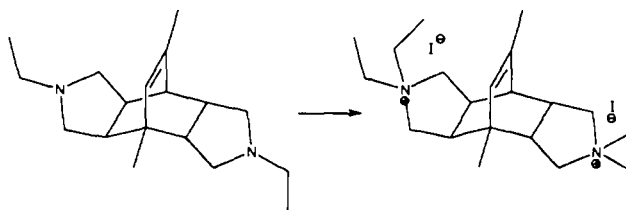


35 3.8 g de LiAlH₄ (100.0 mmol) se purgan con N₂ y se suspenden en 100 mL de THF anhidro. La mezcla se introduce en un baño de hielo y sobre ella se adicionan lentamente 6.7 g (20.1 mmol) de la diimida obtenida en el paso anterior. Terminada la adición se calienta a reflujo durante 6 horas, quedando seguidamente con agitación continua a temperatura ambiente durante toda la noche.

40 Transcurrido este periodo se introduce la mezcla en un baño de hielo y se adicionan 4 mL de H₂O, 3 mL de NaOH (15%) y 3 mL de H₂O, manteniendo en agitación a temperatura ambiente 1 h. El crudo se filtra y el filtrado se concentra hasta casi sequedad. Se vierte sobre H₂O extrayéndose con CH₂Cl₂, se seca sobre Na₂SO₄ y se concentra obteniendo 4.8 g de la diamina (87%).



55 4.8 g (17.5 mmol) de la diamina se disuelven en 25 mL de EtOH, añadiendo sobre la disolución 4.2 mL de CH₃CH₂I (52 mmol) gota a gota. La mezcla se calienta a reflujo durante cuatro días. El precipitado resultante se filtra a vacío obteniendo 9.9 g de ioduro de 4,8-(2-metil)-etenobenz[1,2-c:4,5-c']dipirrolio-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro con dos moléculas de H₂O de cristalización (91% de rendimiento).



El ioduro se intercambia por hidróxido utilizando resina de intercambio iónico.

ES 2 284 379 A1

Ejemplo 2

Síntesis de ITQ-37

5 Se disuelven 0.131 g de GeO_2 en 1.124 g de una disolución de hidróxido de 4,8-(2-metil)-etenobenz[1,2-c:4,5-c'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro (20.3% peso). Se añade 0.195 g de Ludox AS-40 en la disolución anterior, y cuando el gel está completamente homogéneo, se adiciona 0.466 g de una disolución de fluoruro amónico (10% peso), dejando la mezcla evaporar en agitación hasta alcanzar la composición final:

10 $0.51 \text{ SiO}_2 : 0.49 \text{ GeO}_2 : 0.24 \text{ R(OH)}_2 : 0.49 \text{ NH}_4\text{F} : 5.00 \text{ H}_2\text{O}$

donde R es 4,8-(2-metil)-etenobenz[1,2-c:4,5-e'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro.

15 El gel se calienta durante 20 horas en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en estático. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-37.

20 El material se calcina a 540°C durante 3 horas en flujo de aire para eliminar la materia orgánica. El patrón de difracción de rayos X de polvo del sólido obtenido coincide con los valores de la tabla 1.

Ejemplo 3

25 Se disuelven 0.115 g de GeO_2 en 1.240 g de una disolución de hidróxido de 4,8-(2-metil)-etenobenz[1,2-c:4,5-c'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro (16.2% peso). Se añade 0.173 g de Ludox AS-40 en la disolución anterior, y cuando el gel está completamente homogéneo, se adiciona 0.402 g de una disolución de fluoruro amónico (10% peso), dejando la mezcla evaporar en agitación hasta alcanzar la composición final:

30 $0.51 \text{ SiO}_2 : 0.49 \text{ GeO}_2 : 0.24 \text{ R(OH)}_2 : 0.48 \text{ NH}_4\text{F} : 3.10 \text{ H}_2\text{O}$

donde R es 4,8-(2-metil)-etenobenz[1,2-c:4,5-e'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro.

35 El gel se calienta durante 20 horas en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en estático. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-37.

Ejemplo 4

40 Se disuelven 0.131 g de GeO_2 en 1.061 g de una disolución de hidróxido de 4,8-(2-metil)-etenobenz[1,2-c:4,5-c'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro (21.7% peso). Se añaden 0.068 g de una disolución de H_3BO_3 (5% peso) y 0.186 g de Ludox AS-40 en la disolución anterior, y cuando el gel está completamente homogéneo, se adiciona 0.456 g de una disolución de fluoruro amónico (10% peso), dejando la mezcla evaporar en agitación hasta alcanzar la composición final:

45 $0.51 \text{ SiO}_2 : 0.49 \text{ GeO}_2 : 0.01 \text{ B}_2\text{O}_3 : 0.24 \text{ R(OH)}_2 : 0.48 \text{ NH}_4\text{F} : 5 \text{ H}_2\text{O}$

50 donde R es 4,8-(2-metil)-etenobenz[1,2-c:4,5-c'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro.

El gel se calienta durante 6 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en estático. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-37.

Ejemplo 5

55 Se disuelven 0.174 g de GeO_2 en 1.119 g de una disolución de hidróxido de 4,8-(2-metil)-etenobenz[1,2-c:4,5-c'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro (20.3% peso). Se añade 0.132 g de Ludox AS-40 en la disolución anterior, y cuando el gel está completamente homogéneo, se adiciona 0.461 g de una disolución de fluoruro amónico (10% peso), dejando la mezcla evaporar en agitación hasta alcanzar la composición final:

$0.35 \text{ SiO}_2 : 0.65 \text{ GeO}_2 : 0.24 \text{ R(OH)}_2 : 0.48 \text{ NH}_4\text{F} : 3 \text{ H}_2\text{O}$

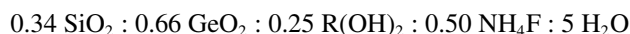
65 donde R es 4,8-(2-metil)-etenobenz[1,2-c:4,5-c'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro.

ES 2 284 379 A1

El gel se calienta durante 20 horas en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en estático. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-37.

Ejemplo 6

Se disuelven 0.077 g de GeO₂ en 1.053 g de disolución de hidróxido de 4,8-(2-metil)-etenobenzó[1,2-c:4,5-c'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro (19% peso). Se añade 0.219 g de Ludox AS-40 y, finalmente, 0.409 g de disolución de fluoruro amónico (10% peso) y la mezcla se mantiene en agitación dejando evaporar hasta que la mezcla de reacción alcanza una composición final:

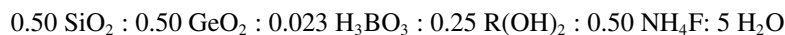


donde R es 4,8-(2-metil)-etenobenzó[1,2-c:4,5-c'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro.

El gel se calienta a 175°C en estático durante 2 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-37.

Ejemplo 7

Se disuelven 0.131 g de GeO₂ en 1.046 g de una disolución de hidróxido de 4,8-(2-metil)-etenobenzó[1,2-c:4,5-c'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro (21.7% peso). Se añade 0.071 g de una disolución de H₃BO₃ (5% peso) y 0.192 g de Ludox AS-40 en la disolución anterior, y cuando el gel está completamente homogéneo, se adiciona 0.474 g de una disolución de fluoruro amónico (10% peso), dejando la mezcla evaporar en agitación hasta alcanzar la composición final:

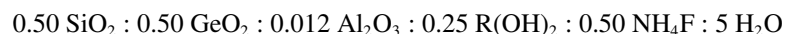


donde R es 4,8-(2-metil)-etenobenzó[1,2-c:4,5-c'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro.

El gel se calienta durante 14 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en estático. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-37.

Ejemplo 8

Se disuelven 0.131 g de GeO₂ en 1.061 g de una disolución de hidróxido de 4,8-(2-metil)-etenobenzó[1,2-c:4,5-c'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro (21.7% peso). Se añade 0.003 g de Al₂O₃ y 0.185 g de Ludox AS-40 en la disolución anterior, y cuando el gel está completamente homogéneo, se adiciona 0.468 g de una disolución de fluoruro amónico (10% peso), dejando evaporar la mezcla en agitación hasta alcanzar la composición final:



donde R es 4,8-(2-metil)-etenobenzó[1,2-c:4,5-c'] dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro.

El gel se calienta durante 20 horas en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en estático. El sólido obtenido es ITQ-37.

ES 2 284 379 A1

REIVINDICACIONES

5 1. Un material cristalino poroso **caracterizado** porque tiene una composición química en forma calcinada representada por la fórmula:



10 donde

- (n + m) es al menos 5,

- X es un elemento trivalente,

15 - Y corresponde a uno o varios elementos tetravalentes distintos de Ge,

- x tiene un valor cualquiera, incluido el valor cero, y

20 - la relación Y/Ge es mayor de 0.1, y tiene un patrón de difracción de rayos X cuyas líneas principales para su forma sintetizada sin calcinar son:

25

(d ± 0.2) (Å)	Intensidad Relativa
18,787	mf
15,339	d
11,882	md
8,856	md
8,402	md
8,011	md
7,670	md
5,210	md
3,757	md
3,720	md
3,321	md
2,970	md
2,670	md

30

35

40

45

50

55

en las que "mf" significa intensidad relativa 80-100, "d" significa intensidad relativa 20-40 y "md" significa intensidad relativa 0-20, calculada como el porcentaje respecto del pico más intenso.

60

2. Un material cristalino poroso según la reivindicación 1, **caracterizado** por un patrón de difracción de rayos X cuyas líneas principales para su forma calcinada son:

65

ES 2 284 379 A1

	(d ± 0.2) (Å)	Intensidad Relativa
5	18,852	mf
	15,393	d
	11,923	md
10	8,887	md
	8,431	md
	8,039	md
15	7,696	md
	5,229	md
	3,770	md
20	3,733	md
	3,662	md
	3,628	md
	3,471	md
25	3,333	md

donde “mf”, “d” y “md” tienen el significado indicado en la reivindicación 1.

30 3. El material cristalino según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque X es uno o más elementos trivalentes seleccionados del grupo del Al, B, In, Ga, Fe, Cr y combinaciones de los mismos.

4. El material cristalino según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque Y es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre Si, Sn, Ti, V y combinaciones de los mismos.

35 5. El material cristalino según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque:

- X es uno o más elementos trivalentes seleccionados del grupo del Al, B, In, Ga, Fe, Cr y combinaciones de los mismos, e

40 - Y es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre Si, Sn, Ti, V y combinaciones de los mismos.

6. El material cristalino según la reivindicación 3, **caracterizado** porque X está seleccionado entre B, Al y una mezcla de ambos; e Y es Si.

45 7. Un catalizador **caracterizado** porque comprende el material de una de las reivindicaciones anteriores combinado con uno o más componentes hidrogenantes-deshidrogenantes.

50 8. Un catalizador según la reivindicación 5, **caracterizado** porque dichos componentes hidrogenantes-deshidrogenantes están seleccionados entre platino, paladio, níquel, renio, cobalto, tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, manganeso, hierro y combinaciones de los mismos.

9. Un procedimiento para sintetizar el material cristalino de una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque comprende al menos:

55 - preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos:

- H₂O,

60 - una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y, y

- un compuesto orgánico como agente director de estructura (R);

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

65 - recuperar el material cristalino.

ES 2 284 379 A1

10. Un procedimiento para sintetizar el material cristalino de una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque comprende al menos:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos:

- H₂O,

- una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y, y

- un compuesto orgánico como agente director de estructura (R), con unas relaciones molares referidas a los óxidos:

H ₂ O/(YO ₂)	1-50
R/(YO ₂)	0.1-3.0

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperar el material cristalino.

11. Un procedimiento para sintetizar el material cristalino según la reivindicación 10, **caracterizado** por unas relaciones molares referidas a los óxidos:

H ₂ O/(YO ₂)	1-20
R/(YO ₂)	0.1-1.0

12. Un procedimiento para sintetizar el material cristalino de una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque comprende al menos:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos:

- H₂O,

- una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y,

- una fuente de iones fluoruro, y

- un compuesto orgánico como agente director de estructura (R);

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperar el material cristalino.

13. Un procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque comprende al menos:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos:

- H₂O,

- un óxido de uno o más elementos tetravalentes Y,

- una fuente de iones fluoruro

- y un compuesto orgánico como agente director de estructura (R), con unas relaciones molares referidas a los óxidos:

H ₂ O/(YO ₂)	1-50
R/(YO ₂)	0.1-3.0
F ⁻ /(YO ₂)	0.1-3.0

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperación del material cristalino.

ES 2 284 379 A1

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** por unas relaciones molares referidas a los óxidos:

5	$H_2O/(YO_2)$	1-20
	$R/(YO_2)$	0.1-1.0
	$F^-(YO_2)$	0.1-1.0

15. Un procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque comprende al menos:

- 10 - preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H_2O ,
- una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y,
 - 15 - una fuente de Ge,
 - una fuente de iones fluoruro, y
 - un compuesto orgánico como agente director de estructura (R),
- 20 - mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y
- recuperar el material cristalino.

25 16. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque comprende al menos:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H_2O ,
- 30 - una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y,
 - una fuente de Ge,
 - una fuente de iones fluoruro, y
 - 35 - un compuesto orgánico como agente director de estructura (R), con unas relaciones molares referidas a los óxidos:

40	$H_2O/(YO_2 + GeO_2)$	1-50
	$R/(YO_2 + GeO_2)$	0.1-3.0
	$F^-(YO_2 + GeO_2)$	0.1-3.0
	YO_2/GeO_2	mayor de 0.1

- 45 - mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y
- recuperación del material cristalino.

50 17. Un procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** por unas relaciones molares referidas a los óxidos:

55	$H_2O/(YO_2 + GeO_2)$	1-20
	$R/(YO_2 + GeO_2)$	0.1-1.0
	$F^-(YO_2 + GeO_2)$	0.1-1.0
	YO_2/GeO_2	mayor de 0.1

18. Un procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque comprende al menos:

- 60 - preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H_2O ,
- una fuente de uno o más elementos trivalentes X,
 - 65 - una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y, y
 - un compuesto orgánico como agente director de estructura (R),

ES 2 284 379 A1

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperación del material cristalino.

5

19. Un procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque comprende al menos:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H₂O,

10

- una fuente de uno o más elementos trivalentes X,

- una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y,

15

- una fuente de iones fluoruro, y

- un compuesto orgánico como agente director de estructura (R),

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

20

- recuperación del material cristalino.

20. Un procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado** porque comprende:

25

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H₂O,

- una fuente de uno o más elementos trivalentes X,

- una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y,

30

- una fuente de iones fluoruro, y

- un compuesto orgánico como agente director de estructura (R), con unas relaciones molares referidas a los óxidos:

35

YO₂/X₂O₃ al menos de 5

H₂O/YO₂ entre 1 y 50

R/YO₂ entre 0.1 y 3.0

40

F⁻/YO₂) entre 0.1 y 3.0

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

45

- recuperación del material cristalino.

21. Un procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** por unas relaciones molares referidas a los óxidos:

50

YO₂/X₂O₃ mayor de 7

H₂O/YO₂ entre 2 y 20

R/YO₂ entre 0.1 y 1.0

F⁻(YO₂) entre 0.1 y 3.0

55

22. Un procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque comprende al menos:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H₂O,

60

- una fuente de uno o más elementos trivalentes X;

- una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y,

- óxido de Ge,

65

- una fuente de iones fluoruro, y

- un compuesto orgánico como agente director de estructura (R),

ES 2 284 379 A1

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperación del material cristalino.

5

23. Un procedimiento según la reivindicación 22, **caracterizado** porque comprende:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos H₂O,

10

- una fuente de uno o más elementos trivalentes X;

- una fuente de uno o más elementos tetravalentes Y,

15

- óxido de Ge,

- una fuente de iones fluoruro, y

- un compuesto orgánico como agente director de estructura (R), con unas relaciones molares referidas a los óxidos:

20

$(YO_2 + GeO_2)/X_2O_3$ al menos de 5

$H_2O/(YO_2 + GeO_2)$ entre 1 y 50

$R/(YO_2 + GeO_2)$ entre 0.1 y 3.0

25

$F^-(YO_2 + GeO_2)$ entre 0.1 y 3.0

YO_2/GeO_2 mayor de 0.1,

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

30

- recuperación del material cristalino.

24. Un procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** por unas relaciones molares referidas a los óxidos:

35

$(YO_2 + GeO_2)/X_2O_3$ mayor de 7

$H_2O/(YO_2 + GeO_2)$ entre 1 y 20

$R/(YO_2 + GeO_2)$ entre 0.1 y 1.0

40

$F^-(YO_2 + GeO_2)$ entre 0.1 y 1.0

YO_2/GeO_2 mayor de 0.1.

25. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 24, **caracterizado** porque se añaden a la mezcla de síntesis cristales de zeolita ITQ-37 que actúan como siembra.

45

26. Un procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado** porque dichos cristales de zeolita ITQ-37 que actúan como siembra se añaden en una proporción de hasta 25% en peso respecto al peso total de óxidos.

27. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 24, **caracterizado** porque el compuesto orgánico usado como agente director de estructura está seleccionado entre una amina y una sal de tetraalquilamonio.

50

28. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 24, **caracterizado** porque el compuesto orgánico usado como agente director de estructura es hidróxido de 4,8-(2-metil)-etenobenzol[1,2-c:4,5-c']dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro.

55

29. Un procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque comprende al menos:

- preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos:

60

- H₂O,

- un óxido de uno o más elementos trivalentes X seleccionados entre Al, B y mezcla de ambos,

65

- un óxido de Si,

- óxido de Ge,

ES 2 284 379 A1

- una fuente de iones fluoruro, y
- una sal de 4,8-(2-metil)-etenobenz[1,2-c:4,5-c']dipirrolio-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahydro como agente director de estructura, R, con unas relaciones molares referidas a los óxidos:

(SiO₂ + GeO₂)/X₂O₃ al menos de 5

H₂O/(SiO₂ + GeO₂) entre 1 y 50

R/(SiO₂ + GeO₂) entre 0.1 y 3.0

F⁻/(SiO₂ + GeO₂) entre 0.1 y 3.0

SiO₂/GeO₂ mayor de 0.1,

- mantener la mezcla de síntesis a una temperatura entre 60 y 200°C hasta que se formen los cristales del material cristalino poroso; y

- recuperación del material cristalino.

30. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 29, **caracterizado** porque comprende una etapa de eliminación de la materia orgánica ocluida en el interior del material.

31. Un procedimiento según la reivindicación 30 **caracterizado** porque dicha etapa de eliminación de materia orgánica se realiza mediante extracción, tratamiento térmico a temperaturas superiores a 250°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas, o una combinación de ambos.

32. Uso de una forma activa del material cristalino poroso de una de las reivindicaciones 1 a la 6, como catalizador en la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos.

33. Uso según la reivindicación 32, **caracterizado** porque dicha conversión está seleccionada entre craqueo catalítico de hidrocarburos e hidrocrqueo catalítico de hidrocarburos.

34. Uso según la reivindicación 32, **caracterizado** porque dicha conversión está seleccionada entre procesos de alquilación, esterificación y acilación.

35. Uso según la reivindicaciones 33 o 34, **caracterizado** porque el material es un componente de un catalizador.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 284 379

② Nº de solicitud: 200600584

③ Fecha de presentación de la solicitud: **28.02.2006**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2003185751 A (CHESTER et al.) 02.10.2003, todo el documento.	1-35
A	US 2005238575 A (CORMA et al.) 27.10.2005, todo el documento.	1-35

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

08.10.2007

Examinador

N. Vera Gutiérrez

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B 39/48 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

C10G 11/05 (2006.01)