



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 201 810**

⑤① Int. Cl.⁷: **C01B 39/48**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud: **99959428 .6**

⑧⑥ Fecha de presentación: **22.12.1999**

⑧⑦ Número de presentación de la solicitud: **1148027**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **24.10.2001**

⑤④ Título: **Zeolita ITQ-7.**

③⑩ Prioridad: **22.12.1998 ES 9802697**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2004

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2004

⑦③ Titular/es: **CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Politécnica de Valencia**

⑦② Inventor/es: **Villaescusa Alonso, Luis Ángel y
Cambor Fernández, Miguel Ángel**

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 201 810 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Zeolita ITQ-7.

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos de composición variable caracterizados por una red cristalina de tetraedros TO_4 (donde T representa átomos con estado de oxidación formal +3 ó +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 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:



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 naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z, y w pueden, en general, ser variados mediante tratamientos post-síntesis, la composición química de una zeolita (tal y como se sintetiza o después de su calcinación) posee un intervalo característico de cada zeolita y de su método de obtención.

Por otra parte, una zeolita se caracteriza además por su estructura 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 intervalo de composición química más su patrón de difracción de rayos X. Ambas características (estructura cristalina y composición química) determinan además las propiedades físico- químicas de cada zeolita y su aplicabilidad en diferentes procesos industriales.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica denominado ITQ-7, a un método para su obtención y a sus aplicaciones.

Dicho 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-7 puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica:



en la que x tiene un valor inferior a 0,06, 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 un estado de oxidación +3 (como por ejemplo Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con un estado de oxidación de +4 (como por ejemplo Ti, G, 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 estructura microporosa. En un modo de realización preferible de la presente invención, ITQ-7 tiene la composición, en estado cristalino anhidro:



donde X es un elemento trivalente y x posee un valor inferior a 0,06 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 incluidos en las fórmulas empíricas anteriores. En un modo de realización preferible de la presente invención, ITQ-7 presenta una concentración muy baja de este tipo de defectos (concentración de silanoles inferior al 15% con respecto al total de átomos de Si, preferiblemente inferior a 6%, medido por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si en ángulo mágico).

El patrón de difracción de rayos X de ITQ-7, tal como se sintetiza obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija se caracteriza por los siguientes valores de espaciados interplanares (d) e intensidades relativas (I/I_0):

ES 2 201 810 T3

TABLA 1

	d(Å)	I/I _o (%)
5	6,9	35
	7,08	40
	7,78	25
10	9,78	45
	9,89	60
	12,07	15
	12,66	20
15	13,78	<5
	14,27	5
	15,51	10
	15,73	5
	17,01	35
20	17,18	10
	18,77	10
	18,97	20
	19,60	35
25	19,79	40
	20,83	10
	21,22	20
	21,90	70
30	22,33	100
	22,40	40
	22,52	10
	23,04	5
35	23,39	25
	24,21	20
	25,05	10
	25,39	10
40	25,76	10
	26,04	5
	26,33	<5
	27,37	5
45	27,79	10
	28,40	15
	28,49	10
	28,79	5
	29,02	10
50	29,56	20
	29,83	15
	30,09	5
	30,41	<5
55	30,80	5
	31,25	10
	31,69	<5
	32,10	<5
60	32,47	<5
	32,86	10
	33,02	20
65	34,30	<5

ES 2 201 810 T3

TABLA 1 (continuación)

d(Å)	I/I _o (%)
35,16	5
35,70	15
36,16	10
36,40	<5
37,06	<5
37,90	<5
38,44	<5
39,09	<5
39,77	<5

Las posiciones, anchuras 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 a materiales cuya red está compuesta exclusivamente por óxido de silicio, SiO₂ y sintetizado usando un catión de amonio cuaternario como agente director de estructura) y también pueden estar afectados por alteraciones estructurales tales como intercrecimientos, maclas y defectos de apilamiento. Las intensidades relativas pueden estar también afectadas por fenómenos de orientación preferente de los cristales, producidos durante 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-7 calcinada de composición SiO₂.

TABLA 2

d(Å)	I/I _o (%)
6,9	55
7,05	100
7,76	45
9,76	80
9,86	40
12,59	<5
13,78	10
14,05	5
14,22	<5
15,43	10
15,66	10
15,82	<5
16,95	5
17,13	5
18,70	<5
18,90	10
19,54	15
19,73	15
20,76	<5
21,13	10
21,88	40
22,25	60
22,32	20
22,40	5
22,98	<5
23,32	10

ES 2 201 810 T3

TABLA 2 (continuación)

d(Å)	I/I _o (%)
24,14	10
24,96	5
25,30	5
25,68	5
25,98	5
26,25	5
27,26	<5
27,72	10
28,31	10
28,40	5
28,49	<5
28,94	5
29,49	10
29,75	5
30,00	5
30,35	<5
30,67	<5
31,14	10
31,60	<5
31,92	<5
32,40	<5
32,90	5
34,26	<5
35,04	<5
35,64	5
36,01	<5
36,27	<5
36,95	<5
37,82	<5
38,33	<5
38,97	<5
39,65	<5

Por otra parte, tanto las intensidades relativas de los picos como sus anchuras pueden estar afectados, además de por fenómenos de orientación preferente y diferencias de tamaño de cristal, por alteraciones estructurales como maclas, intercrecimientos y defectos de apilamiento. Estas diferencias se ilustran en la figura 1, en la que se muestran los patrones de difracción correspondientes a muestras de ITQ-7 calcinadas de composición SiO₂ preparadas en distintas condiciones.

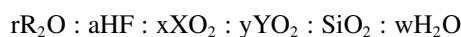
Desde el punto de vista de su composición química, ITQ-7 se caracteriza por poseer una relación (Si+Y)/X superior a 8, en la que el elemento X puede estar constituido exclusivamente por Al, y por su baja concentración de defectos de conectividad (<15%, preferiblemente <6%). Además, ITQ-7 puede ser sintetizada sin Al, u otro elemento con estado de orientación +3, en cuyo caso ITQ-7 es una nueva forma polimorfa de la sílice de naturaleza microporosa.

La presente invención se refiere asimismo al método de preparación de ITQ-7. Dicho método comprende un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, preferiblemente, 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, preferiblemente hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]do-decano (I), ácido fluorhídrico y agua. Alternativamente, es posible utilizar el catión orgánico en forma de sal (por ejemplo, un haluro, preferiblemente cloruro o bromuro) y sustituir el ácido fluorhídrico por una sal de flúor, preferiblemente NH₄F. La mezcla de reacción se caracteriza por su pH relativamente bajo, pH<12, preferiblemente pH<10, pudiendo ser asimismo neutro o ligeramente ácido.



El catión I presenta dos carbonos asimétricos y puede ser utilizado como mezcla racémica o como cualquiera de sus dos enantiómeros o como mezclas de ambos enantiómeros.

Opcionalmente, es posible añadir una fuente de otro elemento tetravalente Y y/o trivalente X, preferiblemente Ti o Al. La adición de este elemento puede realizarse antes del calentamiento de la mezcla de reacción en un momento intermedio durante dicho calentamiento. En ocasiones, puede ser conveniente además introducir en algún momento de la preparación cristales de ITQ-7 (hasta un 15% en peso en relación con el total de óxidos inorgánicos, preferiblemente menos de un 10% en peso) como promotores de la cristalización (siembra). La composición de la mezcla de reacción responde a la fórmula empírica general:



donde X es uno o varios elementos trivalentes, preferiblemente Al; Y es uno o varios elementos tetravalentes; R es un catión orgánico, preferiblemente 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]dodecano; y los valores de r, a, x, y y w están en los intervalos:

$$r = 0,05 - 4,0, \text{ preferiblemente } 0,1 - 3,0$$

$$a = 0 - 4,0 \text{ preferiblemente } 0,1 - 3,0$$

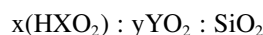
$$x = 0 - 0,12$$

$$y = 0 - 0,5$$

$$w = 0 - 100, \text{ preferiblemente } 1 - 50, \text{ más preferiblemente } 1 - 15$$

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 comprendidas entre 400 y 650°C, preferiblemente entre 450 y 600°C, produce la descomposición de los restos orgánicos ocluidos en la zeolita y su eliminación y del anión fluoruro dejando libres los canales zeolíticos.

Este método de síntesis de la zeolita ITQ-7 tiene la peculiaridad de no requerir 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 lo 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. El material una vez calcinado responde, por lo tanto, a la fórmula general:



en la que x posee un valor inferior a 0,06 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.

Ejemplos

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]dodecano.

Se introducen 94,1 g de 1,4-dibromobutano y Aldrich al 99% en un matraz de 500 ml, de fondo redondo, con una solución consistente en 380 ml de H₂O y 15 g de NaOH y se somete a reflujo la mezcla con agitación. Cuando la solución comienza el reflujo, se añaden 68,0 g de 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo (3.2.1)octano (Aldrich) gota a gota y durante un período de 2 horas. Al cabo de 3 horas a reflujo, se deja enfriar la mezcla y se añaden 150 g de una solución acuosa de NaOH al 40% en peso. Se añade cloroformo y con la ayuda de un embudo de decantación, se extrae la parte orgánica. Se repite esta operación tres veces y, finalmente, se elimina el disolvente orgánico en un rotovapor. Se

ES 2 201 810 T3

lava el sólido obtenido con éter, siendo la cantidad obtenida 116,8 g. Se puede purificar el sólido por recristalización en metanol/acetato de etilo con un rendimiento del 90%. El espectro de resonancia magnética nuclear en D₂O indica que es el producto de ciclación de sustitución nucleófila, es decir, bromuro del catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]dodecano. El análisis elemental da este resultado: 4,63% N, 55,26% C, 8,53% H.

La forma hidróxido del agente director de estructura se obtiene por intercambio aniónico usando una resina Dowex 1 (Sigma) previamente lavada con agua destilada hasta un pH = 7. Se añaden a una solución de 18,70 g del producto anterior en 75,8 de agua 75,5 g de resina y se deja en agitación unas 12 horas. Después de filtrar la resina, se valora la solución con HCl (aq.) utilizando fenolftaleína como indicador, encontrándose una eficacia de intercambio de 92,6%. Esta disolución puede concentrarse en el rotavapor para su utilización en la síntesis de tamices moleculares, por ejemplo en una concentración 1M.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de ITQ-7 mediante el uso del catión 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]dodecano.

Se añaden 19,01 g de tetraetilortosilicato (TEOS) a 56,62 g de una solución de hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio 3.2.1.4^{6,6}]dodecano que contiene 0,81 moles de hidróxido en 1000 g. Se agita la mezcla, se deja evaporar 48,53 g de sustancia, que corresponden al alcohol que proviene de la hidrólisis de TEOS más una cantidad de agua determinada. Se añaden 1,90 g de una solución de HF en agua (48% en peso) y se homogeneiza la mezcla. Se introduce la pasta obtenida en un autoclave provisto de un forro interior de politetrafluoroetileno y se calienta a 150°C al mismo tiempo que se mantiene el autoclave en rotación (60 rpm) durante 13 días. A continuación, se enfría el autoclave, se filtra el contenido, se lava el sólido con agua y se seca a 100°C (20,5 g de sólido por cada 100 g de gel). El patrón de difracción de rayos X muestra que el sólido es ITQ-7 puro (figura 2). La calcinación a 580°C al aire durante 3 horas permite la eliminación de las especies ocluidas; el patrón de difracción obtenido se muestra en la figura 3.

Ejemplos 3 a 6

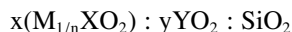
Estos ejemplos ilustran la preparación de ITQ-7 en otras condiciones de temperatura y composición química utilizando el catión 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]dodecano.

Se sigue el mismo procedimiento que en el ejemplo 2, con las cantidades y concentraciones de reactivos, masa evaporada, temperatura y tiempo de cristalización que se indican en la siguiente tabla, en la que ROH significa hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]dodecano. En ocasiones, se obtiene una mezcla de las zeolitas ITQ-7 y beta. En las figuras 4 a 6 se muestran los patrones de difracción que corresponden a los productos ITQ-7 una vez calcinados.

Ejemplo	TEOS	solución ROH		Evaporación	HF,48% de agua	Temperatura	tiempo	Rendimiento	DRX
	Masa (g)	concentración (mol*10 ³)	masa (g)	masa (g)	masa (g)	(°C)	(días)	(% en masa)	(figura)
3	17,71	0,62	68,93	69,15	1,77	175	12	26,9	ITQ-7(4)
4	18,25	1,01	43,51	44,09	1,83	135	14	27,8	Beta+ITQ-7
5	10,33	1,07	24,64	23,66	1,03	150	10	24,4	ITQ-7(5)
6	2,61	0,90	41,87	34,40	1,56	150	15	2,8	ITQ-7(6)
Se observa la presencia de una impureza muy pequeña de zeolita beta.									

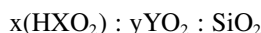
REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica con un patrón de difracción de rayos X con arreglo a lo que se establece en las tablas I y II para el material exactamente como se sintetiza y después de la calcinación, respectivamente y con un compuesto químico en el estado calcinado y anhidro que se puede representar a través de la siguiente fórmula empírica:



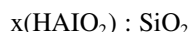
10 en la que x tiene un valor inferior a 0,06, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero; M es H⁺ o un catión inorgánico de carga +n; X es un elemento químico con un estado de oxidación +3 (como por ejemplo Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con un estado de oxidación de +4 (como por ejemplo Ti, G, V).

- 15 2. Una zeolita según la reivindicación 1, cuya composición química en el estado calcinado y anhidro puede estar representada por la siguiente fórmula empírica:



20 donde X es un elemento trivalente (Al, B, Ga, Cr,...); Y es un elemento tetravalente diferente de Si (Ti, Ge, V,...), x tiene un valor inferior a 0,06; puede ser igual a cero, y tiene un valor inferior a 0,1; puede ser igualmente igual a cero, pudiéndose intercambiar el catión H⁺ por otros cationes orgánicos o inorgánicos mono-, di, o trivalentes.

- 25 3. Una zeolita según la reivindicación 1, cuya composición química en el estado calcinado o anhidro puede estar representada por la siguiente fórmula empírica:



30 donde x tiene un valor inferior a 0,06; puede ser igual a cero y pudiéndose intercambiar el catión H⁺ por otros cationes orgánicos o inorgánicos mono-, di o trivalentes.

- 35 4. Una zeolita según la reivindicación 1 cuya composición química en el estado calcinado y anhidro se puede representar como SiO₂

5. Un método para la síntesis de zeolitas en el que se somete a calentamiento una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO₂, el catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]dodecano en forma racémica como alguno de sus enantiómeros o una mezcla de los mismos, una fuente de fluoruro F, una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y diferentes de Si, una fuente de uno o varios elementos trivalentes X y agua, con o sin agitación, a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, hasta conseguir su cristalización, y teniendo la mezcla de reacción una composición en lo que se refiere a las relaciones molares de los óxidos, comprendida entre los siguientes intervalos:

45 $X_2O_3/SiO_2 = 0-0,25$

$ROH/SiO_2 = 0,05-4,0$, preferiblemente 0,1-3,0

$F^-/Si = 0-4,0$, preferiblemente 0,1-3,0

50 $YO_2/SiO_2 = 0-0,5$

$H_2O/SiO_2 = 0-100$, preferiblemente 1-50, más preferiblemente 1-15.

- 55 6. Un método para la síntesis de zeolitas según las reivindicaciones anteriores en el que se somete a calentamiento una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO₂, el catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]dodecano en forma racémica como alguno de sus enantiómeros o una mezcla de los mismos, una fuente de fluoruro F, una fuente de uno o varios elementos trivalentes X y agua, con o sin agitación, a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, preferiblemente de 130 a 180°C, hasta conseguir su cristalización, y teniendo la mezcla de reacción una composición en lo que se refiere a las relaciones molares de los óxidos, comprendida entre los siguientes intervalos:

60 $X_2O_3/SiO_2 = 0-0,25$

$ROH/SiO_2 = 0,05-4,0$, preferiblemente 0,1-3,0

65 $F^-/Si = 0-4,0$, preferiblemente 0,1-3,0

$H_2O/SiO_2 = 0-100$, preferiblemente 1-50, más preferiblemente 1-15.

ES 2 201 810 T3

7. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1 a 3, sometiendo a calentamiento una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO₂, el catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]dodecano en forma racémica, en forma de alguno de sus enantiómeros o mezclas de ellos, una fuente de aniones fluoruro, una fuente de Al y agua, con o sin agitación, a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, preferiblemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y teniendo la mezcla de reacción una composición, en lo que se refiere a las relaciones molares de los óxidos, comprendida entre los siguientes intervalos.

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0,25$$

$$\text{ROH}/\text{SiO}_2 = 0,05-4,0, \text{ preferiblemente } 0,1-3,0$$

$$\text{F}^-/\text{Si} = 0-4,0, \text{ preferiblemente } 0,1-3,0$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0-100, \text{ preferiblemente } 1-50, \text{ más preferiblemente } 1-15.$$

8. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1 a 4, sometiendo a calentamiento una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO₂, el catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]dodecano en forma racémica, en forma de alguno de sus enantiómeros o mezclas de ellos, una fuente de aniones fluoruro, y agua, con o sin agitación, a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, preferiblemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y teniendo la mezcla de reacción una composición, en lo que se refiere a las relaciones molares de los óxidos, comprendida entre los siguientes intervalos.

$$\text{ROH}/\text{SiO}_2 = 0,05-4,0, \text{ preferiblemente } 0,1-3,0$$

$$\text{F}^-/\text{Si} = 0-4,0, \text{ preferiblemente } 0,1-3,0$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0-100, \text{ preferiblemente } 1-50, \text{ más preferiblemente } 1-15.$$

9. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1 y 2, sometiendo a calentamiento una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO₂, el catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]dodecano en forma racémica, en forma de alguno de sus enantiómeros o mezclas de ellos, una fuente de aniones fluoruro, una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y diferentes de Si y agua, con o sin agitación, a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, preferiblemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y teniendo la mezcla de reacción una composición, en lo que se refiere a las relaciones molares de los óxidos, comprendida entre los siguientes intervalos.

$$\text{ROH}/\text{SiO}_2 = 0,05-4,0, \text{ preferiblemente } 0,1-3,0$$

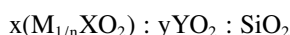
$$\text{F}^-/\text{Si} = 0-4,0, \text{ preferiblemente } 0,1-3,0$$

$$\text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0,05$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0-100, \text{ preferiblemente } 1-50, \text{ más preferiblemente } 1-15.$$

10. Un método de síntesis del material cristalino de las reivindicaciones 1-4 según las reivindicaciones 5-9, añadiéndose el catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4^{6,6}]dodecano en forma racémica, en forma de alguno de sus enantiómeros o mezclas de ellos en forma de hidróxido o en forma de una mezcla de hidróxido y otra sal, preferiblemente un haluro, y el anión fluoruro, en forma de un ácido fluorhídrico o una sal, preferiblemente fluoruro de amonio, 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.

11. Un método de síntesis de un material cristalino microporoso según la reivindicación 10 y las reivindicaciones anteriores, teniendo dicho material cristalino un patrón de difracción de rayos X sustancialmente de acuerdo con lo que se ha establecido en las tablas I y II para el material tal como se sintetiza y tras la calcinación, respectivamente, con una composición química en el estado calcinado y anhidro que se puede representar a través de la siguiente fórmula empírica:



en la que x tiene un valor inferior a 0,06, 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 un estado de oxidación +3 (como por ejemplo Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con un estado de oxidación de +4 (como por ejemplo Ti, Ge, V).

ES 2 201 810 T3

12. Un método para la síntesis de la zeolita de las reivindicaciones 1-4 y 11, con arreglo al proceso de las reivindicaciones 5-10, añadiéndose una cantidad de material cristalino (preferiblemente con las características del material de las reivindicaciones 1-4 y 11) como promotor de la cristalización a la mezcla de reacción, estando comprendida dicha cantidad dentro del intervalo de 0,01 a 15% en peso en relación con el total de sílice añadida, preferiblemente de 0,05 a 5%.

13. Un método para la síntesis de la zeolita de las reivindicaciones 1-4 y 11 con arreglo a los procesos de las reivindicaciones 5-10 y 12, no añadiéndose los cationes alcalinos a la mezcla de reacción.

14. Un método de síntesis de la zeolita de las reivindicaciones 1-3 y 11 con arreglo a los procesos de las reivindicaciones 5, 6, 7, 9, 10 y 12 añadiéndose una fuente de un elemento tetravalente distinto a Si o un elemento trivalente en un paso intermedio durante el calentamiento de la mezcla de reacción.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.