

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 165 678**

⑤① Int. Cl.⁷: C01B 37/02, C01B 39/48

B01J 20/18, B01J 29/70

C07C 7/13, C07C 4/06

C07C 1/20, C10G 35/095

C10G 45/64, C10G 11/05

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **98921501.7**

⑧⑥ Fecha de presentación: **29.05.1998**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1 016 626**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **05.07.2000**

⑤④ Título: **Zeolita ITQ-3.**

③⑩ Prioridad: **31.05.1997 ES 9701229**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.03.2002

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.03.2002

⑦③ Titular/es: **CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTIFICAS
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA**

⑦② Inventor/es: **Cambolor Fernández, Miguel-Ángel;
Corma Canos, Avelino y
Villaescusa Alonso, Luis-Ángel**

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

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).

DESCRIPCION

Zeolita ITQ-3.

5 **Campo industrial**

Materiales cristalinos microporosos.

Antecedentes de la invención

10 Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos de composición variable que se caracterizan por presentar un retículo cristalino de tetraedros TO_4 (donde T representa átomos en un estado de oxidación formal de +3 ó +4, tales como por ejemplo Si, Ti, Al, Ge, B, Ga) que distribuyen todos sus vértices de manera que dan lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones
15 moleculares. Cuando algunos de los átomos T tienen un estado de oxidación inferior a +4, el retículo cristalino formado tiene cargas negativas que son compensadas por la presencia de cationes orgánicos o inorgánicos en los canales o cavidades. También puede haber moléculas orgánicas y H_2O en estos canales y cavidades, de manera que en general la composición química de las zeolitas puede representarse por la siguiente fórmula empírica:



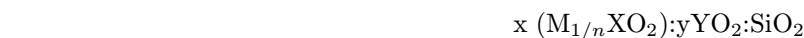
en la que M representa uno o varios cationes orgánicos o inorgánicos con carga +n; X representa uno o varios elementos trivalentes; Y representa uno o varios elementos tetravalentes, generalmente Si, y R representa una o varias sustancias orgánicas. a naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z y
25 w pueden hacerse variar en general por medio de tratamientos posteriores a la síntesis, la composición química de una zeolita (simplemente sintetizada o después de calcinación de la misma) está dentro de un intervalo característico de cada zeolita y de su método de preparación.

30 Por otra parte, una zeolita se caracteriza también por su estructura cristalina, que define un sistema de canales y cavidades y da lugar a un modelo de difracción de rayos X específico. Según esto, las zeolitas se diferencian una de otra por su intervalo de composición química más su modelo de difracción de rayos X. Ambas características (estructura cristalina y composición química) determinan también las propiedades físico-químicas de cada zeolita y la aplicabilidad de las mismas a diferentes procesos industriales.

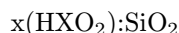
35 **Descripción de la invención**

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

40 El material se caracteriza por su composición química y por su modelo de difracción de rayos X. En su forma anhidra y calcinada, la composición química de ITQ-3 se puede representar por la fórmula empírica:



en la que x tiene un valor inferior a 0,15; y puede ser igual a cero; e y tiene un valor inferior a 0,1; y puede ser igual a cero; M es H^+ o un catión inorgánico de carga +n, X es un elemento químico con estado de oxidación +3 (Al, Ge, B, Cr) e Y es un elemento químico de estado de oxidación +4 (Ti, Ge, V); cuando
50 $x = 0$ e $y = 0$, el material puede ser descrito como un nuevo polimorfo de sílice de naturaleza microporosa. En el modo de realización preferido de la presente invención ITQ-3 tiene, en estado calcinado y anhidro, la composición:



55 donde X es un elemento trivalente y x tiene un valor inferior a 0,1 y puede ser igual a cero, en cuyo caso el material se puede describir por la fórmula SiO_2 . Es posible, sin embargo, que por el método de síntesis y la calcinación o tratamientos subsiguientes aparezcan defectos en el retículo cristalino, manifestados por la presencia de grupos Si-OH (silanoles). Estos defectos no se han incluido en las anteriores fórmulas. En un modo de realización preferido de la presente invención, ITQ-3 tiene muy baja concentración de este tipo de defectos (concentración de silanol inferior al 15% con respecto al total de átomos de Si,
60 preferiblemente inferior al 6%, medida por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de Si^{29} en ángulo de rotación)

ES 2 165 678 T3

El modelo de difracción de rayos X de ITQ-3 simplemente sintetizado obtenido por el método de polvo empleando ranura de divergencia variable y la radiación K α del Cu, se caracteriza por los siguientes valores de ángulos 2θ e intensidades relativas

TABLA 1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

2θ ($^\circ$)	I/I _o (%)
8,54	100
9,28	85
10,07	15
11,04	5
12,41	5
13,60	7
14,17	3
15,70	14
17,02	11
17,58	15
18,10	85
18,84	20
19,29	30
19,56	30
20,20	65
20,35	70
20,94	25
22,08	5
22,25	5
22,93	5
23,21	6
23,73	60
23,90	20
24,07	35
24,11	25
24,47	25
25,04	90
25,49	45
26,12	10
26,63	8
27,14	10
27,83	10
28,23	10
28,85	10
29,08	10
30,33	20
31,53	25
32,43	15
32,84	20
34,37	5

60

Las posiciones e intensidades relativas de los picos dependen en cierto grado de la composición química del material (el modelo representado por la Tabla 1 se refiere a un material cuyo retículo comprende exclusivamente óxido de silicio, SiO₂, y está sintetizado utilizando un catión amonio cuaternario como agente de dirección de la estructura). Las intensidades relativas también pueden verse afectadas por fenómenos de orientación preferida de los cristales, producidos durante la preparación de la muestra mientras que la precisión de la medida del espaciado interplanar depende de la calidad del alineamiento del goniómetro. Además, la calcinación puede llevar a cambios significativos en el modelo de difracción

ES 2 165 678 T3

de rayos X, debido a la eliminación de compuestos orgánicos retenidos durante la síntesis en los poros de la zeolita, de manera que la Tabla II representa el modelo de difracción de rayos X de ITQ-3 calcinado de composición SiO₂:

TABLA 2

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

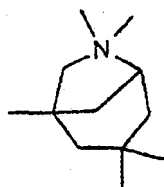
55

60

2θ (°)	I/I _o (%)
8,66	100
9,10	82
10,14	32
11,08	4
12,51	6
15,87	4
16,93	6
17,26	5
17,81	7
18,27	46
18,81	9
19,51	17
20,10	21
20,38	11
20,74	10
22,17	9
22,26	8
23,90	9
24,04	12
24,17	15
24,27	11
24,42	10
24,84	10
25,12	40
25,52	7
25,62	7
27,23	8
27,53	5
27,91	4
28,12	4
28,27	5
28,48	4
28,67	6
30,54	10
30,83	6
31,13	7
31,79	13
32,48	6
32,84	4
33,06	8
33,46	3
33,48	3
34,15	4
34,26	4
34,64	3
34,77	3

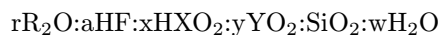
ES 2 165 678 T3

La presente invención se refiere también al método de preparación de ITQ-3. Este comprende tratamiento térmico a una temperatura entre 80 y 200°C, preferiblemente entre 130 y 180°C de una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO₂ (tal como, por ejemplo, ortosilicato de tetraetilo, sílice coloidal, sílice amorfa), un catión orgánico en forma de hidróxido, preferiblemente hidróxido de N,N-dimetil-6-azonio-1,3,3-trimetilbicyclo(3,2,1)-octano (I), ácido fluorhídrico y agua. Alternativamente se puede utilizar un catión orgánico en forma de sal (por ejemplo un haluro, preferiblemente cloruro) y sustituir el ácido fluorhídrico por una sal fluoruro, preferiblemente NH₄F. La mezcla de reacción se caracteriza por su pH relativamente bajo, <12, preferiblemente <11, que puede ser también neutro o ligeramente ácido:



I

Opcionalmente, se puede añadir una fuente de otro elemento tetravalente, Y, y/o elemento trivalente, X, preferiblemente Ti o Al. La adición de este elemento se puede efectuar antes de calentar la mezcla de reacción o en un tiempo intermedio durante el citado calentamiento. A veces, puede ser conveniente también, en un determinado momento de la preparación de ITQ-3 añadir cristales (hasta 15% en peso con respecto a los óxidos inorgánicos totales, preferiblemente hasta el 10% en peso) como promotores de la cristalización (siembra). La composición de la mezcla de reacción en forma de óxido responde a la fórmula general:



donde X es uno o varios elementos trivalentes, preferiblemente Al, Y es uno o varios elementos tetravalentes, R es un catión orgánico, preferiblemente N,N-dimetil-6-azonio-1,3-trimetil-6-bicyclo(3,2,1)octano y los valores de r, a, x, y y w están en los intervalos:

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

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

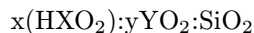
$$x = 0 - 0,15$$

$$y = 0 - 0,1$$

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

El tratamiento térmico de la mezcla de reacción se puede hacer de forma estática o con agitación de la mezcla. Una vez que la cristalización ha terminado, se separa el producto sólido y se seca. La subsiguiente calcinación a temperaturas entre 400 y 650°C, preferiblemente entre 450 y 600°C, produce la descomposición del residuo orgánico ocluido en la zeolita y deja libres los canales zeolíticos.

El método de síntesis de la zeolita ITQ-3 tiene la peculiaridad de no requerir la introducción de cationes alcalinos en el medio de reacción. Por consiguiente el catión orgánico R es el único catión que equilibra las cargas del retículo cuando la zeolita contiene un elemento trivalente en su retículo cristalino. Por lo tanto, la simple calcinación para descomponer el catión orgánico deja la zeolita en la forma ácida, sin necesidad de recurrir a procesos de intercambio catiónico. Junto a esto, la ausencia de cationes alcalinos en la mezcla de reacción permite la síntesis de material que contiene elementos tales como Ti (IV), los cuales no podrían introducirse en el retículo en presencia de estos cationes (véase, por ejemplo, M.A. Cambior, A. Coma, J. Perez-Pariente. *Zeolites*, volumen 13, 82-87, 1993). Según esto, una vez calcinado, el material tiene la fórmula general:



donde x es inferior a 0,15 y puede ser igual a cero; y es inferior a 0,1 y puede ser también cero, X es un elemento químico con un estado de oxidación de +3 e Y es un elemento químico con un estado de

oxidación de +4.

El material cristalino de la presente invención se puede utilizar en varias aplicaciones tales como, por ejemplo en procesos de separación de compuestos parafina lineales o ramificados. Por lo tanto, una mezcla
5 de isobutano y n-butano o isopentano y n-pentano puede ser enriquecida en el isómero más ramificado por adsorción selectiva de la parafina lineal por el material microporoso de la presente invención. Este material es particularmente adecuado para utilizarlo en este tipo de procesos debido a su alta capacidad de adsorción (volumen de microporos determinado por adsorción de N_2 igual a $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$) y su pequeño tamaño de poro (aberturas máximas $\leq 5,5 \text{ \AA}$, determinado por adsorción de Ar, utilizando la notación
10 de Horvath-Kawazoe)

De forma análoga y empleando el polimorfo de sílice pura se pueden separar n-olefinas por adsorción selectiva desde mezclas que contienen olefinas normales e isoolefinas, enriqueciendo la corriente final en iso-olefinas. En general, este material permitirá la separación de compuestos orgánicos que pueden con-
15 tener o no contener heteroátomos con tamaños inferiores a $5-5,5 \text{ \AA}$ presentes en mezclas que contienen también compuestos orgánicos de mayor tamaño. Debido a las características hidrófobas del polimorfo de sílice, ITQ-3 permitirá la adsorción selectiva de compuestos orgánicos con diámetro cinético inferior a $5-5,5 \text{ \AA}$ presente en medios polares tales como, por ejemplo, medios acuosos.

Desde el punto de vista de la utilización como catalizador, este material cuando se prepara en la forma de ácido, que puede o no contener metales de transición soportados, tales como Pt, Pd o Ni, permite la desintegración catalítica selectiva y la hidrodeseintegración de alcanos lineales respecto a los ramificados o a hidrocarburos más grandes, siendo por tanto adecuado como catalizador o aditivo de cracking catalítico y como catalizador en el proceso tipo "formado selectivo" que supone la hidrodeseintegración de
20 la corriente que viene de la unidad de reformado con el propósito de separar n-parafinas.

Análogamente, el ITQ-3 da buenos resultados como catalizador de alcanos y alquenos para producir altos rendimientos de etileno, propileno y buteno, siendo por tanto adecuado como catalizador de procesos de producción de olefinas cortas por cracking catalítico con vapor. Además, sus posibilidades de cracking
30 selectivo de parafinas lineales le hace un buen catalizador para procesos de eliminación de ceras. Por último, el material es un buen catalizador en procesos de transformación de metanol en olefinas.

Ejemplos

35 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de hidróxido de N,N-dimetil-6-azonio-1,3,3-trimetilbicyclo(3,2,1)octano.

40 Se introducen 38,32 g de 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo(3,2,1)octano (Aldrich), 220 g de $CHCl_3$ (grado de síntesis SDS) y 82,50 g de sesquihidrato de carbonato de potasio en un matraz de 500 ml. A esta mezcla se añaden, gota a gota y bajo agitación en baño de hielo, 31 ml de CH_3I (99%, Aldrich). Al cabo de siete días de agitación a temperatura ambiente, se filtra la mezcla y se evapora el líquido en un evaporador
45 rotatorio. Después de lavar con acetato de etilo el sólido obtenido y de secarlo, se obtienen 71,37 gramos del sólido cuyo espectro de resonancia magnética nuclear en $CDCl_3$ indica que es un producto de sustitución nucleófila, es decir, el yoduro del catión orgánico correspondiente a la dimetilación de la amina. El análisis químico del producto (45,5% de C, 4,42% de N, 7,54% de H. Teórico: 46,51% C, 4,53% N, 7,82%H) confirma este resultado.

50 La forma hidróxido del agente de dirección de la estructura se obtiene por intercambio de aniones, utilizando resina Dowex 1 (Sigma), lavada previamente con agua destilada hasta $pH = 7$. A una solución de 9,27 g del producto anterior en 194,02 g de agua, se añadieron 221,73 g de resina y se dejó agitando durante aproximadamente 12 horas. Después de filtrar la resina, se valoró la solución con HCl (acuoso)
55 utilizando fenolftaleína como indicador, encontrándose un rendimiento del 96,62% en el intercambio. La solución se podría concentrar en evaporador rotatorio para utilizarla en la síntesis de ITQ-3 y su concentración final se obtiene mediante otra valoración.

60

ES 2 165 678 T3

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de sílice pura ITQ-3 empleando hidróxido de N,N-dimetil-5-azonio-1,3,3-trimetil-biciclo(3.2.1)octano como agente que dirige la estructura orgánica.

5 Se añadieron 12,08 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) a 23,02 g de una solución que contenía 1,26 moles de hidróxido de N,N-dimetil-6-azonio-1,3,3-trimetilbiciclo(3,2,1)octano por 1000 g, obtenido de la manera descrita en el Ejemplo 1, y la mezcla se agitó, se dejó evaporar el etanol producido en la hidrólisis de TEOS, junto con parte de agua. Al cabo de 6 horas de agitación (pérdida de peso 18,99 g) se añadieron 10 0,57 g de agua y 1,21 g de HF (acuoso) (48 %, Aldrich). La pasta obtenida se introdujo en un autoclave forrado de politetrafluoroetileno y se mantuvo a 1500°C haciéndola girar (60 rpm) durante 19 días. Se dejó enfriar entonces el autoclave, se filtró el contenido, se lavó el sólido con agua y se secó a 100°C. Su modelo de difracción de rayos X es el mostrado en la Tabla 1. Después de calcinado a 580°C el sólido blanco obtenido tenía el diagrama de difracción de la Tabla 2. El análisis químico por espectroscopia de 15 absorción atómica del material calcinado revela que, dentro de los límites de detección de la técnica y del error experimental, el producto obtenido es sílice (SiO₂). Las medidas por espectroscopia de RMN MAS Si²⁹ indican que el material calcinado contiene una proporción muy baja de defectos de capacidad de conexión como se infiere de la relación de SiOH a Si total (calculada como cociente entre el área del pico centrado en 101 ppm y el área total de todos los picos). Las medidas de adsorción de N₂ indican un 20 área de superficie de 455 m²/g (método B.E.T.) y un volumen de microporos de 0,23 cc/g. El espectro de RMN del estado sólido del material justo como ha sido obtenido muestra claramente la presencia del catión orgánico ocluido en el retículo cristalino inorgánico, así como el análisis elemental que da relaciones molares que son prácticamente las del catión orgánico (C/N = 11,8, H/N = 23,4).

25 Ejemplos 3-6

Esos ejemplos ilustran la preparación de sílice pura de ITQ-3 que contiene Al, en presencia o ausencia de siembra.

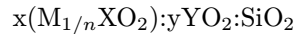
30 Se siguió el mismo procedimiento experimental del Ejemplo 2. Las condiciones de síntesis se dan en la Tabla III. En los Ejemplos 4 y 5 se utilizaron aluminio metal y nitrato de aluminio nonahidratado respectivamente, como fuente de aluminio. La notación OH_{ef} se define como la diferencia entre las moles de OH añadidas y las empleadas por el aluminio para alcanzar la coordinación tetrahédrica. Todas las 35 cristalizaciones se llevaron a cabo bajo agitación (60 r.p.m.); en todos los casos se obtuvo ITQ-3 de elevada cristalinidad.

TABLA 3

ejemplo	Relaciones molares				siembras			
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	T/SiO ₂	OH _{ef} /F	H ₂ O/SiO ₂	% SiO ₂	T(°C)	t (días)	Si/Al (sólido)
3		0,48	1	14,6	2,7	135	14	
4	60	0,52	1	15	–	150	35	38,8
5	104	0,55	1	17,4	4,7	135	14	55,8
6	63	0,69	1	16,5	4,7	135	13	52,7

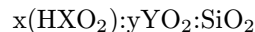
REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica con un modelo de difracción de rayos X substancialmente de acuerdo con el establecido en las Tablas I y II para el material simplemente sintetizado y después de calcinación, respectivamente, y que tiene una composición química en el estado calcinado y anhidro que puede representarse por la siguiente fórmula empírica



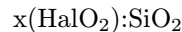
en la que x tiene un valor inferior a 0,15, y puede ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,1, y puede ser igual a cero, M es H+ o un catión inorgánico de carga +n; X es un elemento químico con estado de oxidación +3 (Al, Ge; B, Cr) e Y es un elemento químico con un estado de oxidación +4 (Ti, Ge, V).

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



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 0,15, y puede ser igual a cero, y tiene un valor inferior a 0,1, y puede ser igual a cero, y donde el catión H puede ser intercambiado por otros cationes mono-, di o trivalentes orgánicos o inorgánicos.

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



en la que x tiene un valor inferior a 0,15, y puede ser igual a cero; y donde el catión H+ puede estar intercambiado con otros cationes mono-, di- o trivalentes orgánicos o inorgánicos.

4. Una zeolita según la reivindicación 1 cuya composición química en el estado calcinado y anhidro puede representarse por SiO_2 .

5. Un método para sintetizar la zeolita de las anteriores reivindicaciones donde la mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R+ (preferiblemente N,N-dimetil-6-azonio-1,1,3-trimetilbicyclo (3,2,1)octano) una fuente de F^- , una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y diferentes a Si, una fuente de uno o varios elementos trivalentes X y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a una temperatura entre 80 y 2000°C, preferiblemente entre 130 y 180°C hasta alcanzar la cristalización de la misma y donde la mezcla de reacción tiene una composición, en cuanto a relaciones molares de óxidos, comprendida en los intervalos:

$$X_2O_3/SiO_2 = 0-0,1, \text{ preferiblemente } 0-0,5$$

$$ROH/SiO_2 = 0,05-2,0, \text{ preferiblemente } 0,2-1,50$$

$$F^-/Si = 0-2, \text{ preferiblemente } 0,2-1,50$$

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

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

6. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones precedentes donde una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R+ (preferiblemente), una fuente de aniones fluoruro, una fuente de uno o varios elementos trivalentes X y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a una temperatura entre 80 y 200°C, preferiblemente entre 130 y 180°C, hasta alcanzar la cristalización, y donde la mezcla de reacción tiene una composición en cuanto a relaciones molares de óxido comprendidas en los intervalos:

$$X_2O_3/SiO_2 = 0-0,01 \text{ preferiblemente } 0-0,5$$

$$ROH/SiO_2 = 0,05-2,0, \text{ preferiblemente } 0,2-1,50$$

$$F^-/Si = 0-2, \text{ preferiblemente } 0,2-1,5$$

ES 2 165 678 T3

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

7. Un método de síntesis de la zeolita según las reivindicaciones 1 y 3 donde la mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R^+ (preferiblemente N,N-dimetil-6-azonio-1,1,3-trimetilbiciclo-(3,2,1)octano), una fuente de aniones fluoruro, una fuente de aluminio y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a una temperatura entre 80 y 200°C, preferiblemente entre 130 y 180°C, hasta alcanzar su cristalización, y donde la mezcla de reacción tiene una composición en cuanto a relaciones molares de óxidos comprendida en los intervalos:

10 $Al_2O_3/SiO_2 = 0-0,1$ preferiblemente 0-0,5

$ROH/SiO_2 = 0,05-2,0$, preferiblemente 0,2-1,50

$F^-/Si = 0-2$, preferiblemente 0,2-1,5

15 $H_2O/SiO_2 = 3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50

8. Un método de síntesis de una zeolita según las reivindicaciones 1 y 4 donde la mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R^+ (preferiblemente N,N-dimetil-6-azonio-1,1,3-trimetilbiciclo-(3,2,1)octano), una fuente de aniones fluoruro, y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a una temperatura entre 80 y 200°C, preferiblemente entre 130 y 180°C, hasta alcanzar su cristalización, y donde la mezcla de reacción tiene una composición en cuanto a relaciones molares de óxidos comprendida en los intervalos:

25 $ROH/SiO_2 = 0,05-2,0$, preferiblemente 0,2-1,5

$F^-/Si = 0-2$, preferiblemente 0,2-1,50

30 $H_2O/SiO_2 = 3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50

9. Un método de síntesis de una zeolita según las reivindicaciones 1 y 2 donde la mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R^+ (preferiblemente N,N-dimetil-6-azonio-1,1,3-trimetilbiciclo-(3,2,1)octano), una fuente de anión fluoruro, una fuente de uno o varios elementos tetra-valentes Y diferentes a Si y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a una temperatura entre 80 y 200°C, preferiblemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización y donde la mezcla de reacción tiene una composición en cuanto a relaciones molares de óxidos comprendida en los intervalos:

$ROH/SiO_2 = 0,05-2,0$, preferiblemente 0,2-1,5

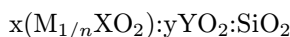
40 $F^-/Si = 0-2$, preferiblemente 0,2-1,5

$YO_2/SiO_2 = 0-0,1$

$H_2OSiO_2 = 3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

45 10. Un método de síntesis del material cristalino de las reivindicaciones 1-4 de acuerdo con las reivindicaciones 5-9 donde el catión orgánico se añade en forma de hidróxido o en forma de una mezcla de hidróxido y otra sal, preferiblemente un haluro y el anión fluoruro se añade en la forma de 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 para sintetizar un material cristalino microporoso según la reivindicación 10 y reivindicaciones precedentes de manera que el material cristalino tiene un modelo de difracción de rayos X substancialmente de acuerdo con el establecido en las Tablas I y II para el material simplemente sintetizado y después de calcinado, respectivamente, y con una composición química en el estado calcinado y anhídrico que puede representarse por la siguiente fórmula empírica:



60 donde x tiene un valor inferior a 0,15, y puede ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,04, y puede ser asimismo igual a cero, M es H^+ o un catión inorgánico de carga +n; X es un elemento químico que tiene un estado de oxidación +3 (Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con un estado de oxidación +4 (Ti, Ge, V).

ES 2 165 678 T3

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

13. Un método de síntesis de zeolita de las reivindicaciones 1-4 y 11 de acuerdo con el procedimiento de las reivindicaciones 5-10 y 12, donde la mezcla de reacción está esencialmente libre de cationes alcalinos, siendo la única limitación a esta condición el posible contenido de impurezas de álcali de los reactivos utilizados.

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

15. Utilización del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en el proceso de separación de iso-parafinas y parafinas normales por adsorción selectiva de las parafinas normales.

16. Utilización del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en el proceso de separación de isobutano y n-butano por adsorción selectiva de n-butano.

17. Utilización del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de iso-pentano y n-pentano por adsorción selectiva de n-pentano.

18. Utilización del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de iso-olefinas y olefinas normales por adsorción selectiva de n-olefinas.

19. Utilización del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de iso-buteno y buteno normal por adsorción selectiva de n-buteno.

20. Utilización de material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de iso-penteno y penteno normal por adsorción selectiva de n-penteno.

21. Utilización del material microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de compuestos orgánicos que pueden, o no, contener heteroátomos y con un diámetro cinético más pequeño de 5-5,5 Å por adsorción selectiva del mismo en mezclas que contiene compuestos con un diámetro cinético superior a 5-5,5 Å.

22. Utilización de un material cristalino microporoso según la reivindicación 4 en procesos de separación de compuestos orgánicos con un diámetro cinético inferior a 5,5 Å, presentes en corrientes de naturaleza polar y especialmente las acuosas, para el propósito de purificar las citadas corrientes.

23. Utilización del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 como un catalizador de cracking e hidrodesintegración de parafinas y/o de olefinas lineales.

24. Utilización de material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 como catalizador de "post-reformado" de gasolina.

25. Utilización de material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 como catalizador para producir corrientes con un alto contenido en etileno, propileno y buteno por cracking en presencia o ausencia de vapor.

26. Utilización del material cristalino microporoso según las reivindicaciones 1-4 y 11 como cataliza-

dor en procesos de eliminación de ceras por cracking selectivo de n-parafinas.

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

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

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.

55

60

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