

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 950 057**

21 Número de solicitud: 202230159

51 Int. Cl.:

B01J 29/80 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.02.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.10.2023

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE
ALICANTE (100.0%)**

**Carretera San Vicente del Raspeig s/n
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**MENDOZA CASTRO, Mónica Judith;
LINARES PÉREZ, Noemi;
DE OLIVEIRA JARDIM, Erika y
GARCÍA MARTÍNEZ, Javier**

74 Agente/Representante:

ESCUDEO PRIETO, Nicolás

54 Título: **MATERIAL ZEOLÍTICO HÍBRIDO, MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y USOS ASOCIADOS**

57 Resumen:

Material zeolítico híbrido, métodos de obtención y usos asociados.

La presente invención se refiere a un material zeolítico híbrido que comprende una estructura formada, ventajosamente, por una combinación de unidades estructurales zeolíticas pertenecientes a, al menos, dos zeolitas diferentes. La invención se refiere, asimismo, a los métodos de obtención de dicho material mediante transformación interzeolítica parcial, disolución parcial de varios zeolitas diferentes y posterior precipitación, o mediante cristalización parcial de varias zeolitas diferentes y posterior precipitación, y a los usos del mismo.

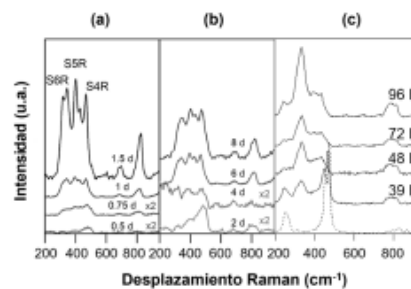


FIG. 4

DESCRIPCIÓN

MATERIAL ZEOLÍTICO HÍBRIDO, MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y USOS ASOCIADOS

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se enmarca en el campo de la química de materiales. Más concretamente, el objeto de la invención se refiere a un material zeolítico híbrido que comprende una estructura formada por una combinación de unidades estructurales zeolíticas pertenecientes a, al menos, dos zeolitas diferentes. La invención se refiere, 10 asimismo, a los métodos de obtención de dicho material y a los usos del mismo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos, de origen natural o sintético, que presentan canales y cavidades de dimensiones moleculares. Gracias a su estructura bien definida, fuerte acidez y excelente estabilidad física e hidrotérmica, estos materiales encuentran multitud de aplicaciones en la industria química. En concreto, destacan por su uso como tamices moleculares [Song, Z. et al. Sci. Rep. 2015, 5 (1), 1-7], adsorbentes 20 [Velu, S. et al. Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42 (21), 5293-5304; Wang, S. & Peng, Y. Chem. Eng. J. 2010, 156 (1), 11-24], aditivos de detergentes [Koohsaryan et al. J. Environ. Chem. Eng. 2020, 8 (5), 104287]; y, especialmente, como catalizadores [Rahimi, N., & Karimzadeh, R. Appl. Catal. A: Gen. 2011, 398(1-2), 1-17], con un consumo mundial de 250 mil toneladas métricas por año aproximadamente [Abate, S. et 25 al. Catal. Sci. Technol. 2016, 6 (8), 2485–2501].

Pese al papel fundamental de las zeolitas en procesos catalíticos y de adsorción, la estrecha microporosidad intrínseca de estos materiales impone severas limitaciones estéricas o de difusión a moléculas de gran tamaño. Estas moléculas sólo tienen acceso 30 a los sitios activos situados cerca de las entradas de los poros de la zeolita o en la superficie externa de ésta, los cuales representan, como máximo, un 5% del total. Así pues, durante las últimas décadas se han desarrollado dos estrategias principales para solventar esta limitación: (i) generar mesoporos en la estructura de la zeolita inicialmente microporosa [Serrano, D. P., & Pizarro, P. Chem. Soc. Rev. 2013, 42(9), 4004-4035; 35 Sachse, A. & Garcia-Martinez, J. Chem. Mater. 2017, 29(9), 3827-3853; Mendoza-Castro, M. J. et al. (2021). Adv. Mater. Interfaces. 2021, 8(4), 2001388], y (ii) reducir el

tamaño de la zeolita a escala nanométrica [Mintova, S. et al. Chem. Soc. Rev. 2015, 44(20), 7207-7233]. Dichas estrategias han dado lugar a seis tipos principales de materiales zeolíticos: (i) nanozeolitas, con tamaños por debajo de 100 nm; (ii) zeolitas con mesoporos intracristalinos; (iii) zeolitas soportadas en matrices mesoporosas; (iv) materiales mesoporosos ordenados ensamblados a partir de nanozeolitas; (v) zeolitas 2D y (vi) nanoláminas de zeolita.

La inclusión de mesoporos en los materiales zeolíticos acorta significativamente la trayectoria de difusión de los reactivos y los productos [Meunier, F. C. et al. Microporous Mesoporous Mater. 2012, 148(1), 115-121], reduciendo sus tiempos de contacto en la red de microporos y mejorando el rendimiento general de estos materiales, incluida su desactivación por coque [Ngoye, F. et al. J. Catal. 2014, 320, 118-126; Lakiss, L. et al. J. Catal. 2015, 328, 165-172]. Hasta la fecha, se han descrito tres procedimientos para la síntesis de zeolitas con porosidad jerarquizada. El primero de ellos se basa en la generación de mesoporos mediante tratamientos con vapor de agua, tratamientos ácidos, básicos o químicos sobre los cristales de zeolita [Van Donk, S. et al. Catal. Rev. - Sci. Eng. 2003, 45(2), 297-319]. Sin embargo, este método provoca un importante deterioro de la estructura zeolítica. El segundo procedimiento consiste en partir de precursores que incluyen semillas de zeolita, obteniéndose un sólido mesoporoso con una baja concentración de fragmentos de zeolita [Liu, Y. et al. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122 (36), 8791-8792; Liu, Y. et al. Angew. Chemie Int. Ed. 2001, 40 (7), 1255-1258; Liu, Y. et al. J. Mater. Chem. 2002, 12 (11), 3179-3190]. La tercera estrategia comprende la incorporación de un agente director de estructura (SDA, por sus siglas en inglés) de naturaleza orgánica y/o la cristalización parcial de zeolitas clásicas de tamaño micrométrico, donde se parte de condiciones hidrotermales típicas para la formación de zeolitas, pero se interrumpe dicho proceso en una fase inicial amorfa [Bellusi, G. et al. Stud Surf Sci Catal. 1994, 84, 85-92; Inagaki, S. et al. ACS Catal. 2014, 4 (7), 2333-2341; Corma, A. et al. Microporous Mesoporous Mater. 2006, 89 (1-3), 39-46]. Recientemente, Valtchev y colaboradores han propuesto un nuevo método basado en esta última estrategia para la preparación de zeolitas embrionarias mediante cristalización parcial de nanozeolitas [Haw, K.-G. et al. New J. Chem. 2016, 40 (5), 4307-4313; Haw, K.-G. et al. ACS Catal. 2018, 8 (9), 8199-8212; Akouche, M. et al. Chem. Mater. 2020, 32 (5), 2123-2132; Palčić, A. et al. Microporous Mesoporous Mater. 2021, 322, 111138]. Sin embargo, esta última estrategia presenta como limitación un bajo rendimiento de reacción.

Por tanto, aunque la presencia de fragmentos zeolíticos en sólidos mesoporosos resulte en una mayor actividad catalítica para la transformación de moléculas voluminosas y en una mejor estabilidad hidrotérmica, se necesitan nuevos métodos de síntesis que eviten los inconvenientes descritos anteriormente.

5

Asimismo, dada la gran aplicación de las zeolitas a nivel industrial en una multitud de procesos, se necesita mejorar sus prestaciones mediante el diseño de materiales que combinen las mejores propiedades de varias de las zeolitas conocidas hasta el momento.

10

La presente invención está orientada a satisfacer las necesidades anteriores, resolviendo las limitaciones de los materiales zeolíticos conocidos, mediante un novedoso material zeolítico de tipo híbrido, así como mediante los métodos de obtención de dicho material y los usos preferentes del mismo.

15

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA INVENCION

A la luz de los problemas del estado de la técnica expuestos en la sección anterior, un primer objeto de la presente invención se refiere a un material zeolítico híbrido que comprende una estructura formada, ventajosamente, por una combinación de unidades estructurales zeolíticas pertenecientes a al menos dos zeolitas diferentes. En el ámbito de interpretación de la invención, una unidad estructural zeolítica se entenderá como una "Unidad de Construcción Secundaria" (SBU, por sus siglas en inglés), según la definición de la Asociación Internacional de Zeolitas (ver, por ejemplo, en <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/SBUList.html>). Bajo esta definición, las SBU son unidades de construcción finitas o infinitas (esto es, en forma de cadena o capa) que conforman las estructuras de las zeolitas.

En una realización preferente de la invención, las unidades estructurales zeolíticas que componen el material híbrido pertenecen a al menos dos de los siguientes tipos de zeolitas: faujasita (FAU), beta (BEA), MFI, chabazita (CHA), mordenita (MOR), zeolita tipo L (LTL), ferrierita (FER) o Linde tipo A (LTA).

En otra realización preferente de la invención, el material zeolítico híbrido es parcial o sustancialmente amorfo, entendiéndose como tal a un material cuya estructura está compuesta por la repetición tridimensional no ordenada de su celdilla unidad. Asimismo,

en el ámbito de interpretación de la invención, el término “sustancialmente” se entiende como idéntico o comprendido en un margen de variación del 10%. Por tanto, en dicha realización preferente, al menos el 90% del volumen del material zeolítico posee una estructura de tipo amorfo.

5

En otra realización preferente de la invención, el material zeolítico híbrido es parcial o sustancialmente mesoporoso. Preferentemente, el material zeolítico híbrido presenta una porosidad comprendida entre 0.05 y 1.5 cm³/g o, más preferentemente, entre 0.1 y 0.9 cm³/g.

10

En otra realización preferente de la invención, el material zeolítico híbrido comprende, adicionalmente, elementos distintos al silicio y al aluminio. Preferentemente, átomos de galio, hierro, germanio y/o fósforo.

15

En otra realización preferente de la invención, el material zeolítico híbrido comprende una superficie funcionalizada. En el ámbito de interpretación de la invención, el término “funcionalización” se entiende como cualquier proceso químico que inserta grupos funcionales en el material zeolítico híbrido, que facilitan la incorporación de otras moléculas que pueden ser usadas para diferentes aplicaciones, en función de sus propiedades químicas y/o físicas.

20

Para la obtención de los materiales zeolíticos descritos, se presenta a continuación una serie de métodos de síntesis de dichos materiales considerados como soluciones alternativas que forman parte de los objetos de la invención, si bien dichos métodos se contemplan, principalmente, como realizaciones no excluyentes del ámbito de protección de las reivindicaciones.

25

Así pues, un segundo objeto de la presente invención se refiere a un método de síntesis de un material zeolítico híbrido según cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, donde dicho método se realiza mediante transformación interzeolítica parcial. En el ámbito de interpretación de la presente invención, se entenderá por transformación interzeolítica parcial al proceso mediante el cual se convierten, parcialmente, las unidades estructurales de un tipo de zeolita en las de otra zeolita diferente. Ventajosamente, el método de síntesis de la invención comprende la realización de las siguientes etapas:

35

- 5
- a) mezclar al menos una zeolita con un agente director de estructura, en una disolución acuosa básica con un pH comprendido entre 10 y 16; y,
 - b) someter la mezcla del paso a) a una temperatura comprendida entre 60-220°C por un periodo de tiempo de entre 2 horas y 2 semanas, generándose un material zeolítico híbrido según cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento.

En una realización preferente del método de la invención:

- 10
- la etapa a) se lleva a cabo en una disolución acuosa básica con un pH comprendido entre 12 y 15; y/o
 - la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 90-190°C; y/o
 - la etapa b) se lleva a cabo por un periodo de tiempo comprendido entre 2 días y 7 días.

15 Adicionalmente, el método de la invención puede comprender la realización de las siguientes etapas:

- 20
- c) filtrar, lavar y secar el material zeolítico híbrido a una temperatura comprendida entre 25 y 120°C, preferentemente entre 40-80°C, durante un periodo de tiempo de entre 1 y 48 horas; y,
 - d) una vez filtrado, lavado y secado, calcinar el material zeolítico híbrido a una temperatura comprendida entre 400 y 700°C durante un periodo de tiempo de entre 1 y 24 horas.

25 En una realización preferente del método de la invención, la etapa a) se realiza con al menos una zeolita tipo faujasita (FAU) o beta (BEA); y/o con un agente director de estructura que comprende un catión inorgánico o una molécula orgánica. Preferentemente, el agente director de estructura comprende Li⁺, K⁺, Cs⁺, sal de amina cuaternaria, sal de fosfonio, haluro de tetrapropilamonio, haluro de tetraetilamonio o hidróxido de trimetiladamantilamonio.

30

En otra realización preferente del método de la invención, al menos el 90% del material zeolítico híbrido resultante de la etapa b) comprende unidades estructurales zeolíticas de un tipo de zeolita diferente a la del paso a).

35 En otra realización preferente del método de la invención, la zeolita se mezcla, además, con un surfactante en la etapa a), siendo preferentemente un surfactante catiónico tipo

amina o fosfina cuaternaria y, más preferentemente, un surfactante catiónico que comprende haluro de alquiltrimetilamonio o bromuro de hexadeciltrimetilamonio. De esta manera, se consigue controlar el tamaño y volumen de los poros del material zeolítico híbrido resultante.

5

En otra realización preferente del método de la invención, la zeolita se mezcla con un agente director de estructura con propiedades surfactantes en la etapa a). Preferentemente, un haluro de alquiltripropilamonio, bromuro de hexadeciltripropilamonio o bromuro de hexadeciltriethylamonio.

10

En otra realización preferente del método de la invención, éste comprende una etapa adicional de mezcla del material zeolítico híbrido con un aglomerante, por ejemplo, arcilla, alúmina y/o sílice, donde dicha mezcla se realiza, preferentemente, por extrusión o secado flash.

15

Un tercer objeto de la presente invención se refiere a un método de síntesis de un material zeolítico híbrido según cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, donde dicho método se realiza por disolución parcial de varias zeolitas diferentes y posterior precipitación. Ventajosamente, dicho método comprende la realización de las siguientes etapas:

20

a) obtener una pluralidad de unidades estructurales zeolíticas mediante disolución parcial e independiente de al menos dos tipos de zeolitas diferentes en una solución acuosa básica con un pH comprendido entre 13 y 16 a una temperatura entre 40-90°C por un periodo de tiempo entre 1 hora y 1 día;

25

b) mezclar las unidades estructurales zeolíticas obtenidas en el paso a); y

c) ajustar el pH de la mezcla entre 6 y 13, preferentemente entre 7 y 10, y añadir un agente precipitante, generándose un material zeolítico híbrido según cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento.

30

Un cuarto objeto de la presente invención se refiere a un método de síntesis de un material zeolítico híbrido según cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, donde dicho método se realiza por cristalización parcial de varias zeolitas diferentes y posterior precipitación. Ventajosamente, dicho método comprende la realización de las siguientes etapas:

35

a) obtener una pluralidad de unidades estructurales zeolíticas mediante cristalización parcial de al menos dos zeolitas diferentes; preferentemente,

mezclando de manera independiente cada una de las zeolitas con un agente director de estructura en una disolución acuosa básica con un pH comprendido entre 10 y 16 por un tiempo comprendido entre 1 y 48 horas;

b) mezclar las unidades estructurales zeolíticas obtenidas en el paso a);

5 c) añadir un agente precipitante a la mezcla obtenida en el paso b), generándose un material zeolítico híbrido según cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento.

10 Preferentemente, la etapa a) se lleva a cabo utilizando un agente director de estructura que comprende una amina o fosfina cuaternaria.

Tanto en el segundo como en el tercer método de la invención, el agente precipitante utilizado en el paso c) puede comprender un surfactante, preferentemente, un surfactante catiónico tipo amina o fosfina cuaternaria de cadena larga. De esta manera, además de la precipitación, se consigue controlar el tamaño y volumen de los poros del material zeolítico híbrido resultante. Alternativamente, la etapa c) puede realizarse con un agente precipitante que comprende un solvente orgánico, como por ejemplo etanol o acetona, el cual reduce la solubilidad de las unidades estructurales zeolíticas en agua, favoreciendo su precipitación.

20

Asimismo, tanto en el segundo como en el tercer método de la invención puede ser necesario separar las unidades estructurales obtenidas bien de restos de zeolita parcialmente disuelta, o bien de fragmentos de zeolita que se hayan podido formar. Para ello, pueden aplicarse diferentes técnicas, como por ejemplo centrifugación, filtrado o decantación.

25

Un quinto objeto de la presente invención se refiere a un material zeolítico híbrido que comprende una estructura formada por una combinación de unidades estructurales zeolíticas pertenecientes a al menos dos zeolitas diferentes, donde dicho material está directamente obtenido mediante uno cualquiera de los métodos descritos en el presente documento.

30

Un sexto objeto de la presente invención se refiere al uso del material zeolítico híbrido descrito en la presente invención para aplicaciones en catálisis, valorización de residuos, eliminación de contaminantes, adsorción y/o separación. Preferentemente, como:

35

- catalizador en procesos de craqueo catalítico, alquilación, acilación, isomerización, oligomerización, hidrocrqueo, hidrotratamiento o transformación de biomasa;
- adsorbente en procesos de secado, purificación o separación;
- 5 - intercambiador iónico.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X del material zeolítico híbrido de la invención obtenido a diferentes tiempos del proceso de transformación interzeolítica parcial en presencia de: (a) un agente director de estructura; (b) un agente director de estructura y un surfactante catiónico; y (c) un agente director de estructura con propiedades surfactantes. En todos los casos se incluye el patrón de difracción de rayos X de la zeolita de partida (tipo FAU) así como el de la zeolita transformada (tipo BEA en (a) y (b); tipo MFI en (c)).

La Figura 2 muestra la presencia de mesoporosidad controlada y uniforme en el material zeolítico híbrido de la invención obtenido mediante transformación interzeolítica parcial en presencia de: (a) un agente director de estructura; (b) un agente director de estructura y un surfactante catiónico; y (c) un agente director de la estructura con propiedades surfactantes. El gráfico de la izquierda muestra la evolución temporal de sus isotermas de adsorción/desorción a 77 K, y el de la derecha, la distribución de tamaño de poro derivada. En todos los casos se incluyen las curvas de referencia tanto de la zeolita de partida (tipo FAU) como de la transformada (tipo BEA en (a) y (b); tipo MFI en (c)).

La Figura 3 muestra las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) del material zeolítico híbrido de la invención obtenido mediante transformación interzeolítica parcial a diferentes periodos de tiempo de dicho tratamiento hidrotérmal y en presencia de: (a) un agente director de estructura; (b) un agente director de estructura y un surfactante catiónico; y (c) un agente director de la estructura con propiedades surfactantes.

La Figura 4 muestra la evolución temporal del espectro de UV-Raman del material híbrido de la invención obtenido mediante transformación interzeolítica parcial en presencia de: (a) un agente director de estructura; (b) un agente director de estructura y

un surfactante catiónico; y (c) un agente director de la estructura con propiedades surfactantes.

5 La Figura 5 muestra la evolución temporal de la cristalinidad, volumen de mesoporos y de microporos del material híbrido de la invención obtenido mediante transformación interzeolítica parcial en presencia de: (a) un agente director de estructura; (b) un agente director de estructura y un surfactante catiónico; y (c) un agente director de la estructura con propiedades surfactantes.

10 La Figura 6 muestra la evolución temporal de las zeolitas original o de partida (tipo FAU) y transformada (tipo BEA en (a) y (b); tipo MFI en (c)) determinadas mediante UV-Raman cuyas unidades estructurales conforman el material híbrido de la invención obtenido mediante transformación interzeolítica parcial en presencia de: (a) un agente director de estructura; (b) un agente director de estructura y un surfactante catiónico; y (c) un agente
15 director de la estructura con propiedades surfactantes.

La Figura 7 muestra la actividad catalítica del material zeolítico híbrido de la invención obtenido mediante transformación interzeolítica parcial de FAU a BEA en presencia de (a) un agente director de estructura y (b) un agente director de estructura y un
20 surfactante catiónico, evaluada a partir de la reacción de alquilación Friedel-Crafts entre el indol y difenilmetanol.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

25 Como se ha descrito en secciones anteriores, la presente invención se refiere, en primer lugar, a un material zeolítico híbrido que posee una estructura formada, ventajosamente, por una combinación de unidades estructurales zeolíticas pertenecientes a, al menos, dos zeolitas diferentes. Preferentemente, dichas unidades estructurales pueden pertenecer a al menos dos de los siguientes tipos de zeolitas: faujasita (FAU), beta
30 (BEA), MFI, chabazita (CHA), mordenita (MOR), zeolita tipo L (LTL), ferrierita (FER) o Linde tipo A (LTA). Gracias a esta combinación, se consigue un material con prestaciones técnicas mejoradas que aúna las mejores propiedades fisicoquímicas de cada tipo de zeolita que lo compone.

35 El material zeolítico híbrido de la invención puede ser parcial o sustancialmente mesoporoso. La combinación de un sólido mesoporoso con unidades estructurales

zeolíticas de varios tipos de zeolitas resulta en propiedades catalíticas mejoradas en el tratamiento de moléculas voluminosas, así como en una mayor estabilidad hidrotérmica en comparación con materiales similares puramente amorfos. Preferentemente, el material zeolítico híbrido de la invención presenta una porosidad comprendida entre 0.05 y 1.5 cm³/g o, más preferentemente, entre 0.1 y 0.9 cm³/g.

Asimismo, el material zeolítico híbrido de la invención puede ser parcial o sustancialmente amorfo. Dicho carácter amorfo permite un grado adicional de control en la cantidad de unidades estructurales de cada zeolita que conforman el material. Ello se traduce en materiales zeolíticos con propiedades fisicoquímicas mejoradas (estabilidad, acidez, confinamiento, etc). Finalmente, un material zeolítico híbrido parcialmente amorfo combina las ventajas de una estructura parcialmente ordenada con la posibilidad de ajustar sus propiedades fisicoquímicas según la aplicación a la que va a ser destinado.

Adicionalmente, el material zeolítico híbrido de la invención puede comprender otros elementos distintos al silicio y al aluminio, preferentemente átomos de galio, hierro, germanio y/o fósforo. Mediante la incorporación de estos heteroátomos a la estructura del material se puede no sólo mejorar algunas de sus propiedades, tales como la acidez o la actividad y selectividad catalíticas, sino también dotarle de nuevas funcionalidades, como por ejemplo propiedades red-ox, distinta hidrofiliicidad, reactividad y/o afinidad por distintas moléculas.

En otra realización preferente de la invención, el material zeolítico híbrido comprende una superficie funcionalizada, preferentemente, mediante un tratamiento hidrofílico, hidrofóbico o por reacción con alcoxilanos terminados en grupos funcionales tipo amina, fosfina o carbonilo. De esta manera, se consigue dotar al material de una nueva funcionalidad química, ya sea directamente por esa funcionalización o porque, a través de los grupos funcionales incorporados a la superficie, se anclan otras moléculas, nanopartículas o metales que generan nuevas propiedades fisicoquímicas, aumentando así sus aplicaciones a nivel industrial.

Para la obtención de los materiales zeolíticos descritos, se presenta a continuación una serie de métodos de síntesis de dichos materiales, considerados como soluciones alternativas que forman parte de los objetos de la invención.

35

Así pues, un segundo objeto de la presente invención se refiere a un método de síntesis de un material zeolítico híbrido según cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, donde dicho método se realiza mediante transformación interzeolítica parcial. Ventajosamente, el método de síntesis de la invención comprende la realización de las siguientes etapas:

- 5
- a) mezclar al menos una zeolita con un agente director de estructura en una disolución acuosa básica con un pH comprendido entre 10 y 16; y,
 - b) someter la mezcla del paso a) a una temperatura comprendida entre 60-220°C por un periodo de tiempo de entre 2 horas y 2 semanas, generándose un material
- 10 zeolítico híbrido según cualquiera de las realizaciones descritas en este documento.

En una realización preferente del método de la invención:

- la etapa a) se lleva a cabo en una disolución acuosa básica con un pH
- 15 comprendido entre 12 y 15; y/o
- la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 90-190°C; y/o
 - la etapa b) se lleva a cabo por un periodo de tiempo comprendido entre 2 días y 7 días.

20 Adicionalmente, el método de la invención puede comprender la realización de las siguientes etapas:

- c) filtrar, lavar y secar el material zeolítico híbrido a una temperatura comprendida entre 25 y 120°C, preferentemente entre 40-80°C, durante un periodo de tiempo de entre 1 y 48 horas; y,
- 25 d) una vez filtrado, lavado y secado, calcinar el material zeolítico híbrido a una temperatura comprendida entre 400 y 700°C durante un periodo de tiempo de entre 1 y 24 horas.

En una realización preferente del método de la invención, la etapa a) se realiza con al

30 menos una zeolita tipo faujasita (FAU) o beta (BEA); y/o con un agente director de estructura que comprende un catión inorgánico o una molécula orgánica. Preferentemente, el agente director de estructura comprende Li⁺, K⁺, Cs⁺, sal de amina cuaternaria, sal de fosfonio, haluro de tetrapropilamonio, haluro de tetraetilamonio o hidróxido de trimetiladamantilamonio.

35

En otra realización preferente del método de la invención, al menos el 90% del material zeolítico híbrido resultante de la etapa b) comprende unidades estructurales zeolíticas de un tipo de zeolita diferente a la del paso a).

5 A fin de controlar el tamaño y volumen de los poros del material zeolítico híbrido, la zeolita se mezcla, además, con un surfactante en la etapa a), siendo preferentemente un surfactante catiónico tipo amina o fosfina cuaternaria y, más preferentemente, un surfactante catiónico que comprende haluro de alquiltrimetilamonio o bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

10

Alternativamente, la zeolita puede mezclarse con un agente director de estructura con propiedades surfactantes en la etapa a). Preferentemente, un haluro de alquiltripropilamonio, bromuro de hexadeciltripropilamonio o bromuro de hexadeciltrietilamonio.

15

Adicionalmente, el método de la invención puede comprender una etapa de mezcla del material zeolítico híbrido con un aglomerante, por ejemplo, arcilla, alúmina y/o sílice, donde dicha mezcla se realiza, preferentemente, por extrusión o secado flash.

20 Un tercer objeto de la presente invención se refiere a un método de síntesis de un material zeolítico híbrido según cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, donde dicho método se realiza por disolución parcial de varias zeolitas diferentes y posterior precipitación. Ventajosamente, dicho método comprende la realización de las siguientes etapas:

25 a) obtener una pluralidad de unidades estructurales zeolíticas mediante disolución parcial e independiente de al menos dos tipos de zeolitas diferentes en una en una solución acuosa básica con un pH comprendido entre 13 y 16 a una temperatura entre 40-90°C por un periodo de tiempo entre 1 hora y 1 día;

b) mezclar las unidades estructurales zeolíticas obtenidas en el paso a); y

30 c) ajustar el pH de la mezcla entre 6 y 13, preferentemente entre 7 y 10, y añadir un agente precipitante, generándose un material zeolítico híbrido según cualquiera de las realizaciones descritas en este documento.

Un cuarto objeto de la presente invención se refiere a un método de síntesis de un material zeolítico híbrido según cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, donde dicho método se realiza por cristalización parcial de varias zeolitas

diferentes y posterior precipitación. Ventajosamente, dicho método comprende la realización de las siguientes etapas:

- a) obtener una pluralidad de unidades estructurales zeolíticas mediante cristalización parcial de al menos dos tipos diferentes de zeolitas;
 - 5 b) mezclar las unidades estructurales zeolíticas obtenidas en el paso a);
 - c) añadir un agente precipitante a la mezcla obtenida en el paso b), generándose un material zeolítico híbrido según cualquiera de las realizaciones descritas en este documento.
- 10 Preferentemente, la etapa a) comprende la mezcla, de manera independiente, de cada una de las zeolitas con un agente director de estructura en una disolución acuosa básica con un pH comprendido entre 10 y 16 por un tiempo comprendido entre 1 y 48 horas. Más preferentemente, el agente director de estructura comprende una amina o fosfina cuaternaria.
- 15 Tanto en el segundo como en el tercer método de la invención, el agente precipitante utilizado en el paso c) puede comprender un surfactante, preferentemente catiónico tipo amina o fosfina cuaternaria de cadena larga. De esta manera, además de la precipitación, se consigue generar una mesoporosidad controlada en el material zeolítico
- 20 híbrido resultante. Alternativamente, la etapa c) puede realizarse con un agente precipitante que comprende un solvente orgánico, como por ejemplo etanol o acetona, el cual reduce la solubilidad de las unidades estructurales zeolíticas en agua, favoreciendo su precipitación.
- 25 Un quinto objeto de la presente invención se refiere a un material zeolítico híbrido que comprende una estructura formada por una combinación de unidades estructurales zeolíticas pertenecientes a al menos dos zeolitas diferentes, donde dicho material está directamente obtenido mediante uno cualquiera de los métodos descritos anteriormente.
- 30 Un sexto objeto de la presente invención se refiere al uso del material zeolítico híbrido descrito en la presente invención para aplicaciones en catálisis, valorización de residuos, eliminación de contaminantes, adsorción y/o separación. Preferentemente, como:
- catalizador en procesos de craqueo catalítico, alquilación, acilación, isomerización, oligomerización, hidrocraqueo, hidrotratamiento o transformación
 - 35 de biomasa;
 - adsorbente en procesos de secado, purificación o separación;

- intercambiador iónico.

Ejemplos de realización

5 Ejemplo 1: Material zeolítico híbrido compuesto por unidades estructurales de zeolitas tipo FAU y BEA obtenido mediante transformación interzeolítica parcial en presencia de un agente director de estructura.

10 La interconversión parcial de la zeolita CBV720 (FAU) microporosa original en zeolita beta (BEA) se produjo mediante el uso de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) como agente director de estructura. En una síntesis típica, se agitó 1 g de zeolita CBV720 con 2 ml de una disolución acuosa de TEOH 4.3 M durante 1 hora. La mezcla se transfirió a un autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón y se calentó estáticamente a 140°C durante 12-36 h. Los productos se filtraron, lavaron y secaron a 60°C durante la
15 noche. La calcinación se llevó a cabo a 550°C durante 5 h ($2^{\circ}\text{C min}^{-1}$) para eliminar el compuesto orgánico TEOH.

La interconversión de FAU a BEA se determinó mediante difracción de rayos X (Fig. 1a). La presencia de mesoporosidad en las muestras preparadas a tiempos intermedios se
20 confirmó mediante isotermas de adsorción de nitrógeno (Fig. 2a, izq.) y la distribución de tamaño de poro (Fig. 2a, dcha.). Las imágenes obtenidas mediante microscopía de transmisión electrónica (Fig. 3a) demostraron que los materiales intermedios presentan una morfología mesoporosa sobre la que crece la nueva fase cristalina. La presencia de fragmentos de ambas zeolitas, FAU y BEA, en las muestras mesoporosas se determinó
25 mediante espectroscopía UV-Raman (Fig. 4a). La zeolita original (FAU) y la transformada (BEA) tienen bandas características asociadas a las vibraciones de las diferentes unidades de construcción secundarias de cada estructura. Así, para la zeolita FAU original es posible identificar las vibraciones de los anillos dobles de 6 miembros (D6R) y los anillos sencillos de 4 miembros (S4R) que forman su estructura. Por su parte, la
30 zeolita BEA presenta, además de la banda debida a sus S4R, otras dos bandas debidas a los anillos sencillos de 5 y 6 miembros (S5R y S6R, respectivamente) presentes en su estructura. En los estados iniciales, la banda debida a D6R desaparece mientras aparece la debida a los S6R, los cuales se forman por la descomposición de los D6R. En los estados intermedios se observan bandas debidas a las dos estructuras (D6R, S4R,
35 S5R y S6R).

La evolución de los parámetros texturales de los materiales, volúmenes de microporos y mesoporos, y el porcentaje de cristalinidad – determinados respectivamente a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno (Fig. 2a, izq.) y los espectros de difracción de rayos X (Fig. 1a) – confirmó que el control del tiempo de reacción permite determinar la composición de la fase cristalina y la mesoporosidad en el material híbrido preparado (Fig. 5a). La evolución de los fragmentos de zeolita presentes en las muestras, determinados mediante espectroscopía UV-Raman (Fig. 6a), confirma que las muestras contienen fragmentos de ambas zeolitas en su estructura. La relación de intensidades de las bandas S5R (solo presente en la zeolita BEA) y S4R (presente en ambas zeolitas) evoluciona desde 0 a un valor cercano a 1, lo que permite determinar la presencia de ambas zeolitas en los estados intermedios.

Ejemplo 2: Material zeolítico híbrido compuesto por unidades estructurales de zeolitas tipo FAU y BEA obtenido mediante transformación interzeolítica parcial en presencia de agentes directores de estructura y surfactante catiónico (mezcla física)

La interconversión parcial de la zeolita CBV720 (FAU) microporosa original en zeolita beta (BEA) se produjo mediante el uso de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) como agente director de estructura y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante. En una síntesis típica, se agitó 1 g de zeolita CVB720 (FAU) en 2 ml de una disolución acuosa de CTAB (0.6 M) y TEOH (4.3 M) durante 1 h. La mezcla se transfirió a un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y se calentó estáticamente a 140°C durante 2-8 días. Los productos se filtraron, lavaron y secaron a 60°C durante la noche. La calcinación se llevó a cabo a 550°C durante 5 h ($2^{\circ}\text{C min}^{-1}$) para eliminar los compuestos orgánicos: TEOH y CTAB.

La interconversión de FAU a BEA se determinó mediante difracción de rayos X (Fig. 1b). La presencia de mesoporosidad en las muestras preparadas a tiempos intermedios se confirmó mediante isothermas de adsorción de nitrógeno (Fig. 2b, izq.) y la distribución de tamaño de poro (Fig. 2b, dcha.). Las imágenes obtenidas mediante microscopía de transmisión electrónica (Fig. 3b) demostraron que los materiales intermedios presentan una morfología mesoporosa sobre la que crece la nueva fase cristalina. La presencia de fragmentos de ambas zeolitas en las muestras mesoporosas se determinó mediante espectroscopía UV-Raman (Fig. 4b). La zeolita original (FAU) y la transformada (BEA) tienen bandas características asociadas a las vibraciones de las diferentes unidades de

construcción secundarias de cada estructura. Así, para la zeolita FAU original, es posible identificar las vibraciones de los anillos dobles de 6 miembros (D6R) y los anillos sencillos de 4 miembros (S4R) que forman su estructura. Por su parte la zeolita BEA presenta, además de la banda debida a sus S4R, otras dos bandas debidas a los anillos sencillos de 5 y 6 miembros (S5R y S6R, respectivamente) presentes en su estructura. En los estados iniciales la banda debida a D6R desaparece mientras aparece la debida a los S6R, los cuales se forman por la descomposición de los D6R. En los estados intermedios se observan bandas debidas a las dos estructuras (D6R, S4R, S5R y S6R).

10 La evolución de los parámetros texturales de los materiales, volúmenes de microporos y mesoporos, y el porcentaje de cristalinidad – determinados respectivamente a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno (Fig. 2b, izq.) y los espectros de difracción de rayos X (Fig. 1b) – confirmó que el control del tiempo de reacción permite determinar la composición de la fase cristalina y la mesoporosidad en el material híbrido preparado (Fig. 5b). La evolución de los fragmentos de zeolita presentes en las muestras, determinados mediante espectroscopía UV-Raman (Fig. 6b), confirma que las muestras contienen fragmentos de ambas zeolitas en su estructura. La relación de intensidades de las bandas S5R (solo presente en la zeolita BEA) y S4R (presente en ambas zeolitas) evoluciona desde 0 a un valor cercano a 1, lo que permite determinar la presencia de ambas zeolitas en los estados intermedios.

La actividad catalítica de los materiales presentados en los Ejemplos 1 y 2 se evaluó a partir de la reacción de alquilación Friedel-Crafts entre el indol y un alcohol voluminoso, concretamente, difenilmetanol (Fig. 7). Los productos obtenidos se identificaron mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) comparando el tiempo de retención con el de los productos puros. La conversión se calculó mediante la calibración del indol como reactivo limitante (GC-FID). La actividad catalítica (TOF) se calculó como mol de indol convertido después de 30 minutos de reacción por mol de sitios ácidos totales. A la vista de los resultados, se observa un incremento de la actividad catalítica de los materiales sintetizados a tiempos de transformación intermedios frente a las zeolitas original (FAU) y transformada (BEA). Esta mejora en las propiedades catalíticas en una reacción con reactivos y productos voluminosos puede asociarse a la presencia de mesoporosidad en las muestras preparadas respecto de las zeolitas original (FAU) y transformada (BEA).

35

Ejemplo 3: Material zeolítico híbrido compuesto por unidades estructurales de zeolitas tipo FAU y MFI obtenido mediante transformación interzeolítica parcial en presencia de agentes directores de estructura con propiedades surfactantes

- 5 La interconversión parcial de la zeolita CBV780 (FAU) microporosa original en zeolita ZSM-5 (MFI) se produjo mediante el uso de bromuro de hexadeciltripropilamonio (CTPAB) como agente director de estructura con propiedades surfactantes. En una síntesis típica, se agitó 1 g de zeolita CVB780 (FAU) en 28.5 ml de una solución acuosa de CTPAB (0.03 M) y NaOH (0.08 M) durante 1 h. La mezcla se transfirió a un autoclave
- 10 de acero inoxidable revestido de teflón y se calentó estáticamente a 150°C durante 39-96 horas. Los productos se filtraron, lavaron y secaron a 60°C durante la noche. La calcinación se llevó a cabo a 550°C durante 5 h ($2^{\circ}\text{C min}^{-1}$) para eliminar el compuesto orgánico CTPAB.
- 15 La interconversión de FAU a MFI se determinó mediante difracción de rayos X (Fig. 1c). Gracias al uso de isotermas de adsorción de nitrógeno (Fig.2c, izq.) y la distribución de tamaño de poro derivada (Fig. 2c, dcha.) se confirmó la presencia de mesoporosidad controlada y uniforme en las muestras. Las imágenes obtenidas mediante microscopía de transmisión electrónica (Fig. 3c), demostraron que los materiales intermedios
- 20 presentan una morfología intermedia entre los cristales de FAU (más pequeños, 200-500 nm) y los de MFI (grandes, 2-3 μm) conteniendo, además, mesoporos uniformes. Los fragmentos de zeolita presentes en las muestras mesoporosas se determinaron mediante espectroscopía UV-Raman (Fig. 4). La zeolita original (FAU) y la transformada (MFI) tienen bandas características asociadas a las vibraciones de las diferentes
- 25 unidades de construcción secundarias de cada estructura. Así, para la estructura FAU, es posible identificar las vibraciones de los anillos dobles de 6 miembros (D6R), anillos sencillos de 4 miembros (S4R). Por su parte la estructura MFI presenta una banda muy intensa debida a los anillos sencillos de 5 miembros (S5R) y otras dos menos intensas asociadas a S4R y S6R. A medida que se incrementa el tiempo de tratamiento, las
- 30 bandas asociadas a la zeolita FAU evolucionan hacia las de MFI, con la particularidad que incluso los materiales amorfos presentan claramente bandas asociadas a ambas fases. En los estados intermedios se observan claramente bandas debidas a las dos estructuras (D6R, S4R, S5R y S6R).
- 35 La evolución de los parámetros texturales de los materiales, volúmenes de microporos y mesoporos, y el porcentaje de cristalinidad – determinados respectivamente a partir de

las isothermas de adsorción de nitrógeno (Fig. 2c, izq.) y los espectros de difracción de rayos X (Fig. 1c) – confirmó que el control del tiempo de reacción permite determinar la composición de la fase cristalina y la mesoporosidad en el material preparado (Fig. 5c). La evolución de los fragmentos de zeolita presentes en las muestras, determinados mediante espectroscopía UV-Raman (Fig. 6c), confirma que las muestras contienen fragmentos de ambas zeolitas en su estructura.

Ejemplo 4: Material zeolítico híbrido compuesto por unidades estructurales de zeolitas tipo FAU y MFI obtenido mediante disolución parcial de zeolitas y posterior precipitación conjunta en presencia de agentes directores de estructura y agentes precipitantes

La disolución de zeolita FAU se produjo mediante tratamiento de CBV780 con hidróxido de sodio (NaOH). En una disolución típica, se agitó 1 g de zeolita CVB780 (FAU) en 50 ml de una disolución acuosa de NaOH (0.1 M) durante 1 h a 65°C. La mezcla se filtró y la disolución conteniendo los fragmentos de zeolita FAU se reservó (disolución A).

La disolución de zeolita MFI se produjo mediante tratamiento de CBV8014 con hidróxido de sodio (NaOH). En una disolución típica, se agitó 1 g de zeolita CBV8014 (MFI) en 50 ml de una disolución acuosa de NaOH (0.1 M) durante 1 h a 65°C. La mezcla se filtró y la disolución conteniendo los fragmentos de zeolita MFI se reservó (disolución B).

La síntesis del material zeolítico híbrido se realizó mediante la mezcla de volúmenes conocidos de las dos disoluciones anteriores y posterior precipitación de los sólidos mediante adición de un surfactante. Se obtuvieron mezclas de los fragmentos de las zeolitas FAU y MFI mezclando (i) 12.5 ml de disolución A y 37.5 ml de B; (ii) 25 ml de A y 25 ml de B; y (iii) 37.5 ml de A y 12.5 ml de B. Sobre estas mezclas se adicionó 1 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio bajo agitación magnética y ácido sulfúrico hasta reducir el pH a 9. La mezcla se calentó estáticamente 20 h a 100°C. Los productos se filtraron, lavaron y secaron a 60°C durante la noche. La calcinación se llevó a cabo a 550°C durante 5 h ($2^{\circ}\text{C min}^{-1}$) para eliminar el compuesto orgánico CTAB.

Ejemplo 5: Material zeolítico híbrido compuesto por unidades estructurales de zeolitas tipo FAU y MFI obtenido mediante cristalización parcial de dichas unidades y posterior precipitación conjunta en presencia de agentes directores de estructura y agentes precipitantes

La cristalización parcial de unidades estructurales de zeolita FAU se produjo mediante el uso de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) y bromuro de tetrametilamonio (TMABr) como agentes directores de estructura (SDAs), partiendo de disoluciones acuosas claras con una composición de gel molar de $2,4(\text{TMA})_2\text{O}:0,032\text{Na}_2\text{O}:1,0\text{Al}_2\text{O}_3:3,4\text{SiO}_2:370\text{H}_2\text{O}$.

- 5 Se preparó una primera disolución agitando TMAOH e isopropóxido de aluminio en agua. Por otro lado, se preparó una segunda disolución mediante agitación del TMABr con ortosilicato de tetraetilo (TEOS) hasta la formación de una disolución transparente. Las dos disoluciones se mezclaron durante 24 h a temperatura ambiente con agitación vigorosa, tras lo que se agregaron 0.4 ml de una disolución de NaOH (0.1 M).
- 10 Posteriormente, la mezcla se calentó estáticamente en un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón a 95 °C durante 12 h. Finalmente, se añadieron otros 0.4 ml de disolución de NaOH 0.1 M y se volvió a tratar en autoclave a 95°C durante otras 12 h.

- La síntesis de unidades estructurales de zeolita MFI se produjo mediante el uso de
- 15 TPAOH como SDA. La composición molar del gel de síntesis fue $60\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:15\text{TPAOH}:5\text{Na}_2\text{O}:500\text{H}_2\text{O}$. El procedimiento de preparación fue el siguiente: se añadió ortosilicato de tetraetilo (TEOS, 3.13 g) a la solución que contenía hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 25% en peso, 3.0 g). La mezcla se agitó a 80°C durante 24 h. Después se añadió a la mezcla anterior una solución que contenía agua (1.0 g), nitrato
- 20 de aluminio (0.19 g) e hidróxido de sodio (0.1 g). El gel preparado se calentó en estático a 170°C durante 8 h.

- La síntesis del material zeolítico híbrido se realizó mediante la mezcla de volúmenes conocidos de las dos disoluciones anteriores y posterior precipitación de los sólidos
- 25 mediante adición de un surfactante. Se obtuvieron mezclas de los fragmentos de las zeolitas FAU y MFI mezclando (i) 12.5 ml de disolución de fragmentos de FAU y 37.5 ml de MFI; (ii) 25 ml de FAU y 25 ml de MFI; y (iii) 37.5 ml de FAU y 12.5 ml de MFI. Sobre estas mezclas se adicionó 1 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio bajo agitación magnética y ácido sulfúrico hasta reducir el pH a 9. La mezcla se calentó estáticamente
- 30 20 h a 100°C. Los productos se filtraron, lavaron y secaron a 60°C durante la noche. La calcinación se llevó a cabo a 550°C durante 5 h (2°C min^{-1}) para eliminar el compuesto orgánico CTAB.

REIVINDICACIONES

1. Material zeolítico híbrido que comprende una estructura formada por una combinación de unidades estructurales zeolíticas diferentes, **caracterizado por que** dichas unidades estructurales pertenecen a, al menos, dos zeolitas diferentes.
5
2. Material zeolítico híbrido según la reivindicación anterior, donde las unidades estructurales zeolíticas pertenecen a al menos dos de los siguientes tipos de zeolitas: faujasita (FAU), beta (BEA), MFI, chabazita (CHA), mordenita (MOR), zeolita tipo L (LTL), ferrierita (FER) o Linde tipo A (LTA).
10
3. Material zeolítico híbrido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho material es parcial o sustancialmente amorfo.
- 15 4. Material zeolítico híbrido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho material es parcial o sustancialmente mesoporoso.
5. Material zeolítico híbrido según la reivindicación anterior, donde dicho material presenta una porosidad comprendida entre 0.05 y 1.5 cm³/g.
20
6. Material zeolítico según la reivindicación anterior, donde dicho material presenta una porosidad comprendida entre 0.1 y 0.9 cm³/g.
7. Material zeolítico híbrido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho material comprende adicionalmente elementos distintos al silicio y al aluminio.
25
8. Material zeolítico según la reivindicación anterior, donde dichos elementos comprenden átomos de galio, hierro, germanio y/o fósforo.
- 30 9. Material zeolítico híbrido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho material comprende una superficie funcionalizada.
10. Método de síntesis de un material zeolítico híbrido mediante transformación interzeolítica parcial, **caracterizado por que** comprende la realización de las siguientes etapas:
35

- 5
- a) mezclar al menos una zeolita con un agente director de estructura en una disolución acuosa básica con un pH comprendido entre 10 y 16;
 - b) someter la mezcla del paso a) a una temperatura comprendida entre 60-220°C por un periodo de tiempo de entre 2 horas y 2 semanas, generándose un material zeolítico híbrido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

11. Método de síntesis según la reivindicación anterior, donde:

- 10
- la etapa a) se lleva a cabo en una disolución acuosa básica con un pH comprendido entre 12 y 15; y/o
 - la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 90-190°C; y/o
 - la etapa b) se lleva a cabo por un periodo de tiempo comprendido entre 2 días y 7 días.

15

12. Método de síntesis según las reivindicaciones 10-11, que comprende adicionalmente las siguientes etapas:

- 20
- c) filtrar, lavar y secar el material zeolítico híbrido a una temperatura comprendida entre 25 y 120°C durante un periodo de tiempo de entre 1 y 48 horas; y,
 - d) una vez filtrado, lavado y secado, calcinar el material zeolítico híbrido a una temperatura comprendida entre 400 y 700°C durante un periodo de tiempo de entre 1 y 24 horas.

25

13. Método de síntesis según las reivindicaciones 10-12, donde la etapa a) se realiza con:

- al menos una zeolita tipo faujasita (FAU) o beta (BEA); y/o
- un agente director de estructura que comprende un catión inorgánico o una molécula orgánica.

30

14. Método de síntesis según la reivindicación anterior, donde la etapa a) se realiza con un agente director de estructura que comprende Li⁺, K⁺, Cs⁺, sal de amina cuaternaria, sal de fosfonio, haluro de tetrapropilamonio, haluro de tetraetilamonio o hidróxido de trimetiladamantilamonio.

35

15. Método de síntesis según las reivindicaciones 10-14, donde al menos el 90% del material zeolítico híbrido resultante de la etapa b) comprende unidades estructurales zeolíticas pertenecientes a una zeolita diferente a la del paso a).
- 5 16. Método de síntesis según las reivindicaciones 10-15, donde la zeolita se mezcla además con un surfactante en la etapa a).
17. Método de síntesis según la reivindicación anterior, donde el surfactante comprende un surfactante catiónico tipo amina o fosfina cuaternaria.
- 10 18. Método de síntesis según la reivindicación anterior, donde el surfactante catiónico comprende haluro de alquiltrimetilamonio o bromuro de hexadeciltrimetilamonio.
- 15 19. Método de síntesis según las reivindicaciones 10-15, donde la zeolita se mezcla con un agente director de estructura con propiedades surfactantes en la etapa a).
- 20 20. Método de síntesis según la reivindicación anterior, donde el agente director de estructura con propiedades surfactantes empleado en la etapa a) comprende haluro de alquiltripropilamonio, bromuro de hexadeciltripropilamonio o bromuro de hexadeciltriethylamonio.
21. Método de síntesis según las reivindicaciones 10-20, que comprende una etapa adicional de mezcla del material zeolítico híbrido con arcilla, alúmina y/o sílice.
- 25 22. Método de síntesis según la reivindicación anterior, donde dicha etapa adicional se realiza por extrusión o secado flash.
- 30 23. Método de síntesis de un material zeolítico híbrido por disolución parcial de varias zeolitas diferentes y posterior precipitación, **caracterizado por que** comprende la realización de las siguientes etapas:
- 35 a) obtener una pluralidad de unidades estructurales zeolíticas mediante disolución parcial e independiente de al menos dos tipos de zeolitas diferentes en una solución acuosa básica con un pH comprendido entre 13 y 16 a una temperatura entre 40-90°C por un periodo de tiempo entre 1 hora y 1 día;
- b) mezclar las unidades estructurales zeolíticas obtenidas en el paso a); y

c) ajustar el pH de la mezcla entre 6 y 13 y añadir un agente precipitante, generándose un material zeolítico híbrido según las reivindicaciones 1-9.

24. Método de síntesis de un material zeolítico híbrido por cristalización parcial de varias zeolitas diferentes y posterior precipitación, **caracterizado por que** comprende la realización de las siguientes etapas:

a) obtener una pluralidad de unidades estructurales zeolíticas mediante cristalización parcial de al menos dos tipos diferentes de zeolitas;

b) mezclar las unidades estructurales zeolíticas obtenidas en el paso a);

c) añadir un agente precipitante a la mezcla obtenida en el paso b), generándose un material zeolítico híbrido según las reivindicaciones 1-9.

25. Método de síntesis según la reivindicación anterior, donde la etapa a) comprende la mezcla, de manera independiente, de cada una de las zeolitas con un agente director de estructura en una disolución acuosa básica con un pH comprendido entre 10 y 16 por un tiempo comprendido entre 1 y 48 horas.

26. Método de síntesis según las reivindicaciones 23-25, donde la etapa c) se realiza con un agente precipitante que comprende un surfactante catiónico o un solvente orgánico.

27. Material zeolítico híbrido obtenido mediante uno cualquiera de los métodos de síntesis según las reivindicaciones 10-26.

28. Uso del material zeolítico híbrido según las reivindicaciones 1-9 para aplicaciones en catálisis, valorización de residuos, eliminación de contaminantes, adsorción y/o separación.

29. Uso del material zeolítico híbrido según la reivindicación anterior para aplicaciones como:

- catalizador en procesos de craqueo catalítico, alquilación, acilación, isomerización, oligomerización, hidrocrqueo, hidrotratamiento o transformación de biomasa;

- adsorbente en procesos de secado, purificación o separación;

- intercambiador iónico.

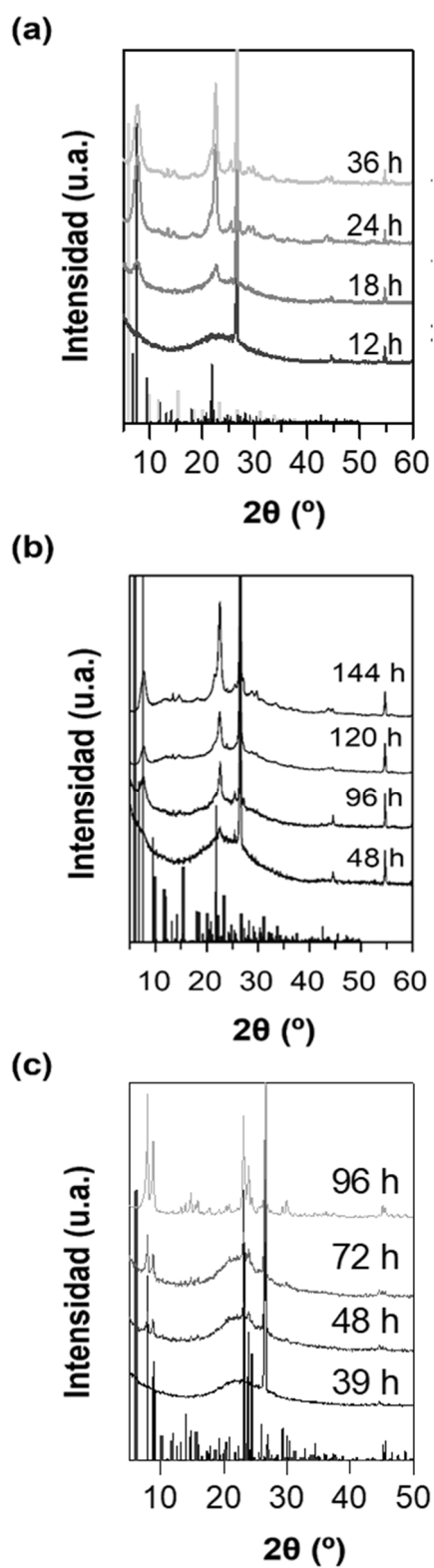


FIG. 1

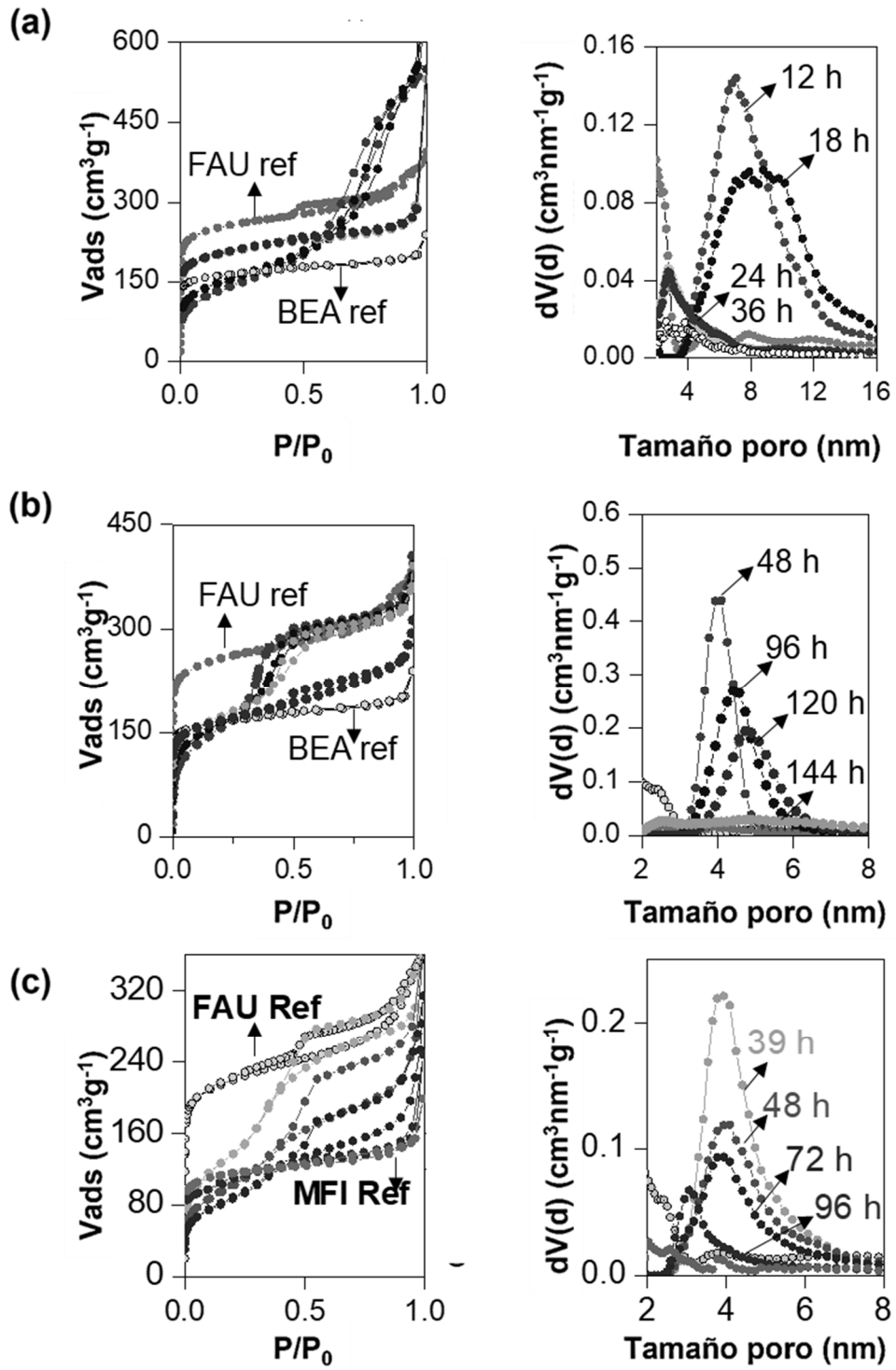


FIG. 2

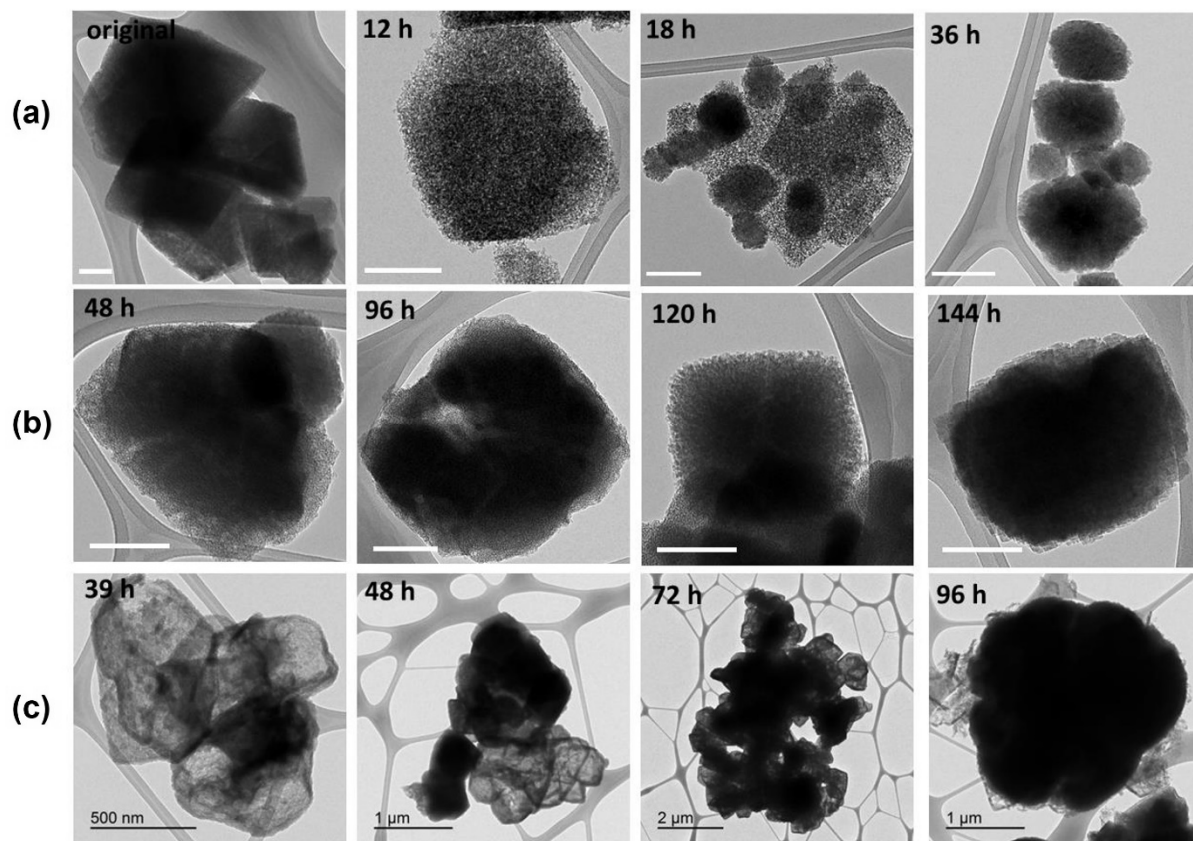


FIG. 3

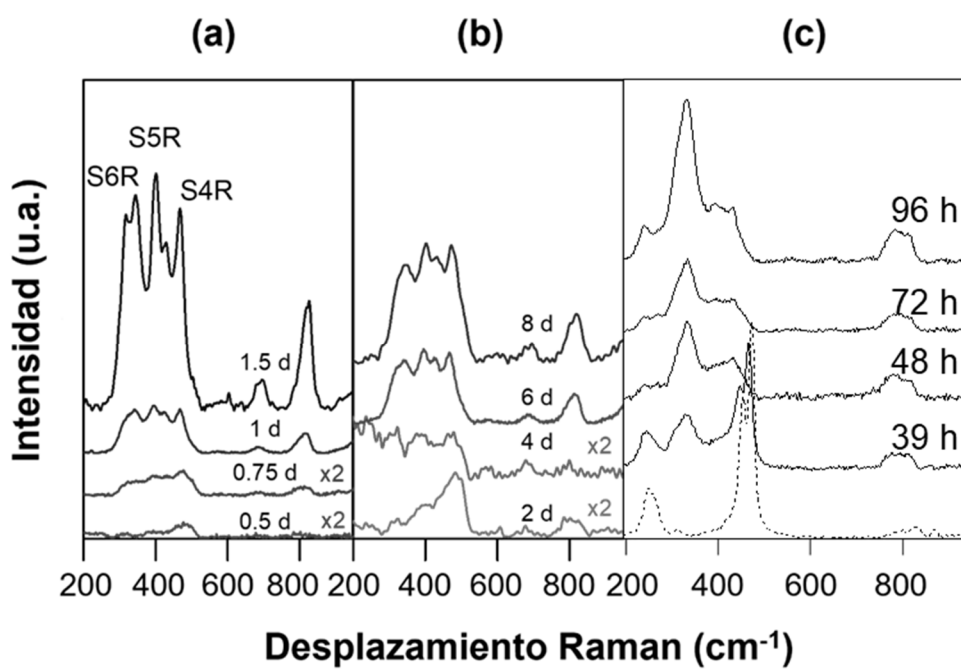


FIG. 4

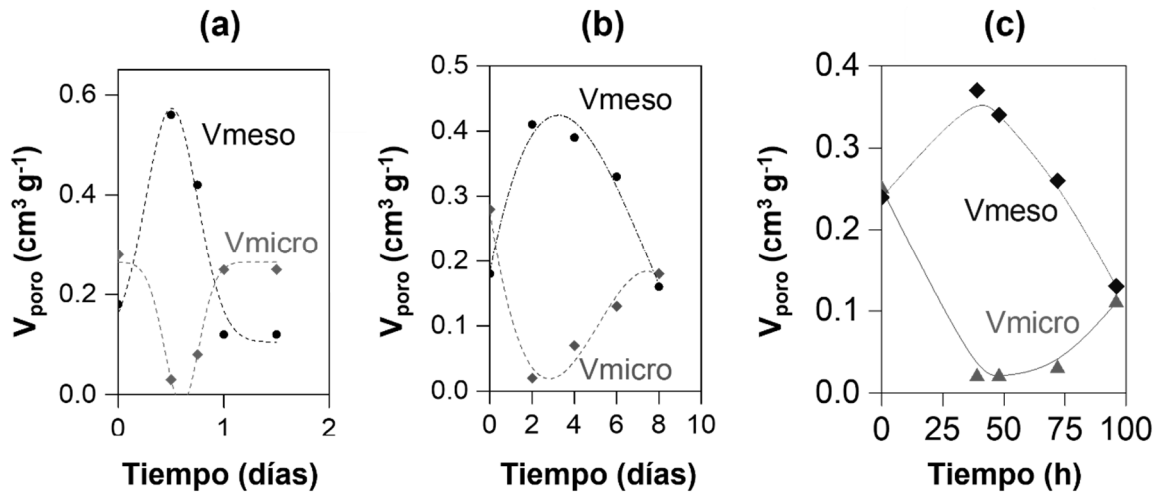


FIG. 5

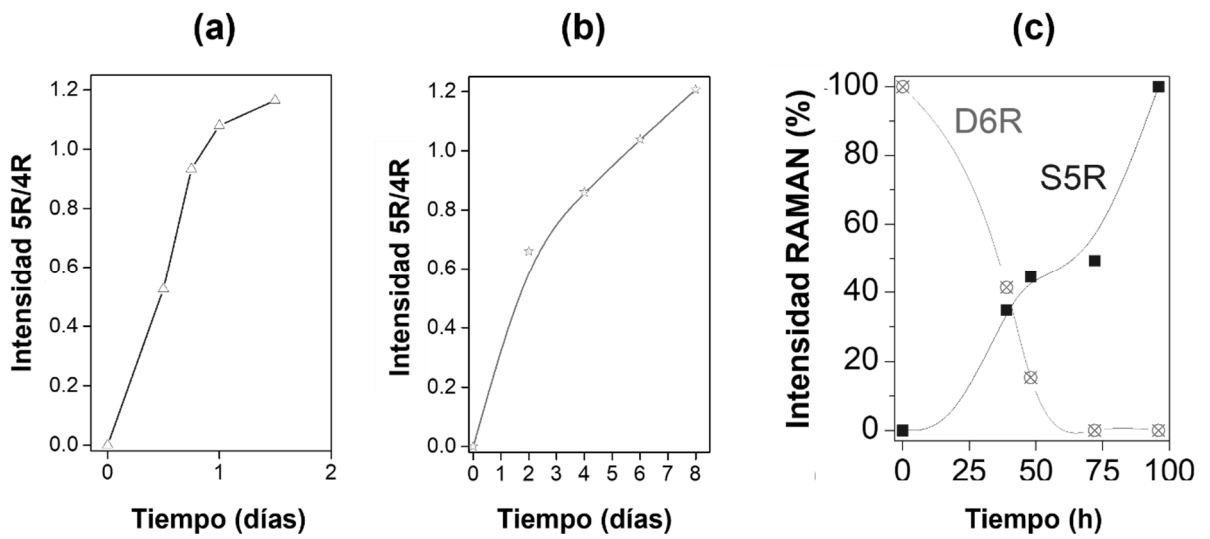


FIG. 6

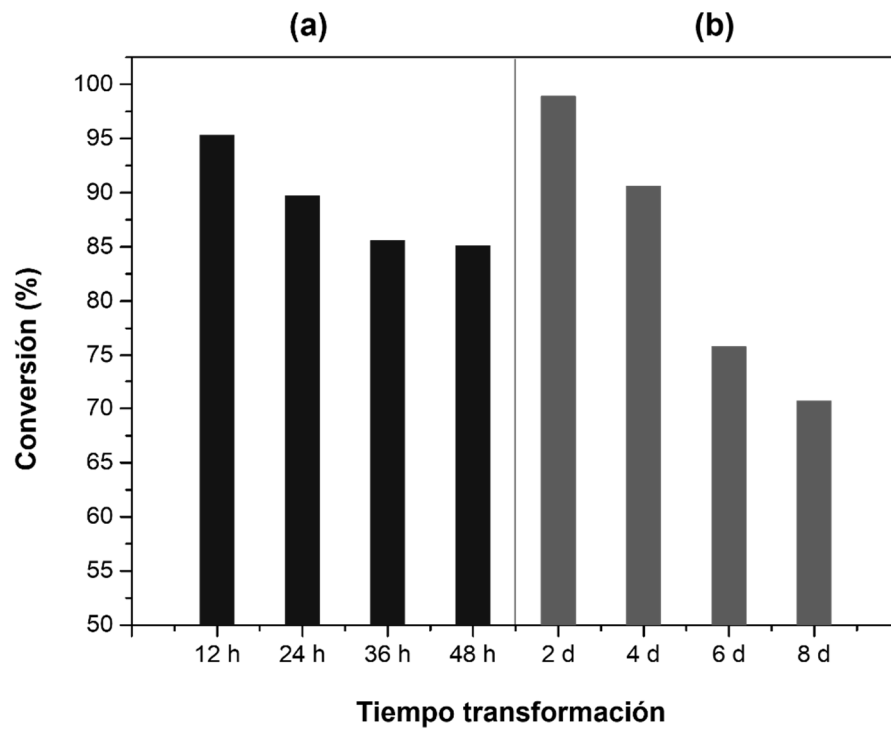


FIG. 7



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202230159

②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.02.2022

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J29/80** (2006.01)
B01J20/18 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2829385 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY et al.) 31/05/2021, pág. 9, líneas 18-30, ejemplos, pág.13.	1-29
A	WO 2019219629 A1 (UMICORE AG & CO KG) 21/11/2019, págs. 1-10, resumen.	1-29
A	CN 112158857 A (CATARC TIANJIN AUTOMOTIVE ENG RES INST CO LTD et al.) 01/01/2021, resumen.	1-29
A	CN 109289508 A (KUNSHAN GONG TONG ENVIRONMENTAL PROTECTION TECH CO LTD) 01/02/2019, resumen.	1-29
A	WO 2018091583 A1 (UMICORE AG & CO KG) 24/05/2018, resumen.	1-29

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
23.12.2022

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL