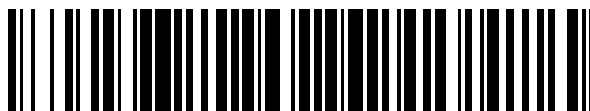


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 233**

51 Int. Cl.:

C01B 37/02 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2004 E 04814872 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012 EP 1701915**

54 Título: **Zeolita de tipo AEI y su uso en la conversión de compuestos oxigenados en olefinas**

30 Prioridad:

23.12.2003 US 532596 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.02.2013

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS, INC.
(100.0%)
5200 BAYWAY DRIVE
BAYTOWN, TX 77520-2101, US**

72 Inventor/es:

**CAO, GUANG;
STROHMAIER, KARL G.;
LI, HAILIAN;
GURAM, ANIL S.;
SAXTON, ROBERT J.;
MURAOKA, MARK T.;
YODER, JEFFREY C. y
YACCATU, KARIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 396 233 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 de tipo AEI y su uso en la conversión de compuestos oxigenados en olefinas.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a una zeolita con un tipo de estructura AEI y su uso en la conversión de compuestos oxigenados, en particular metanol, en olefinas, en particular etileno y propileno.

10 **Antecedentes de invención**

La conversión de compuestos oxigenados en olefinas (OTO, por sus siglas en inglés) es en la actualidad materia de intensa investigación debido a que tiene el potencial para reemplazar a la antigua tecnología de craqueo con vapor que hoy es el modelo en la industria para producir cantidades a escala mundial de etileno y propileno. Los volúmenes muy grandes implicados sugieren que existen incentivos económicos sustanciales para tecnologías alternativas que puedan suministrar altos rendimientos de olefinas ligeras de una manera con coste eficaz. Mientras el craqueo con vapor cuenta con reacciones térmicas no selectivas de hidrocarburos de la serie de la nafta a muy altas temperaturas, la OTO explota propiedades catalíticas y microarquitectónicas de tamices moleculares ácidos bajo condiciones de temperatura más suaves para producir altos rendimientos de etileno y propileno a partir de metanol.

La comprensión actual de las reacciones de OTO sugiere una compleja secuencia en que se pueden identificar tres etapas principales: (1) un periodo de inducción que conduce a la formación de una mezcla de carbón activo (compuestos alquil-aromáticos), (2) reacciones de alquilación-desalquilación de estos compuestos intermedios activos que conducen a productos y (3) una acumulación gradual de compuestos aromáticos de anillo condensado. La OTO es, por lo tanto, una transformación química inherentemente transitoria en que el catalizador está en un estado continuo de cambio. La capacidad del catalizador para mantener altos rendimientos de olefina durante periodos de tiempo prolongados cuenta con un discreto equilibrio entre las velocidades relativas a que tienen lugar los procedimientos anteriores. La formación de moléculas de tipo coque es de singular importancia debido a que su acumulación interfiere con la secuencia de reacciones deseada de varias maneras. En particular, el coque hace la mezcla de carbón inactiva, disminuye las velocidades de difusión de los agentes reaccionantes y los productos, aumenta el potencial para reacciones secundarias no deseadas y limita la vida del catalizador.

Durante las últimas dos décadas, se ha identificado que muchos materiales catalíticos son útiles para llevar a cabo reacciones OTO. Los tamices moleculares cristalinos son los catalizadores preferidos hoy debido a que aplican simultáneamente los requerimientos de acidez y morfológicos para las reacciones. Los materiales preferidos en particular son aluminosilicatos de anillo de ocho miembros, tales como los que tienen el tipo de estructura chabazita (CHA), así como silicoaluminofosfatos de la estructura CHA, tal como SAPO-34. Estos tamices moleculares presentan jaulas que son suficientemente grandes para tener cabida para compuestos intermedios aromáticos aunque permitiendo aún el transporte difusional de agentes reaccionantes y productos a, y fuera de, los cristales por aberturas de ventanas interconectadas de manera regular. Mediante complementación de tales características morfológicas con niveles apropiados de fuerza ácida y densidad ácida, se producen catalizadores de trabajo. La extensa investigación en este área indica que los silicoaluminofosfatos son en la actualidad catalizadores de OTO más eficaces que los aluminosilicatos. En particular, el control de la relación molar de sílice a alúmina es un requerimiento clave para el uso de aluminosilicatos en reacciones de OTO. Sin embargo, se continúan explorando las zeolitas de aluminosilicato para uso en OTO y parecen tener aún potencial no descubierto.

Los tamices moleculares se clasifican por la Comisión de la Estructura de la Asociación Internacional de la Zeolita según las reglas de la Comisión IUPAC en Nomenclatura de Zeolitas. Según esta clasificación, al tipo de estructura zeolitas y otros tamices moleculares microporosos cristalinos, por los que se ha establecido una estructura, se les asigna un código de tres letras y se describen en el Atlas of Zeolite Framework Types, 5ª edición, Elsevier, Londres, Inglaterra (2.001).

Un tamiz molecular conocido para el cual se ha establecido una estructura es el material designado como AEI, que es un tamiz molecular con poros definidos por dos series de canales generalmente perpendiculares, teniendo cada uno una dimensión transversal de aproximadamente 3,8 Angstrom. Los tamices moleculares del tipo de estructura AEI no existen en la naturaleza, pero se ha sintetizado una serie de aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos con el tipo de estructura AEI, incluyendo SAPO-18, ALPO-18 y RUW-18. Por otra parte, debido a su pequeño tamaño de poro, se han indicado tamices moleculares de tipo AEI como catalizadores adecuados para una variedad de procedimientos químicos importantes, incluyendo la conversión de compuestos oxigenados en olefinas. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. Nº 5.095.163.

Zones et al., patente de EE.UU. Nº 5.958.370, desvelan una zeolita de aluminosilicato designada SSZ-39 y con una relación molar de sílice a alúmina mayor que 10, tal como 10 a 100. Se produce SSZ-39 por cristalización de una mezcla acuosa que comprende fuentes activas de un elemento trivalente, tal como aluminio y un elemento

tetravalente, tal como silicio, en presencia de ciertos cationes de amonio cuaternario cíclicos o policíclicos tales como cationes N,N-dimetil-2,6-dimetilpiperidinio, como agentes iniciadores. La síntesis puede ser realizada en presencia de cristales simiente SSZ-39, pero no hay descripción de la presencia de iones fluoruro en la mezcla de síntesis.

La relación sílice a alúmina más alta ejemplificada para SSZ-39 en la patente de Zones et al. es 51. Por otra parte, en la columna 5, líneas 56 a 61, Zones et al., explican que SSZ-39 se puede sintetizar sólo directamente como un aluminosilicato, aunque sugiere que se puede aumentar la relación molar de sílice a alúmina, potencialmente para producir un material esencialmente sin aluminio, por uso de tratamientos de filtración o quelación de ácidos clásicos. Sin embargo, como se muestra en el Ejemplo Comparativo 13 a continuación, los intentos para desaluminizar SSZ-39 por filtración o quelación de ácido se han satisfecho con éxito sólo limitado y han fracasado en la producción de materiales con una relación de sílice a alúmina mayor que 100.

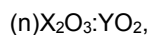
En un artículo titulado "Guest/Host Relationships in the Synthesis of the Novel Cage-Based Zeolites SSZ-35, SSZ-36 y SSZ-39", J. Am. Chem. Soc, 2.000, 122, páginas 263-273 Zones y algunos de los co-autores de la patente de EE.UU. N° 5.958.370 discuten la síntesis y la estructura de los tamices moleculares, SSZ-35, SSZ-36 y SSZ-39. Según este artículo SSZ-39 es isomorfo con el tamiz molecular de aluminofosfato de tipo de estructura AEI SAPO-18 y es un producto observado con frecuencia de síntesis que contiene alúmina superior usando agentes dirigentes de estructura de amina cuaternizada cíclica y policíclica. En particular, el artículo informa que, aunque SSZ-39 es producido a relaciones molares de sílice a alúmina de 30 con una variedad de agentes dirigentes, incluyendo compuestos de N,N-dimetil-2,6-dimetilpiperidinio, cuando aumenta la relación molar de sílice a alúmina a 40 o mayor, se producen otras fases cristalinas, tales como SSZ-35 y MFI y materiales con estructura tipo MTW.

No se han indicado hasta ahora aluminosilicatos con una relación sílice a alúmina mayor que 100 y todos los tamices moleculares de sílice con un tipo de estructura AEI.

La presente invención se refiere a la composición de una nueva zeolita de sílice superior con el tipo de estructura AEI, sus homólogos en que el silicio es reemplazado parcialmente o totalmente por otros elementos tetravalentes y sus diversos usos, incluyendo en la conversión de olefinas en compuestos oxigenados.

Sumario

En un aspecto, la invención reside en un material cristalino con un tipo de estructura AEI, en el que dicho material, en su forma anhidra, calcinada, tiene una composición que implica la relación molar:

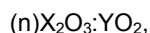


en la que X es un elemento trivalente, tal como aluminio, boro, hierro, indio y/o galio; Y es un elemento tetravalente tal como silicio, estaño, titanio y/o germanio; y n es de 0 a menor que 0,01, tal como de aproximadamente 0,001 a menor que 0,01, por ejemplo de aproximadamente 0,0025 a aproximadamente 0,008, típicamente de aproximadamente 0,003 a aproximadamente 0,007.

Convenientemente, el material cristalino calcinado contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ppm, por ejemplo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 ppm, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 ppm, en peso de un haluro, preferiblemente fluoruro.

En otra realización, el material cristalino está sustancialmente exento de fósforo en la estructura.

En un aspecto más, la invención reside en un procedimiento para producir olefinas que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto oxigenado orgánico en condiciones de conversión de compuestos oxigenados con un catalizador que comprende un material cristalino con un tipo de estructura AEI, en el que dicho material en su forma anhidra, calcinada, tiene una composición que implica la relación molar:



en la que X es un elemento trivalente, Y es un elemento tetravalente y n es de 0 a menor que 0,01, tal como de aproximadamente 0,001 a menor que 0,01, por ejemplo de aproximadamente 0,0025 a aproximadamente 0,008, típicamente de aproximadamente 0,003 a aproximadamente 0,007.

Se tiene que entender que el término "en su forma anhidra, calcinada" se usa en la presente memoria para referirse a un material que se ha calentado en el aire a una temperatura en exceso de 400°C durante 0,1 a 10 horas sin permitir que el material se rehidrate.

Breve descripción de los dibujos

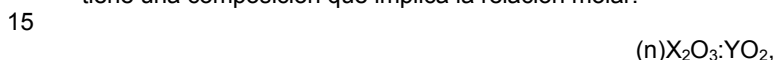
La Figura 1 es un patrón de difracción de rayos X del producto recién sintetizado del Ejemplo 1.

5 La Figura 2 es un patrón de difracción de rayos X del producto recién calcinado del Ejemplo 1.

Descripción detallada de las realizaciones

10 La presente invención se refiere a un nuevo material cristalino que tiene un tipo de estructura AEI. Además, la invención se refiere al uso de este nuevo material cristalino, tal como en un procedimiento para la conversión de compuestos oxigenados, en particular metanol, en olefinas, en particular etileno y propileno.

En su forma calcinada y anhidra, el material cristalino de estructura tipo AEI de la presente invención es poroso y tiene una composición que implica la relación molar:



en la que X (si está presente) es un elemento trivalente, tal como aluminio, boro, hierro, indio, galio o una combinación de los mismos, típicamente aluminio; Y es un elemento tetravalente, tal como silicio, estaño, titanio, germanio o una combinación de los mismos, típicamente silicio; y n es de 0 a menor que 0,01, tal como de aproximadamente 0,001 a menor que 0,01, por ejemplo de aproximadamente 0,0025 a aproximadamente 0,008, típicamente de aproximadamente 0,003 a aproximadamente 0,007. En el caso de que se haya usado un compuesto que contenga haluro en la síntesis del material, la forma calcinada del material cristalino de estructura tipo AEI de la presente invención se encuentra normalmente que contiene cantidades traza, típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ppm, por ejemplo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 ppm, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 ppm, en peso del haluro, preferiblemente fluoruro.

En una realización, el material cristalino de estructura tipo AEI de la presente invención está sustancialmente exento de fósforo en la estructura.

En su forma recién sintetizada, el material cristalino de estructura tipo AEI de la presente invención presenta una composición que implica la relación molar:



en la que X, Y y n son como se define en el párrafo precedente, R es al menos un agente dirigente orgánico y en la que m oscila de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2, tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1, z oscila de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 y x oscila de aproximadamente 0 a aproximadamente 2, tal como de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1. Los componentes R y F, que están asociados con el material como resultado de su presencia durante la cristalización, se retiran al menos parcialmente por métodos post-cristalización descritos de ahora en adelante más en particular. Típicamente, el material cristalino de estructura tipo AEI recién sintetizado de la presente invención contiene sólo bajos niveles de metal alcalino, generalmente de manera que la cantidad combinada de cualquier potasio y sodio sea menor que 50% del X_2O_3 sobre una base molar. Por esta razón, después de retirar el agente dirigente orgánico (R), el material generalmente presenta actividad catalítica sin una etapa de intercambio iónico preliminar para retirar cationes de metal alcalino.

En la medida deseada y dependiendo de la relación molar X_2O_3/YO_2 del material, cualquier catión en el material de estructura tipo AEI recién sintetizado se puede reemplazar de acuerdo con técnicas conocidas en la técnica, al menos en parte, por intercambio iónico con otros cationes. Los cationes de sustitución preferidos incluyen iones metálicos, iones hidrógeno, precursor de hidrógeno, por ejemplo, iones amonio y mezclas de los mismos. Cationes preferidos en particular son aquéllos que adaptan la actividad catalítica para ciertas reacciones de conversión de hidrocarburos. Estos incluyen hidrógeno, metales de tierras raras y metales de los Grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII del Sistema Periódico de los Elementos.

55 El material cristalino de estructura tipo AEI de la invención se puede preparar a partir de una mezcla de reacción que contiene una fuente de agua, una fuente de un óxido del elemento tetravalente Y, opcionalmente una fuente de un óxido del elemento trivalente X, al menos un agente dirigente orgánico (R) como se describe a continuación y típicamente un haluro o un compuesto que contiene haluro, tal como un fluoruro o un compuesto que contiene fluoruro, teniendo dicha mezcla de reacción una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, dentro de los siguientes intervalos:

60

Agentes reaccionantes	Útil	Típico
H ₂ O/YO ₂	0,1 a 20	2 a 10
Haluro/YO ₂	0 a 2	0,01 a 1
R/YO ₂	0,01 a 2	0,1 a 1
X ₂ O ₃ /YO ₂	0 a 0,5	0 a 0,1

Donde el elemento tetravalente Y es silicio, fuentes adecuadas de silicio incluyen silicatos, por ejemplo, ortosilicatos de tetraalquilo, sílice de combustión, tal como Aerosil (disponible en Degussa) y suspensiones acuosas coloidales de sílice, por ejemplo la vendida por E. I. du Pont de Nemours con el nombre comercial Ludox. En el caso de que el elemento trivalente X es aluminio, fuentes adecuadas de aluminio incluyen sales de aluminio, especialmente sales solubles en agua, tales como nitrato de aluminio, así como óxidos de aluminio hidratados, tales como boehmita y pseudoboehmita. En el caso de que el haluro sea fluoruro, las fuentes adecuadas de fluoruro incluyen fluoruro de hidrógeno, aunque se prefieren fuentes más benignas de fluoruro tales como fluoruros de metales alcalinos y sales de fluoruro del agente dirigente orgánico.

El agente dirigente orgánico R usado en la presente memoria comprende convenientemente una amina o compuesto de amonio cíclico, tal como un compuesto de piperidinio N-sustituido, por ejemplo un compuesto de tetraalquilpiperidinio, típicamente un compuesto de N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio. Los compuestos adecuados incluyen hidróxidos y sales, tales como haluros.

Convenientemente, la mezcla de reacción tiene un pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 14, tal como aproximadamente 4 a aproximadamente 10, por ejemplo aproximadamente 6 a aproximadamente 8.

Se puede llevar a cabo cristalización en condiciones estáticas o agitadas en un recipiente de reactor adecuado, tal como por ejemplo, jarras de polipropileno o autoclaves revestidos de Teflon® o de acero inoxidable, a una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 300°C, tal como aproximadamente 135°C a aproximadamente 175°C, durante un tiempo suficiente para se produzca cristalización. La formación del producto cristalino puede llevar a cualquier parte desde alrededor de 30 minutos hasta tanto como 2 semanas, tal como desde aproximadamente 45 minutos a aproximadamente 240 horas, por ejemplo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 120 horas. La duración depende de la temperatura empleada, requiriendo mayores temperaturas típicamente tratamientos hidrotérmicos más cortos.

La síntesis de la nueva zeolita se puede facilitar por la presencia de al menos 0,1 ppm, tal como al menos 10 ppm, por ejemplo al menos 100 ppm, convenientemente al menos 500 ppm de cristales simiente basado en peso total de la mezcla de reacción. Los cristales simiente pueden ser homoestructurales con el material cristalino de la presente invención, por ejemplo el producto de una síntesis previa o puede ser un material cristalino heteroestructural, tal como un tamiz molecular de estructura tipo LEV, CHA u OFF. Las siembras se pueden añadir a la mezcla de reacción como una suspensión coloidal en un medio líquido, tal como agua. La producción de suspensiones coloidales de siembra y su uso en la síntesis de tamices moleculares se desvelan en, por ejemplo, las Publicaciones de Patente Internacional N° WO 00/06493 y WO 00/06494 publicadas el 10 de febrero de 2.000 e incorporadas en la presente memoria por referencia.

Típicamente, el producto cristalino se forma en disolución y se puede recuperar por medios clásicos, tales como por centrifugación o filtración. El producto separado también se puede lavar, recuperar por centrifugación o filtración y secar.

Como resultado del proceso de cristalización, el producto cristalino recuperado contiene dentro de sus poros al menos una porción del agente dirigente orgánico usado en la síntesis. Típicamente, por lo tanto, el material recién sintetizado es tratado de manera que se retire el agente dirigente orgánico del tamiz molecular, dejando sitios catalíticos activos dentro de los canales microporosos del tamiz molecular abierto para contacto con una materia prima. Esto se lleva a cabo típicamente por calcinación o esencialmente calentando el tamiz molecular que comprende el iniciador a una temperatura de desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 800°C, en presencia de un gas que contiene oxígeno. En algunos casos, puede ser deseable calentar el tamiz molecular en un entorno con una concentración de oxígeno baja o cero. Este tipo de procedimiento se puede usar para eliminación parcial o completa del agente dirigente orgánico del sistema de poro intracristalino. En otros casos, en particular con agentes dirigentes orgánicos más pequeños, la eliminación completa o parcial del tamiz se puede llevar a cabo por procedimientos de desorción convencionales.

Una vez que se ha sintetizado el material cristalino de estructura tipo AEI de la invención, se puede formular en una composición de catalizador por combinación con otros materiales, tales como aglutinantes y/o materiales de matriz, que proporcionan dureza adicional o actividad catalítica para el catalizador acabado.

5 Materiales que se pueden mezclar con el material de estructura de tipo AEI de la invención pueden ser varios materiales inertes o catalíticamente activos. Estos materiales incluyen composiciones tales como caolín y otras arcillas, varias formas de metales de tierras raras, otros componentes catalíticos no zeolitas, componentes catalíticos zeolitas, alúmina o sol de alúmina, titania, circonia, cuarzo, sílice o sol de sílice y mezclas de los mismos. Estos componentes son también eficaces en la reducción del coste total del catalizador, actuando como un disipador térmico para favorecer la protección térmica del catalizador durante la regeneración, densificando al catalizador e incrementando la resistencia del catalizador. Cuando se mezcla con tales componentes, la cantidad de material cristalino contenido en el producto catalítico final oscila de 10 a 90 por ciento en peso del catalizador total, preferiblemente 20 a 70 por ciento en peso del catalizador total.

10 El material cristalino de estructura tipo AEI descrito en la presente memoria se puede usar para secar gases y líquidos; para separación molecular selectiva basada en tamaño y propiedades polares; como un intercambiador iónico; como un portador químico; en cromatografía de gases y como un catalizador en reacciones de conversión orgánicas. Ejemplos de usos catalíticos adecuados del material cristalino de estructura tipo AEI descritos en la presente memoria incluyen: (a) hidrocrackeo de materias primas residuales del petróleo pesadas, stocks cíclicos y otros stocks de carga de hidrocrackeo, normalmente en presencia de un componente de hidrogenación seleccionado de los Grupos 6 y 8 a 10 del Sistema Periódico de los Elementos; (b) desparafinado, incluyendo desparafinado por isomerización, para retirar de manera selectiva parafinas de cadena lineal de materias primas hidrocarbonadas que hierven típicamente por encima de 177°C, incluyendo refinados y lubricación de existencias base oleosas; (c) craqueo catalítico de materia primas hidrocarbonadas, tales como naftas, gasóleos y aceites residuales, normalmente en presencia de un catalizador de craqueo de poro grande, tal como zeolita Y; (d) oligomerización de olefinas de cadena lineal y ramificada que tienen de aproximadamente 2 a 21, preferiblemente 2 a 5 átomos de carbono, para producir olefinas medias a pesadas que son útiles para tanto combustibles, es decir, gasolina o un stock de mezcla de gasolinas y productos químicos; (e) isomerización de olefinas, en particular olefinas que tienen 4 a 6 átomos de carbono y especialmente buteno normal para producir iso-olefinas; (f) paso de alcanos inferiores, tales como metano, a hidrocarburos superiores, tales como etileno y benceno; (g) desproporcionamiento de hidrocarburos alquilaromáticos, tales como tolueno, para producir hidrocarburos dialquilaromáticos, tales como xilenos; (h) alquilación de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, con olefinas, tales como etileno y propileno, para producir etilbenceno y cumeno; (i) isomerización de hidrocarburos dialquilaromáticos, tales como xilenos, (j) reducción catalítica de óxidos de nitrógeno y (k) síntesis de monoalquilaminas y dialquilaminas.

35 En particular, el material cristalino de estructura tipo AEI descrito en la presente memoria es útil en la conversión catalítica de compuestos oxigenados en una o más olefinas, en particular etileno y propileno. Como se usa en la presente memoria, el término "compuestos oxigenados" se define que incluye, pero no está limitado necesariamente a alcoholes alifáticos, éteres, compuestos carbonílicos (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, carbonatos y similares) y también compuestos que contienen heteroátomos, tales como, haluros, mercaptanos, sulfuros, aminas y mezclas de los mismos. El resto alifático contendrá normalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

40 Los compuestos oxigenados representativos incluyen alcoholes alifáticos de cadena lineal o ramificados inferiores, sus equivalentes insaturados y sus análogos de nitrógeno, halógeno y azufre. Ejemplos de compuestos oxigenados adecuados incluyen: metanol; etanol; n-propanol; isopropanol; alcoholes C₄ - C₁₀; metil etil éter; dimetil éter; dietil éter; di-isopropil éter; metilmercaptano; sulfuro de metilo; metilamina; etilmercaptano; sulfuro de dietilo; dietilamina; cloruro de etilo; formaldehído; carbonato de dimetilo; dimetilcetona; ácido acético; n-alquilaminas, haluros de n-alquilo, sulfuros de n-alquilo que tienen grupos n-alquilo que comprenden el intervalo de desde aproximadamente 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono y mezclas de los mismos. En particular son compuestos oxigenados adecuados metanol, dimetil éter o mezclas de los mismos, lo más preferiblemente metanol. Como se usa en la presente memoria, el término "compuesto oxigenado" designa sólo el material orgánico usado como la alimentación. La carga total de alimentación a la zona de reacción puede contener compuestos adicionales, tales como diluyentes.

55 En el presente procedimiento de conversión de compuestos oxigenados, una materia prima que comprende un compuesto oxigenado orgánico, opcionalmente con uno o más diluyentes, se pone en contacto en la fase vapor en una zona de reacción con un catalizador que comprende el tamiz molecular de la presente invención en condiciones del procedimiento eficaces a fin de producir las olefinas deseadas. Alternativamente, el procedimiento se puede llevar a cabo en un líquido o una fase mixta vapor/líquido. Cuando se realiza el procedimiento en la fase líquida o una fase mixta vapor/líquido, pueden resultar diferentes velocidades de conversión y selectividades de materia prima a producto dependiendo del catalizador y las condiciones de reacción.

60 Cuando está presente, el diluyente o los diluyentes son en general no reactivos para la materia prima o la composición catalítica del tamiz molecular y se usa típicamente para reducir la concentración del compuesto oxigenado en la materia prima. Ejemplos no limitantes de diluyentes adecuados incluyen: helio, argón, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, parafinas esencialmente no reactivas (especialmente alcanos tales como metano, etano y propano), compuestos aromáticos esencialmente no reactivos y mezclas de los mismos. Los diluyentes más preferidos son agua y nitrógeno, siendo particularmente preferido agua. El diluyente o los diluyentes

pueden comprender de aproximadamente 1% en moles a aproximadamente 99% en moles de la mezcla de alimentación total.

5 La temperatura empleada en el procedimiento de conversión de compuestos oxigenados puede variar por un amplio intervalo, tal como de aproximadamente 200°C a aproximadamente 1.000°C, por ejemplo de aproximadamente 250°C a aproximadamente 800°C, incluyendo de aproximadamente 250°C a aproximadamente 750°C, convenientemente de aproximadamente 300°C a aproximadamente 650°C, típicamente de aproximadamente 350°C a aproximadamente 600°C y en particular de aproximadamente 400°C a aproximadamente 600°C.

10 Los productos olefínicos ligeros formarán, aunque no necesariamente en cantidades óptimas, en un amplio intervalo de presiones, incluyendo pero no limitado a presiones autógenas y presiones en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 kPa a aproximadamente 10 MPa. Convenientemente, la presión está en el intervalo de desde aproximadamente 7 kPa a aproximadamente 5 MPa, tal como en el intervalo de desde aproximadamente 50 kPa a aproximadamente 1 MPa. Las presiones anteriores son exclusivas del diluyente, si hay alguno presente, y se refieren a la presión parcial de la materia prima ya que se refiere a compuestos oxigenados y/o mezclas de los mismos. Los extremos inferior y superior de presión pueden afectar de manera adversa a la selectividad, conversión, velocidad de coquificación y/o velocidad de reacción.

20 El procedimiento debería continuar durante un periodo de tiempo suficiente para producir los productos olefínicos deseados. El tiempo de reacción puede variar de décimas de segundos a varias horas. El tiempo de reacción se determina en gran parte por la temperatura de reacción, la presión, el catalizador seleccionado, la velocidad espacial horaria ponderada, la fase (líquida o vapor) y las características de diseño del procedimiento seleccionado.

25 Un amplio intervalo de velocidades espaciales horarias ponderales (VEHP) para la materia prima funcionarán en el presente procedimiento. La VEHP se define como peso de alimentación (excluyendo diluyente) por hora por peso de un volumen de reacción total de catalizador de tamiz molecular (excluyendo inertes y/o cargas). La VEHP debería estar generalmente en el intervalo de desde aproximadamente 0,01 h⁻¹ a aproximadamente 500 h⁻¹, tal como de desde aproximadamente 0,5 h⁻¹ a aproximadamente 300 h⁻¹, por ejemplo de aproximadamente 0,1 h⁻¹ a aproximadamente 200 h⁻¹.

30 Una realización práctica de un sistema de reactor para el procedimiento de conversión de compuesto oxigenado es un reactor de lecho fluido circulante con regeneración continua, similar a un craqueador catalítico de fluido moderno. Generalmente no se prefieren lechos fijos para el procedimiento debido a que la conversión de compuesto oxigenado en olefina es un procedimiento muy exotérmico que requiere varias etapas con interrefrigerantes u otros dispositivos de refrigeración. La reacción también da como resultado una alta caída de presión debido a la producción de gas de baja presión, baja densidad.

35 Debido a que el catalizador debe regenerarse con frecuencia, el reactor debería permitir la fácil eliminación de una porción del catalizador para un regenerador, en el caso de que se someta el catalizador a un medio de regeneración, tal como un gas que comprende oxígeno, por ejemplo aire, para eliminar por combustión coque del catalizador, que restaura la actividad catalítica. Las condiciones de temperatura, presión parcial de oxígeno y tiempo de contacto en el regenerador se debería seleccionar para conseguir un contenido en coque sobre catalizador regenerado de menos de aproximadamente 0,5% en peso. Al menos una porción del catalizador regenerado se debería devolver al reactor.

45 En una realización, se precalienta el catalizador con dimetil éter, una composición de aldehído C₂-C₄ y/o una composición de olefina C₄-C₇ para formar un co-catalizador hidrocarbonado integrado dentro de la estructura porosa del tamiz molecular de estructura tipo AEI previamente al catalizador que se esté usando para convertir compuestos oxigenados en olefinas. Deseablemente, el pretratamiento se realiza a una temperatura de al menos 10°C, tal como al menos 25°C, por ejemplo al menos 50°C, mayor que la temperatura usada para la zona de reacción del compuesto oxigenado y se dispone para producir al menos 0,1% en peso, tal como al menos 1% en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 5% en peso del co-catalizador hidrocarbonado integrado, basado en peso total del tamiz molecular. Tal tratamiento preliminar para aumentar el contenido en carbono del tamiz molecular se conoce como "pre-mezcla" y se describe además en las Solicitudes de Patente de EE.UU. N° de Serie 10/712668, 10/712952 y 10/712953 todas las cuales se presentaron el 12 de noviembre de 2.003.

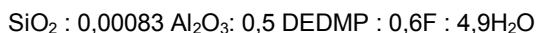
La invención se describirá ahora más en particular con referencia a los siguientes Ejemplos y los dibujos adjuntos.

60 En los Ejemplos, los datos de difracción de rayos X se recogieron con un Difractómetro de Rayos X de polvo Philips, provisto de un detector de centelleo con monocromador de grafito, usando radiación K-alfa de cobre. Los datos de difracción se registraron por barrido en etapas a 0,02 grados de dos-theta, donde theta es el ángulo de Bragg y un tiempo de cómputo de 1 segundo para cada etapa. El espaciamiento interplanar, d's, se calculó en unidades Angstrom y las intensidades relativas de las líneas, I/I₀, donde I₀ es la intensidad de la línea más fuerte, por encima del fondo se determinaron por integración de las intensidades de los picos.

65

Ejemplo 1

Se añadieron 0,143 ml de una disolución acuosa de 23,5 mg/ml de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 3,717 ml de una disolución acuosa 0,7236 molar de hidróxido de N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio ($\text{DEDMP}^+ \text{OH}^-$) seguido por 1,200 ml de ortosilicato de tetraetilo. Se agitó de manera continua la mezcla resultante en un envase sellado durante 2 horas a temperatura ambiente hasta que se hidrolizó completamente todo el ortosilicato de tetraetilo. A la disolución clara resultante se añadieron 0,117 ml de una disolución acuosa al 48% en peso de ácido fluorhídrico que dio como resultado inmediatamente la producción de una suspensión acuosa. Esta suspensión acuosa se homogenizó además por agitación y se expuso a aire para evaporación de agua y etanol hasta que se obtuvo una mezcla de suspensión acuosa espesa. Se evaporó además agua extra de la mezcla en suspensión acuosa en condiciones estáticas para proporcionar 1.317 mg de un gel sólido seco con la siguiente composición molar:



A este sólido se añadieron con agitación mecánica 5 mg (0,38% en peso basado en el gel sólido seco) de un material de siembra, AEI con una relación atómica Si/Al de 8,9 y relación atómica Si/Na de 26,4. La mezcla resultante de sólidos se transfirió a un reactor de presión de 5 ml revestido de Teflon® y se cristalizó a 150°C durante 65 horas bajo rotación lenta (aproximadamente 6 rad/s (60 rpm)). Después de refrigeración, se recuperó el sólido resultante por centrifugación, se lavó con agua destilada y se secó a 100°C para proporcionar 373 mg de un sólido microcristalino blanco (rendimiento del 28,3% basado en el peso del gel seco o rendimiento del 91,4% basado en SiO_2).

El producto recién sintetizado tenía el patrón de difracción de rayos X mostrado en la Figura 1 y resumido en la Tabla 1 a continuación. Se puso una porción (100 mg) del producto recién sintetizado en un horno de mufla y se calentó a 600°C durante 15 h en el aire. El material calcinado era de aspecto blanco. El patrón de difracción de rayos X para el material calcinado se muestra en la Figura 2 y la Tabla 2. Los datos de rayos X demostraron que el material tenía una estructura de tipo AEI.

Tabla 1 — Patrón de Difracción de Rayos X de Producto Recién Sintetizado del Ejemplo 1

2 Theta	d(Å)	100 I/I ₀
9,77	9,049	100,0
10,90	8,112	6,7
13,13	6,736	3,8
14,35	6,165	3,6
15,16	5,841	10,8
16,37	5,412	39,3
17,36	5,105	32,5
17,59	5,039	44,6
19,45	4,560	1,4
20,06	4,423	15,9
20,51	4,326	15,5
20,97	4,234	34,2
21,79	4,076	18,4
22,51	3,946	4,1
23,56	3,773	1,3
24,39	3,647	27,6
24,56	3,621	14,1
25,63	3,473	7,0
26,34	3,381	12,2
26,92	3,309	16,7
27,62	3,227	0,7
28,43	3,137	13,1
28,77	3,101	1,9
30,05	2,971	5,9
30,46	2,932	8,2
31,04	2,879	11,7

(continuación)

2 Theta	d(Å)	100 I/I ₀
31,39	2,847	4,0
31,65	2,825	14,8
32,39	2,761	2,4
32,84	2,725	12,4
33,25	2,692	3,3
33,43	2,678	5,5
34,20	2,620	2,2
35,05	2,558	1,4
36,79	2,441	2,2
37,00	2,428	2,3
40,03	2,251	2,7
41,92	2,153	2,4
42,22	2,139	1,8
43,74	2,068	1,6
44,15	2,050	2,4
44,59	2,030	1,6

Tabla 2 — Patrón de Difracción de Rayos X de Producto Recién Calcinado del Ejemplo 1

2 Theta	d(Å)	100 I/I ₀
9,65	9,157	100,0
10,78	8,197	21,8
13,11	6,750	11,3
13,66	6,478	4,4
14,12	6,266	1,2
16,30	5,435	10,8
17,13	5,172	16,3
17,43	5,083	15,6
19,28	4,599	3,0
19,89	4,461	3,3
20,28	4,375	5,6
20,92	4,243	10,4
21,61	4,108	6,3
22,22	3,997	0,4
23,44	3,792	0,5
24,22	3,672	9,6
25,54	3,485	1,1
26,16	3,404	2,0
26,32	3,383	2,8
26,62	3,345	5,3
27,44	3,248	0,6
28,17	3,165	4,5
29,64	3,012	0,8
29,98	2,978	1,2
30,37	2,941	3,1
30,82	2,899	2,7
31,16	2,868	1,7
31,55	2,833	6,9

(continuación)

2 Theta	d(Å)	100 I/Io
32,01	2,794	1,3
32,59	2,746	4,0
32,89	2,721	1,4
33,12	2,702	2,8
33,43	2,679	1,0
34,19	2,621	0,6
34,71	2,583	0,4
35,20	2,547	0,6
36,33	2,471	0,6
36,97	2,430	0,6
39,55	2,277	0,6
39,90	2,258	0,7
41,66	2,166	1,0
41,92	2,153	0,7
43,75	2,068	1,2

El análisis SEM mostró partículas con una morfología de placa gruesa y un tamaño de aproximadamente 1,5 micrómetros de espesor por aproximadamente 2,5 micrómetros de ancho y aproximadamente 2,5 micrómetros de largo. El análisis EDS demostró que el material recién sintetizado contenía una cantidad no detectable (< 5.000 ppm) de alúmina y tenía una relación atómica Si/F de 14,8. El análisis elemental para Si, Al, F proporcionó Al: 0,13%; Si: 35,94%; y F: 1,54%, correspondiendo a una relación Si/Al de 266 (una relación molar de sílice a alúmina de 532) y una relación Si/F de 15,8 en el producto recién sintetizado.

Ejemplo 2

El material recién sintetizado del Ejemplo 1 fue prensado a un gránulo a 30.000 psig ($2,07 \times 10^5$ kPa) y después se molió y se tamizó a entre 80 y 125 μm . Se pesaron dos muestras separadas del material de tamaño especificado entre 21 y 22 mg y se mezclaron por separado con 90 mg de 100 μm de carburo de silicio. Estas mezclas se cargaron en tubos de diámetro interno de 1,9 mm separados sellados en el fondo con una frita de cuarzo. Se sellaron los tubos en bloques del reactor calentado y se calcinaron después los catalizadores a 540°C bajo aire fluyendo durante 2 horas para efectuar la eliminación de iniciador orgánico. Se sometieron después los catalizadores calcinados a metanol bajo una variedad de condiciones como se detalla a continuación.

Condición 1: Se pusieron en contacto los catalizadores con una mezcla de 85% de metanol en N_2 a 540°C, velocidad espacial horaria ponderada (VEHP) de aproximadamente 100 y presión parcial de metanol de 40 psia (276 kPa). Durante la reacción de metanol, se recogieron los efluentes del reactor y se almacenaron a intervalos de tiempo para análisis por cromatografía de gases. Después de la reacción de metanol se sometieron los catalizadores a un flujo de oxígeno del 50% en nitrógeno a 550°C durante aproximadamente 90 minutos para separar por combustión el coque depositado. Los efluentes del reactor se analizaron por espectroscopía infrarroja con cuantificación de tanto monóxido de carbono como dióxido de carbono para determinar las cantidades de deposición de coque.

Condición 2: Se pusieron en contacto los catalizadores con una mezcla de 73% de metanol en N_2 a 540°C, velocidad espacial horaria ponderal (VEHP) de aproximadamente 50 y presión parcial de metanol de 40 psia (276 kPa). Durante la reacción de metanol, se recogieron los efluentes del reactor y se almacenaron a intervalos de tiempo para análisis por cromatografía de gases. El tiempo total de reacción fue 50 minutos. Después de la reacción de metanol se sometieron los catalizadores a un flujo de 50% de oxígeno en nitrógeno a 550°C durante aproximadamente 90 minutos para separar por combustión coque depositado. Los efluentes del reactor se analizaron por espectroscopía infrarroja con cuantificación de tanto monóxido de carbono como dióxido de carbono para determinar las cantidades de deposición de coque.

Condición 3: Se pusieron en contacto los catalizadores con una mezcla de 95% de metanol en N_2 a 450°C, velocidad espacial horaria ponderal (VEHP) de aproximadamente 400 y presión parcial de metanol de 40 psia (276 kPa). El tiempo total de reacción fue 70 minutos. Durante la reacción de metanol, se recogieron los efluentes del reactor y se almacenaron a intervalos de tiempo para análisis por cromatografía de gases. Después de la reacción de metanol se sometieron los catalizadores a un flujo de 50% de oxígeno en nitrógeno a 550°C durante aproximadamente 90 minutos para separar por combustión coque depositado. Los efluentes del reactor se analizaron por espectroscopía infrarroja con cuantificación de tanto monóxido de carbono como dióxido de carbono para determinar las cantidades de deposición de coque.

Se calcularon las selectividades para una variedad de productos hidrocarbonados para estas reacciones y los resultados se muestran en la Tabla 3. Los valores proporcionados a continuación son promedios de cada selectividad individual por la reacción completa. Cada valor representa un promedio de las selectividades obtenidas a partir de las dos repeticiones individuales.

5

	Condición 1	Condición 2	Condición 3
C ₁	1,3	2	0,6
C ₂ [°]	0,2	0,3	0,1
C ₂ ⁼	26,5	27,3	18,5
C ₃ [°]	0,2	0,2	0,2
C ₃ ⁼	48,6	47,5	51,1
C ₄	17,6	17,4	22,7
C ₅ ⁺	5,1	4,8	6,4
Coque	0,4	0,6	0,7

Ejemplo 3

10 El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió pero siendo la escala de preparación 10 veces la del Ejemplo 1, siendo de otro modo todos los parámetros esencialmente los mismos. En una primera preparación, la hidrólisis del ortosilicato de tetraetilo en hidróxido de N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio se realizó durante dos horas, mientras en una segunda preparación la hidrólisis fue durante 16 horas. En el primer caso el producto resultante fue una mezcla de materiales de estructura de tipo AEI y SFF; mientras en el segundo caso se produjo una fase esencialmente pura con la estructura de tipo AEI. La fase AEI pura tenía una relación Si/Al de 233 por análisis químico y una morfología de placa espesa con un tamaño de aproximadamente 0,8 micrómetros de espesor por aproximadamente 1,0 micrómetro de ancho y aproximadamente 1,0 micrómetro de largo.

15

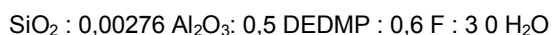
Ejemplo 4

20 Se añadieron 0,429 ml de una disolución acuosa de 23,5 mg/ml de Al(NO₃)₃·9H₂O a 3,737 ml de una disolución acuosa 0,7199 molar de hidróxido de N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (DEDMP⁺ OH⁻) seguido por 1.200 ml de ortosilicato de tetraetilo. Se agitó de manera continua la mezcla resultante en un envase sellado durante 2 horas a temperatura ambiente hasta que se hidrolizó completamente todo el ortosilicato de tetraetilo. A la disolución clara resultante se añadieron 0,117 ml de una disolución acuosa al 48% en peso de ácido fluorhídrico que inmediatamente dio como resultado la producción de una suspensión acuosa. Se homogeneizó esta suspensión acuosa por agitación y exposición al aire para evaporación de agua y etanol hasta que se obtuvo una mezcla de suspensión espesa. A la suspensión acuosa espesa resultante se añadieron con agitación mecánica 2 mg (0,15% en peso basado en el gel sólido seco) de siembra de AEI como una mezcla al 10% en agua. La siembra de AEI presentaba una relación atómica Si/Al de 8,9 y relación atómica Si/Na de 26,4. Se evaporó agua extra de la mezcla de suspensión acuosa en condiciones estáticas para proporcionar 1.141 mg de un gel sólido seco con la siguiente composición molar permitiendo las siembras:

20

25

30



35

La mezcla de sólidos resultante se transfirió a un reactor de presión de 5 ml revestido de Teflon® y cristalizó a 150°C durante 65 horas bajo rotación lenta (aproximadamente 6 rad/s (60 rpm)). Después de refrigeración, el sólido resultante se recuperó por centrifugación, se lavó con agua destilada y se secó a 100°C para proporcionar 372 mg de un sólido microcristalino blanco (rendimiento de 32,6% basado en el peso del gel seco o rendimiento del 91,2% basado en SiO₂). El análisis de rayos X confirmó que el material era una fase esencialmente pura con la estructura de tipo AEI.

40

Ejemplos 5 a 11

45 El procedimiento del Ejemplo 4 se repitió pero con la cantidad de la disolución acuosa de 23,5 mg/ml de Al(NO₃)₃·9H₂O que se varió para producir geles sólidos secos con las composiciones molares SiO₂/Al₂O₃ (permitiendo la presencia de la siembra de AEI) como se señala en la Tabla 4.

Ejemplo 12

5 Se calcinaron los materiales recién sintetizados de los Ejemplos 4 a 11 como en el Ejemplo 2 y después se pusieron en contacto los productos con una mezcla de metanol al 80% en N₂ a 400°C, una presión parcial de metanol de 40 psia (276 kPa) y una velocidad espacial horaria ponderal (VEHP) de aproximadamente 50. Los resultados se resumen en la Tabla 4, que también incluye los resultados obtenidos en el Ejemplo 21 de la patente de EE.UU. N° 5.958.370 cuando se usa un catalizador SSZ-39 para convertir metanol en olefinas a 400°C.

Tabla 4

Ejemplo	gel de SiO ₂ /Al ₂ O ₃	C ₂ = rendimiento, % en peso	C ₃ = rendimiento, % en peso
4	362	13,33	50,35
5	518	13,66	51,15
6	660	13,91	51,06
7	790	14,19	51,65
8	1.020	13,89	51,51
9	1.122	14,23	51,93
10	1.218	13,74	51,73
11	1.306	14,30	51,85
Ejemplo 21 de la patente de EE.UU. 5.958.370		20,76	35,15

10 Se verá que los materiales cristalinos del Ejemplo 4 a 11 proporcionaron cada uno una relación considerablemente mayor de rendimiento de propileno a rendimiento de etileno que el material de SSZ-39 del Ejemplo 21 de la patente de EE.UU. N° 5.958.370.

15 Ejemplo 13

Se preparó SSZ-39 según la patente de EE.UU. N° 5.958.370 usando hidróxido de N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio como el iniciador orgánico. El análisis químico indicó que la muestra de SSZ-39 contenía 2,53% en peso de Al, 32,2% en peso de Si y 0,28% en peso de Na. La relación Si/Al fue por lo tanto 12,2.

20 Se calcinó la muestra de SSZ-39 a 600°C en aire durante 3 horas para retirar el iniciador orgánico. Se suspendió la muestra calcinada en disolución acuosa de NH₄NO₃ al 10% dos veces para efectuar intercambio iónico de amonio. Después se sometió la muestra de intercambio iónico a vaporización (700°C durante 5 horas en vapor al 100% a presión atmosférica) para intentar efectuar desaluminación de estructura. Se trataron además 0,5 g de esta muestra al vapor con 25 ml, ácido clorhídrico 1 N a 60°C durante 3 horas. Se filtró el sólido y se lavó cuidadosamente con agua desionizada y se secó antes de que se realizara análisis elemental. El análisis químico indicó que la muestra al vapor y filtrada de ácido contenía 2,92% en peso de Al, 36,0% en peso de Si y 0,00% de Na. La relación Si/Al fue por lo tanto 11,8, que es esencialmente sin cambio de la de la muestra original.

30 Así este ejemplo ilustra que la técnica convencional de vaporización y filtración de ácido es ineficaz para aumentar la relación Si/Al de aluminosilicato con la estructura de tipo AEI.

35 Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado por referencia a realizaciones particulares, los expertos en la materia apreciarán que la invención se presta a variaciones no ilustradas necesariamente en la presente memoria. Por esta razón, entonces, se debería hacer referencia exclusivamente a las reivindicaciones adjuntas para fines de determinación del verdadero alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material cristalino que tiene un tipo de estructura AEI, en el que dicho material, en su forma calcinada, anhidra, presenta una composición que implica la relación molar:
- $$(n)X_2O_3:YO_2,$$
- en la que X es un elemento trivalente, Y es un elemento tetravalente y n es de 0 a menor que 0,01.
- 10 2. El material cristalino según la reivindicación 1, en el que dicho material está exento sustancialmente de fósforo en la estructura.
- 15 3. El material cristalino según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que n es de aproximadamente 0,001 a menor que 0,01.
4. El material cristalino según cualquier reivindicación precedente, en el que n es de aproximadamente 0,0025 a aproximadamente 0,008.
- 20 5. El material cristalino según cualquier reivindicación precedente, en el que n es de aproximadamente 0,003 a aproximadamente 0,007.
6. El material cristalino según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho material, en su forma calcinada, contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ppm en peso de un haluro.
- 25 7. El material cristalino según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho material, en su forma calcinada, contiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 ppm en peso de un haluro.
8. El material cristalino según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho material, en su forma calcinada contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 ppm, en peso de un haluro.
- 30 9. El material cristalino según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que dicho haluro comprende fluoruro.
- 35 10. El material cristalino según cualquier reivindicación precedente, en el que X es aluminio, boro, hierro, indio, galio o una combinación de los mismos.
11. El material cristalino según cualquier reivindicación precedente, en el que Y es silicio, estaño, titanio, germanio o una combinación de los mismos.
- 40 12. El material cristalino según cualquier reivindicación precedente, en el que Y es silicio.
13. El material cristalino según cualquier reivindicación precedente, en el que X es aluminio.
- 45 14. El material cristalino según la reivindicación 12, en el que n es cero.
15. Un procedimiento de conversión orgánica que comprende poner en contacto una materia prima orgánica con un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 50 16. El procedimiento según la reivindicación 15, en el que dicha materia prima comprende un compuesto oxigenado y el procedimiento comprende convertir dicho compuesto oxigenado en un producto olefínico.
17. El procedimiento según la reivindicación 16, en el que dicho compuesto oxigenado orgánico comprende metanol, dimetil éter o una mezcla de los mismos.

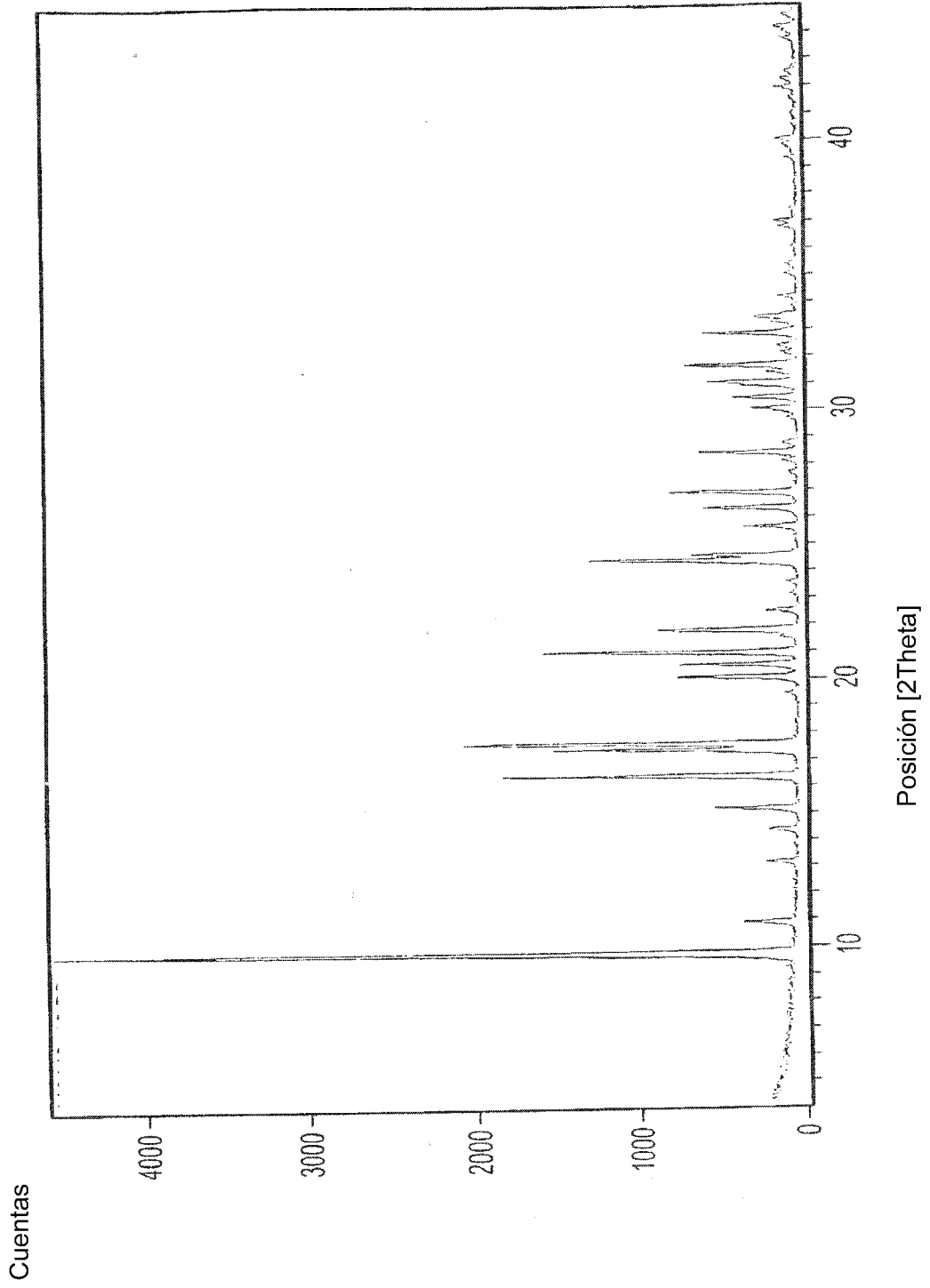


Figura 1

Figura 2

