

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 947**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C01B 37/06 | (2006.01) |
| C01B 37/08 | (2006.01) |
| C01B 39/54 | (2006.01) |
| B01J 29/84 | (2006.01) |
| B01J 29/85 | (2006.01) |
| C10G 29/20 | (2006.01) |
| C10G 45/04 | (2006.01) |
| C10G 45/60 | (2006.01) |
| C10G 47/12 | (2006.01) |
| C10G 50/00 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2013 PCT/US2013/041049**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14003907**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2013 E 13810651 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2867167**

54 Título: **Tamices moleculares de metalofosfato, método de preparación y uso**

30 Prioridad:

29.06.2012 US 201213537305
29.06.2012 US 201213537337

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2017

73 Titular/es:

UOP LLC (100.0%)
25 East Algonquin Road P.O. Box 5017
Des Plaines, Illinois 60017-5017, US

72 Inventor/es:

LEWIS, GREGORY J.;
KNIGHT, LISA M.;
JAKUBCZAK, PAULINA y
STANCZYK, JUSTIN E.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 627 947 T3

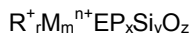
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Tamices moleculares de metalofosfato, método de preparación y uso

CAMPO DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a una nueva familia de tamices moleculares de metalofosfato microporosos cargados denominados AIPO-57. Se representan mediante la fórmula empírica de:



en la que M es un metal de estructura divalente tal como magnesio o cinc, R es un catión de organoamonio tal como dietildimetilamonio, y E es un elemento de estructura trivalente tal como aluminio o galio.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Las zeolitas son composiciones de aluminosilicatos cristalinas que son microporosas y que se forman a partir de tetraedros de AlO_2^- y SiO_2 que comparten vértices. En diversos procedimientos industriales se usan numerosas zeolitas, tanto de origen natural como preparadas sintéticamente. Las zeolitas sintéticas se preparan vía síntesis hidrotérmica empleando fuentes adecuadas de Si, Al y agentes directores de la estructura tales como metales alcalinos, metales alcalino-térreos, aminas, o cationes de organoamonio. Los agentes directores de la estructura
15 residen en los poros de la zeolita, y son en gran medida responsables de la estructura particular que se forma finalmente. Estas especies equilibran la carga de la estructura asociada con el aluminio, y también pueden servir como rellenos espaciales. Las zeolitas se caracterizan por tener aberturas de poros de dimensiones uniformes, que tienen una capacidad de intercambio iónico significativa, y que son capaces de desorber de forma reversible una fase adsorbida que se dispersa a lo largo de los espacios vacíos internos del cristal sin desplazar significativamente
20 ningún átomo que constituya la estructura cristalina permanente de la zeolita. Las zeolitas se pueden usar como catalizadores para reacciones de conversión de hidrocarburo, que pueden tener lugar en las superficies exteriores de la zeolita así como en las superficies internas dentro de los poros de la zeolita.

Es posible usar esencialmente las mismas técnicas para producir materiales microporosos de otras composiciones, por ejemplo composiciones no zeolíticas. En 1982, Wilson et. al. dieron a conocer por primera vez tamices
25 moleculares de tipo aluminofosfato, los denominados AIPOs, que son materiales microporosos que tienen muchas de estas mismas propiedades de las zeolitas, aunque están libres de sílices, y están compuestos de tetraedros de AlO_2^- y PO_2^+ (véase el documento US 4.310.440). Subsiguientemente, se introdujo carga a las estructuras de aluminofosfato neutras vía la sustitución de tetraedros de PO_2^+ por tetraedros SiO_2 , para producir los tamices moleculares SAPO (véase el documento US 4440871). Otra forma de introducir carga en la estructura a los
30 aluminofosfatos neutros es sustituir los tetraedros de AlO_2^- por tetraedros de $[M^{2+}O_2]^{2-}$, que producen los tamices moleculares MeAPO (véase el documento US 4567029). Es posible además introducir carga en la estructura en tamices moleculares a base de AIPOs vía la introducción simultánea de tetraedros de SiO_2 y $[M^{2+}O_2]^{2-}$ en la estructura, dando tamices moleculares MeAPSO (véanse los documentos US 4973785 y EP 161489 B1).

Los solicitantes han sintetizado una nueva familia de materiales estructurales de metalofosfato microporosos
35 cargados con composiciones de SAPO, MeAPO, y MeAPSO, denominados AIPO-57. Los materiales AIPO-57 tienen una topología única que cae en la clase de estructuras conocidas como redes ABC-6 (véase American Mineralogist, 66, 777-788 (1981)). Los materiales AIPO-57 microporosos se pueden preparar con agentes directores de la estructura de dietildimetilamonio (DEDMA⁺) o metiltrietilamonio (MTEA⁺).

SUMARIO DE LA INVENCION

40 En el primer aspecto, se proporciona una familia de materiales de metalofosfato cristalinos microporosos según la reivindicación 1.

En el segundo aspecto, se proporciona un procedimiento para preparar un material de metalofosfato cristalino microporoso según la reivindicación 4.

En el tercer aspecto, se proporciona un procedimiento de conversión de hidrocarburo según la reivindicación 7.

45 Como se señala, la presente invención se refiere a una nueva familia de tamices moleculares de metalofosfato microporosos denominados AIPO-57. En consecuencia, una realización de la invención es un material cristalino microporoso que tiene una estructura tridimensional de al menos unidades tetraédricas de EO_2^- y PO_2^+ y, además, al menos una de unidades tetraédricas de $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y SiO_2 , y una composición empírica en base a según se sintetiza y en base anhidra expresada mediante una fórmula empírica de:



en la que M es al menos un catión metálico divalente de estructura seleccionado del grupo que consiste en B_e^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , "m" es la relación en moles de M a E y varía de 0 a 1,0, R es el catión de organoamonio dietildimetilamonio (DEDMA⁺), "r" es la relación en moles de R a E y tiene un valor de 0,1 a 2,0, E es

ES 2 627 947 T3

un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro, boro, y mezclas de los mismos, "x" es la relación en moles de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación en moles de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,10, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

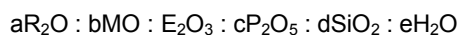
$$z = (2 \cdot m + r + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y) / 2$$

- 5 y se caracteriza por que tiene un patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamentos d y las intensidades expuestas en la Tabla A:

Tabla A

| 2θ | d(Å) | I/I ₀ % |
|---------------|-------------|--------------------|
| 7,85 - 7,36 | 11,25-12,00 | w |
| 10,49 - 10,11 | 8,43 - 8,74 | m - vs |
| 13,40 - 13,03 | 6,60 - 6,79 | w - m |
| 15,40 - 15,13 | 5,75 - 5,85 | w |
| 17,00 - 16,56 | 5,21 - 5,35 | m - s |
| 19,41 - 18,87 | 4,57 - 4,70 | w - m |
| 20,49 - 20,03 | 4,33 - 4,43 | w |
| 21,09 - 20,35 | 4,21 - 4,36 | w - m |
| 21,66 - 21,24 | 4,10 - 4,18 | m - vs |
| 22,43 - 21,98 | 3,96 - 4,04 | m - vs |
| 23,14 - 22,78 | 3,84 - 3,90 | w - m |
| 26,11 - 25,58 | 3,41 - 3,48 | w |
| 26,91 - 26,35 | 3,31 - 3,38 | w - m |
| 29,16 - 28,68 | 3,06 - 3,11 | m - s |
| 31,94 - 31,36 | 2,80 - 2,85 | m |
| 35,02 - 34,33 | 2,56 - 2,61 | w - m |
| 35,74 - 35,16 | 2,51 - 2,55 | w |
| 42,61 - 41,99 | 2,12 - 2,15 | w |
| 48,93 - 48,10 | 1,86 - 1,89 | w |
| 49,50 - 48,65 | 1,84 - 1,87 | w |
| 50,98 - 50,37 | 1,79 - 1,81 | w |
| 54,94 - 54,23 | 1,67 - 1,69 | w |

- 10 Otra realización de la invención es un procedimiento para preparar el tamiz molecular de metalofosfato microporoso cristalino descrito anteriormente. El procedimiento comprende formar una mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de R, E, P, y uno o ambos de M y Si, y calentar la mezcla de reacción a una temperatura de 60°C a 200°C durante un tiempo suficiente para formar el tamiz molecular, teniendo la mezcla de reacción una composición, expresada en términos de relaciones en moles de los óxidos, de:



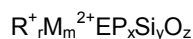
- 15 en la que "a" tiene un valor de 0,75 a 16, "b" tiene un valor de 0 a 2, "c" tiene un valor de 0,8 a 8, "d" tiene un valor de 0 a 4, y "e" tiene un valor de 30 a 800.

Aún otra realización de la invención es un procedimiento de conversión de hidrocarburo que usa como catalizador el tamiz molecular descrito anteriormente. El procedimiento comprende poner en contacto al menos un hidrocarburo con el tamiz molecular en condiciones de conversión para generar al menos un hidrocarburo convertido.

- 5 Todavía otra realización de la invención es un procedimiento de separación que usa el material AIPO-57 cristalino. El procedimiento puede implicar separar mezclas de especies moleculares o eliminar contaminantes poniendo en contacto un fluido con el tamiz molecular AIPO-57. La separación de las especies moleculares se puede basar en el tamaño molecular (diámetro cinético) o en el grado de polaridad de las especies moleculares. La eliminación de contaminantes se puede realizar mediante intercambio iónico con el tamiz molecular.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 10 Los solicitantes han preparado una familia de materiales de metalofosfato microporosos cuya estructura topológica es única. En su artículo "Enumeration of 4-connected 3-dimensional nets and classification of framework silicates: the infinite set of ABC-6 nets; the Archimedean and σ -related nets", Smith y Pluth afirman: "Como una primera aproximación, todos los silicatos que pertenecen a la familia de las redes ABC-6 tienen patrones de difracción de rayos X que se pueden indexar en una celda unidad prismática hexagonal con parámetros de red $a \sim 13.0 \pm 0,3 \text{ \AA}$ y $c \sim p \times (2,6 \pm 0,1 \text{ \AA})$ ". (Véase American Mineralogist, 66, 777-788 (1981)). Una composición de DEDMA-Zn-Al-P-O particular de AIPO-57 se indexa en una celda unitaria hexagonal con parámetros de red $a = 13,282 \text{ \AA}$ y $c = 12,508 \text{ \AA}$, lo que sugiere una estructura de red ABC-6 con la secuencia de apilamiento repitiéndose cada 5 capas a lo largo del eje c ($p = 12,5/2,5 = 5$). Este es el primer ejemplo conocido de una estructura de red ABC-6 con repeticiones cada 5 capas; por tanto, la topología de la familia de materiales AIPO-57 es única. El actual material cristalino microporoso (AIPO-57) tiene una composición empírica en la forma tal como se sintetiza y en una base anhidra expresada mediante la fórmula empírica:

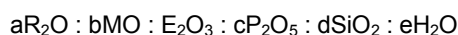


- en la que M es al menos un catión metálico de estructura divalente y se selecciona del grupo que consiste en metales alcalino-térreos y de transición. Los ejemplos específicos de los cationes M incluyen, pero no se limitan a, berilio, magnesio, cobalto (II), manganeso, cinc, hierro (II), níquel, y mezclas de los mismos. R es el catión de organoamonio dietildimetilamonio (DEDMA⁺), y "r" es la relación en moles de R a E, y varía de 0,1 a 2,0. El valor de "m" es la relación en moles de M a E, y varía de 0 a 1,0, "x" es la relación en moles de P a E, y varía de 0,5 a 2,0. La relación de silicio a E está representada por "y", que varía de 0 a 1,0, y "m" + "y" $\geq 0,1$. E es un elemento trivalente que está coordinado tetraédricamente, está presente en la estructura, y se selecciona del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro (III) y boro. Finalmente, "z" es la relación en moles de O a E, y está dado por la ecuación:

$$z = (2 \cdot m + r + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y)/2.$$

- El material de metalofosfato cristalino poroso, AIPO-57, se prepara mediante una cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada combinando fuentes reactivas de R, E, fósforo, y uno o ambos de M y silicio. Cuando E es aluminio, las fuentes incluyen, pero no se limitan a, alcóxidos de aluminio, alúminas precipitadas, metal de aluminio, hidróxido de aluminio, sales de aluminio y soles de alúmina. Los ejemplos específicos de alcóxidos de aluminio incluyen, pero no se limitan a, orto sec-butóxido de aluminio y orto isopropóxido de aluminio. Las fuentes de otros elementos E incluyen, pero no se limitan a, boratos de organoamonio, ácido bórico, oxohidróxido de galio precipitado, sulfato de galio, sulfato férrico, y cloruro férrico. Las fuentes de fósforo incluyen, pero no se limitan a, ácido ortofosfórico, pentóxido de fósforo, y dihidrogenofosfato de amonio. Las fuentes de sílice incluyen, pero no se limitan a, ortosilicato de tetraetilo, sílice coloidal, y sílice precipitada. Las fuentes de los metales M incluyen las sales de haluro, sales de nitrato, sales de acetato, y sales de sulfato de los metales alcalino-térreo y de transición respectivos. R es el catión de organoamonio DEDMA⁺, y las fuentes incluyen los compuestos de hidróxido, cloruro, bromuro, yoduro y fluoruro. Los ejemplos específicos incluyen, sin limitación, hidróxido de dietildimetilamonio, y cloruro de dietildimetilamonio.

- 45 La mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de los componentes deseados se puede describir en términos de relaciones molares de los óxidos de la fórmula:



- en la que "a" varía de 0,75 a 16, "b" varía de 0 a 2, "c" varía de 0,8 a 8, "d" varía de 0 a 2, y "e" varía de 30 a 800. Si se usan alcóxidos, se prefiere incluir una etapa de destilación o evaporativa para eliminar los productos de la hidrólisis del alcohol. La mezcla de reacción se hace reaccionar ahora a una temperatura de 60°C a 200°C, y preferiblemente de 125°C a 200°C, durante un período de 1 día a 3 semanas, y preferiblemente durante un tiempo de 2 días a 10 días, en una vasija de reacción cerrada herméticamente bajo presión autógena. Después de que se termina la cristalización, el producto sólido se aísla de la mezcla heterogénea por medios tales como filtración o centrifugación, y entonces se lava con agua desionizada y se seca al aire a temperatura ambiente hasta 100°C. Opcionalmente se pueden añadir semillas de AIPO-57 a la mezcla de reacción a fin de acelerar la formación de la composición microporosa deseada.

El material a base de aluminofosfato AIPO-57, que se obtiene del procedimiento descrito anteriormente, se

ES 2 627 947 T3

caracteriza por el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamentos d e intensidades relativas expuestas en la Tabla A a continuación:

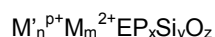
Tabla A

| 2Θ | $d(\text{Å})$ | $I/I_0\%$ |
|---------------|---------------|-----------|
| 7,85 - 7,36 | 11,25 - 12,00 | w |
| 10,49 - 10,11 | 8,43 - 8,74 | m - vs |
| 13,4 - 13,03 | 6,60 - 6,79 | w - m |
| 15,4 - 15,13 | 5,75 - 5,85 | w |
| 17 - 16,56 | 5,21 - 5,35 | m - s |
| 19,41 - 18,87 | 4,57 - 4,70 | w - m |
| 20,49 - 20,03 | 4,33 - 4,43 | w |
| 21,09 - 20,35 | 4,21 - 4,36 | w - m |
| 21,66 - 21,24 | 4,10 - 4,18 | m - vs |
| 22,43 - 21,98 | 3,96 - 4,04 | m - vs |
| 23,14 - 22,78 | 3,84 - 3,90 | w - m |
| 26,11 - 25,58 | 3,41 - 3,48 | w |
| 26,91 - 26,35 | 3,31 - 3,38 | w - m |
| 29,16 - 28,68 | 3,06 - 3,11 | m - s |
| 31,94 - 31,36 | 2,80 - 2,85 | m |
| 35,02 - 34,33 | 2,56 - 2,61 | w - m |
| 35,74 - 35,16 | 2,51 - 2,55 | w |
| 42,61 - 41,99 | 2,12 - 2,15 | w |
| 48,93 - 48,10 | 1,86 - 1,89 | w |
| 49,50 - 48,65 | 1,84 - 1,87 | w |
| 50,98 - 50,37 | 1,79 - 1,81 | w |
| 54,94 - 54,23 | 1,67 - 1,69 | w |

- 5 El AlPO-57 se puede modificar de muchas maneras para personalizarlo para el uso en una aplicación particular. Las modificaciones incluyen la calcinación, calcinaciones con amoníaco, intercambio iónico, sometimiento a vapor, extracciones con diversos ácidos, tratamiento con hexafluorosilicato de amonio, o cualquier combinación de las mismas, como se esquematiza para el caso de UZM-4 en el documento US 6.776.975 B1. Las propiedades que se modifican incluyen porosidad, adsorción, composición de la estructura, acidez, estabilidad térmica, etc.
- 10 Como se sintetiza, el material AlPO-57 contendrá en sus poros algunos de los cationes intercambiables o equilibradores de la carga. Estos cationes intercambiables se pueden intercambiar por otros cationes, o en el caso de cationes orgánicos, se pueden eliminar calentando en condiciones controladas. Un método preferido para eliminar cationes orgánicos de los poros es la calcinación con amoníaco. La calcinación en aire convierte los cationes orgánicos en los poros en protones, lo que puede conducir, por ejemplo, a cierta eliminación de Al de la
- 15 estructura al exponerla a vapor de agua. Cuando la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera de amoníaco, el catión orgánico en el poro se sustituye por catión NH_4^+ y la estructura permanece intacta (véase *Studies in Surface Science*, (2004) vol. 154, p. 1324 - 1331). Las condiciones típicas para las calcinaciones con amoníaco incluyen el uso de amoníaco anhidro gaseoso que circula a un caudal de 1,1 l/min. mientras se calienta la muestra
- 20 escalonadamente a 5°C/min. hasta 500°C y se mantiene a esa temperatura durante un tiempo que oscila de 5 minutos hasta una hora. La forma de amonio resultante de AlPO-57 tiene esencialmente el patrón de difracción de la

ES 2 627 947 T3

Tabla A. La forma de amonio de AIPO-57 se puede intercambiar entonces con iones a cualquier otra forma, dando como resultado un material con una composición modificada, AIPO-57M, dada por la fórmula empírica:



- 5 en la que M es al menos un catión de metal divalente seleccionado del grupo que consiste en Be²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, "m" es la relación en moles de M a E y varía de 0 a 1,0, M' es NH₄⁺, H⁺, metales alcalinos, metales alcalino-térreos, metales de transición y metales de tierras raras y sus mezclas, "n" es la relación en moles de M' a E y tiene un valor de 0,03 a 2,0, "p" es la valencia promediada en peso de M', E es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro, boro, y sus mezclas, "x" es la relación en moles de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación en moles de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,1, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (p \cdot n + 2 \cdot m + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y) / 2$$

y se caracteriza por que tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamientos d e intensidades expuestos en la Tabla A:

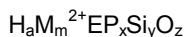
Tabla A

| 2Θ | d(Å) | I/I ₀ % |
|---------------|-------------|--------------------|
| 7,85 - 7,36 | 11,25-12,00 | w |
| 10,49 - 10,11 | 8,43 - 8,74 | m - vs |
| 13,40 - 13,03 | 6,60 - 6,79 | w - m |
| 15,40 - 15,13 | 5,75 - 5,85 | w |
| 17,00 - 16,56 | 5,21 - 5,35 | m - s |
| 19,41 - 18,87 | 4,57 - 4,70 | w - m |
| 20,49 - 20,03 | 4,33 - 4,43 | w |
| 21,09 - 20,35 | 4,21 - 4,36 | w - m |
| 21,66 - 21,24 | 4,10 - 4,18 | m - vs |
| 22,43 - 21,98 | 3,96 - 4,04 | m - vs |
| 23,14 - 22,78 | 3,84 - 3,90 | w - m |
| 26,11 - 25,58 | 3,41 - 3,48 | w |
| 26,91 - 26,35 | 3,31 - 3,38 | w - m |
| 29,16 - 28,68 | 3,06 - 3,11 | m - s |
| 31,94 - 31,36 | 2,80 - 2,85 | m |
| 35,02 - 34,33 | 2,56 - 2,61 | w - m |
| 35,74 - 35,16 | 2,51 - 2,55 | w |
| 42,61 - 41,99 | 2,12 - 2,15 | w |
| 48,93 - 48,10 | 1,86 - 1,89 | w |
| 49,50 - 48,65 | 1,84 - 1,87 | w |
| 50,98 - 50,37 | 1,79 - 1,81 | w |
| 54,94 - 54,23 | 1,67- 1,69 | w |

15

En una realización de la invención, el AIPO-57 es térmicamente estable hasta una temperatura de al menos 400°C, y en otra realización, el AIPO-57 es térmicamente estable hasta una temperatura de al menos 500°C.

5 Cuando AIPO-57 se calcina en aire y en vapor de agua ambiental, puede haber pérdida de metal de la estructura, tal como Al, lo que puede alterar el patrón de difracción de rayos X del observado para el AIPO-57 según se sintetiza (véase *Studies in Surface Science*, (2004) vol. 154, p. 1324 - 1331). Algunas composiciones de AIPO-57 pueden no ser estables a la calcinación con aire y exposición subsiguiente a agua. La estabilidad a las calcinaciones con aire se favorece mediante composiciones de AIPO-57 que contienen algo de Si. Los materiales AIPO-57 calcinados con aire estables, AIPO-57C, se caracterizan por la fórmula empírica:



10 en la que M es al menos un catión de metal divalente seleccionado del grupo que consiste en Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , "m" es la relación en moles de M a E y varía de 0 a 1,0, H es un protón, "a" es la relación en moles de H a E y tiene un valor de 0,1 a 2,0, E es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro, boro, y sus mezclas, "x" es la relación en moles de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación en moles de Si a E y varía de 0,05 a 1,0, "m" + "y" \geq 0,1, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (a + 2 \cdot m + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y) / 2$$

15 y se caracteriza por que tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamentos d e intensidades expuestos en la Tabla B:

Tabla B

| 2θ | d(Å) | I/I ₀ % |
|---------------|-------------|--------------------|
| 8,03 - 7,52 | 11 - 11,75 | w-m |
| 10,65 - 10,28 | 8,3 - 8,6 | m-s |
| 13,61 - 13,2 | 6,5 - 6,7 | m-vs |
| 16,25 - 15,9 | 5,45 - 5,57 | w-m |
| 17,34 - 16,87 | 5,11 - 5,25 | w-s |
| 22,15 - 21,39 | 4,01 - 4,15 | s-vs |
| 22,9 - 22,32 | 3,88 - 3,98 | m-s |
| 23,64 - 23,14 | 3,76 - 3,84 | w-m |
| 26,67 - 26,03 | 3,34 - 3,42 | w-m |
| 27,33 - 26,83 | 3,26 - 3,32 | w-m |
| 30,06 - 29,46 | 2,97 - 3,03 | w-m |
| 32,53 - 31,82 | 2,75 - 2,81 | w-m |

20 Los materiales AIPO-57 cristalinos de esta invención se pueden usar para separar mezclas de especies moleculares, eliminar contaminantes a través de intercambio iónico, y catalizar diversos procedimientos de conversión de hidrocarburo. La separación de especies moleculares se puede basar en el tamaño molecular (diámetro cinético) o en el grado de polaridad de la especie molecular.

25 Las composiciones de AIPO-57 de esta invención también se pueden usar como un catalizador o soporte catalítico en diversos procedimientos de conversión de hidrocarburo. Los procedimientos de conversión de hidrocarburo son bien conocidos en la técnica, e incluyen craqueo, hidrocraqueo, alquilación tanto de sustancias aromáticas como de isoparafinas, isomerización, polimerización, reformado, hidrogenación, deshidrogenación, transalquilación, desalquilación, hidratación, deshidratación, hidrotrotamiento, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrosulfuración, metanol a olefinas, metanación y procedimiento de desplazamiento de gas de síntesis. Las condiciones de reacción específicas y los tipos de alimentaciones que se pueden usar en estos procedimientos se exponen en los documentos US 4.310.440, US 4.440.871 y US 5.126.308. Los procedimientos preferidos de conversión de hidrocarburo son aquellos en los que el hidrógeno es un componente, tales como hidrotrotamiento o hidrorrefinado, hidrogenación, hidrocraqueo, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrosulfuración, etc.

30 Las condiciones de hidrocraqueo incluyen típicamente una temperatura en el intervalo de 400° a 1200°F (204-649°C), preferiblemente entre 600° y 950°F (316-510°C). Las presiones de reacción están en el intervalo de la

atmosférica a 3.500 psig (24.132 kPa g), preferiblemente entre 200 y 3000 psig (1379 - 20,685 kPa g). Los tiempos de contacto corresponden habitualmente a velocidades espaciales horarias del líquido (LHSV) en el intervalo de 0,1 h⁻¹ a 15 h⁻¹, preferiblemente entre 0,2 y 3 h⁻¹. Las velocidades de circulación del hidrógeno están en el intervalo de 1.000 a 50.000 pies cúbicos estándar (scf) por barril de carga (178-8.888 std. m³/m³), preferiblemente entre 2.000 y 30.000 scf por barril de carga (355-5.333 std. m³/m³). Las condiciones de hidrotreamiento adecuadas están generalmente dentro de los intervalos amplios de las condiciones de hidrocrqueo expuestas anteriormente.

El efluente de la zona de reacción se elimina normalmente del lecho catalítico, se somete a condensación parcial y separación de vapor-líquido, y entonces se fracciona para recuperar sus diversos componentes. El hidrógeno, y si se desea, algunos o todos los materiales más pesados sin convertir, se reciclan al reactor. Como alternativa, se puede emplear un caudal de dos etapas, haciendo pasar el material no convertido a un segundo reactor. Los catalizadores de la presente invención se pueden usar en solamente una etapa de tal procedimiento, o se pueden usar en ambas etapas del reactor.

Los procedimientos de craqueo catalítico se llevan a cabo preferiblemente con la composición de AIPO-57 usando materias primas tales como gasóleos, naftas pesadas, residuos de petróleo bruto desasfaltados, etc., siendo la gasolina el producto deseado principal. Son adecuadas condiciones de temperatura de 850° a 1100°F, valores de LHSV de 0,5 a 10, y condiciones de presión de 0 a 50 psig.

La alquilación de sustancias aromáticas implica habitualmente hacer reaccionar un compuesto aromático (C₂ a C₁₂), especialmente benceno, con una monoolefina para producir un compuesto aromático sustituido con alquilo lineal. El procedimiento se lleva a cabo a una relación de compuesto aromático:olefina (por ejemplo, benceno:olefina) de entre 5:1 y 30:1, una LHSV de 0,3 a 6 h⁻¹, una temperatura de 100° a 250°C, y presiones de 200 a 1000 psig. Otros detalles sobre el aparato se pueden encontrar en el documento US 4.870.222, que se incorpora como referencia.

La alquilación de isoparafinas con olefinas para producir alquilatos adecuados como componentes de combustibles para motores se lleva a cabo a temperaturas de -30° a 40°C, presiones desde la atmosférica a 6.894 kPa (1.000 psig), y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1 a 120. Los detalles sobre la alquilación de parafinas se pueden encontrar en los documentos US 5.157.196 y US 5.157.197.

La conversión de metanol en olefinas se efectúa poniendo en contacto el metanol con el catalizador de AIPO-57 en condiciones de conversión, formando de ese modo las olefinas deseadas. El metanol puede estar en fase líquida o de vapor, prefiriéndose la fase de vapor. La puesta en contacto del metanol con el catalizador de AIPO-57 se puede realizar en un modo continuo o en un modo discontinuo, prefiriéndose un modo continuo. La cantidad de tiempo que el metanol está en contacto con el catalizador de AIPO-57 debe de ser suficiente para convertir el metanol en los productos de olefinas ligeras deseados. Cuando el procedimiento se lleva a cabo en un procedimiento discontinuo, el tiempo de contacto varía desde 0,001 h a 1 h, y preferiblemente desde 0,01 h a 1,0 h. A menores temperaturas se usan tiempos de contacto más prolongados, mientras que a mayores temperaturas se usan tiempos más cortos. Además, cuando el procedimiento se lleva a cabo en un modo continuo, la Velocidad Espacial Horaria en peso (WHSV) basada en metanol puede variar desde 1 h⁻¹ hasta 1000 h⁻¹, y preferiblemente desde 1 h⁻¹ hasta 100 h⁻¹.

Generalmente, el procedimiento se debe llevar a cabo a temperaturas elevadas a fin de formar olefinas ligeras a una velocidad suficientemente rápida. De este modo, el procedimiento se debería llevar a cabo a una temperatura de 300°C a 600°C, preferiblemente de 400°C a 550°C, y lo más preferible de 450°C a 525°C. El procedimiento se puede llevar a cabo a lo largo de un amplio intervalo de presiones, incluyendo la presión autógena. De este modo, la presión puede variar desde 0 kPa (0 psig) hasta 1724 kPa (250 psig), y preferiblemente desde 34 kPa (5 psig) hasta 345 kPa (50 psig).

Opcionalmente, la materia prima metanólica se puede diluir con un diluyente inerte a fin de convertir de forma más eficiente el metanol en olefinas. Los ejemplos de los diluyentes que se pueden usar son helio, argón, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, vapor de agua, hidrocarburos parafínicos, por ejemplo metano, hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno, y mezclas de los mismos. La cantidad de diluyente usada puede variar considerablemente, y habitualmente es de 5 a 90 por ciento en moles de la materia prima, y preferiblemente de 25 a 75 por ciento en moles.

La configuración real de la zona de reacción puede ser cualquier aparato de reacción catalítica bien conocido, conocido en la técnica. De este modo, se puede usar una única zona de reacción, o un número de zonas dispuestas en serie o paralelo. En tales zonas de reacción, la materia prima metanólica se hace pasar a través de un lecho que contiene el catalizador de AIPO-57. Cuando se usan múltiples zonas de reacción, se puede usar uno o más catalizadores de AIPO-57 en serie para producir la mezcla de productos deseada. En lugar de un lecho fijo, se puede usar un sistema de lecho dinámico, por ejemplo fluidizado o móvil. Tal sistema dinámico facilitaría cualquier regeneración del catalizador de AIPO-57 que se pueda requerir. Si se requiere la regeneración, el catalizador de AIPO-57 se puede introducir de forma continua como un lecho móvil a una zona de regeneración, en la que se puede regenerar por medios tales como oxidación en una atmósfera que contiene oxígeno, para eliminar materiales carbonosos.

Los siguientes ejemplos se presentan en ilustración de esta invención, y no están previstos como limitaciones

excesivas sobre el alcance generalmente amplio de la invención como se expone en las reivindicaciones anejas. Los productos se designarán con los nombres que contienen el sufijo "-59", para indicar la estructura de "-59", y el prefijo que refleja la naturaleza composicional del producto, tal como "SAPO" para un silicoaluminofosfato, ZAPO para un aluminofosfato de cinc, y MAPSO para un silicoaluminofosfato de magnesio, etc.

5 La estructura de las composiciones de AIPO-57 de esta invención se determinó mediante análisis de rayos X. Los patrones de rayos X presentados en los siguientes ejemplos se obtuvieron usando técnicas de difracción en polvo de rayos X estándar. La fuente de radiación fue un tubo de rayos X de alta intensidad que funciona a 45 kV y 35 ma. El patrón de difracción para la radiación de cobre K-alfa se obtuvo mediante técnicas apropiadas a base de ordenador. Muestras de polvo comprimidas planas se barrieron de forma continua a 2° hasta 56° (2θ). Los espaciamientos interplanares (d) en unidades de Angstrom, se obtuvieron a partir de la posición de los picos de difracción, expresados como θ, en el que θ es el ángulo de Bragg como se observa a partir de los datos digitalizados. Las intensidades se determinaron a partir del área integrada de los picos de difracción tras restar el fondo, siendo "I_o" la intensidad de la línea o pico más fuerte, y siendo "I" la intensidad de cada uno de los otros picos.

10 Como se entenderá por los expertos en la técnica, la determinación del parámetro 2θ está sujeta a error tanto humano como mecánico, que en combinación puede imponer una cierta incertidumbre de ±0,4° en cada valor de 2θ dado a conocer. Esta incertidumbre, por supuesto, también se manifiesta en los valores dados a conocer de los espaciamientos d, que se calculan a partir de los valores de 2θ. La imprecisión es general a lo largo de la técnica, y no es suficiente para excluir la diferenciación de los presentes materiales cristalinos entre sí y de las composiciones de la técnica anterior. En algunos de los patrones de rayos X dados a conocer, las intensidades relativas de los espaciamientos d se indican por las notaciones vs, s, m y w, que representan muy fuerte, fuerte, media, y débil, respectivamente. En términos de 100 x I/I_o, las designaciones anteriores se definen como:

$$w = 0-15; m = 15-60; s = 60-80 \text{ y vs} = 80-100$$

25 En ciertos casos, la pureza de un producto sintetizado se puede evaluar con referencia a su patrón de difracción de polvo de rayos X. De este modo, por ejemplo, si se afirma que una muestra es pura, se pretende solamente que el patrón de rayos X de la muestra esté libre de líneas atribuibles a impurezas cristalinas, y no que no haya materiales amorfos presentes.

A fin de ilustrar de forma más completa la invención, se exponen los siguientes ejemplos. Se ha de entender que los ejemplos son solamente a título ilustrativo, y no están previstos como una limitación excesiva sobre el alcance amplio de la invención como se expone en las reivindicaciones anejas.

30 **EJEMPLO 1**

Se cargó un vaso de precipitados de Teflon con 97,76 g de DEDMAOH (20%), que entonces se agitó con una mezcladora de alta velocidad. Se añadieron 2,00 g de Zn(OAc)₂*2 H₂O sólido a la mezcla, que se disolvió en unos pocos minutos. Después, se añadieron lentamente 4,44 g de Al(OH)₃ (80%) a la mezcla de reacción agitada, en 4 porciones separadas. Después de una hora, se añadieron 12,11 g de H₃PO₄ (85%) a la mezcla de reacción turbia. 35 Tras agitar una hora, la mezcla de reacción final era una disolución. La mezcla de reacción se cargó en 7 autoclaves forrados de Teflon y se digirió a 95°C durante 157 horas y 125, 150, y 175°C a presión autógena durante 37 y 157 h. Los productos sólidos se aislaron y se lavaron con agua desionizada vía centrifugación. Los productos aislados procedentes de la reacción a 125°C/157 h y de las reacciones a 150 y 175°C se identificaron como ZAPO-57 vía difracción de rayos X de polvo. La Tabla 1 a continuación muestra líneas de difracción representativas para el producto de 175°C/37 horas. El análisis elemental mostró que este producto tuvo las relaciones elementales C/N = 40 5,86, Al/P = 0,72, Zn/P = 0,28, N/P = 0,26, consistentes con una estequiometría de DEDMA_{0,36}Zn_{0,39}AlP_{1,38}O_{5,52}.

| Tabla 1 | | |
|---------|-------|----------------------|
| 2-θ | d(Å) | I/I _o (%) |
| 7,62 | 11,59 | w |
| 10,28 | 8,60 | s |
| 13,22 | 6,69 | m |
| 15,27 | 5,80 | w |
| 15,80 | 5,61 | w |
| 16,76 | 5,29 | m |
| 19,13 | 4,64 | w |

| | | |
|-------|------|----|
| 20,25 | 4,38 | w |
| 20,66 | 4,30 | w |
| 21,40 | 4,15 | vs |
| 22,16 | 4,01 | m |
| 22,98 | 3,87 | m |
| 24,60 | 3,62 | w |
| 25,87 | 3,44 | w |
| 26,58 | 3,35 | m |
| 28,58 | 3,12 | w |
| 28,92 | 3,08 | m |
| 29,18 | 3,06 | m |
| 31,09 | 2,87 | w |
| 31,60 | 2,83 | m |
| 31,90 | 2,80 | w |
| 33,87 | 2,64 | w |
| 34,66 | 2,59 | w |
| 35,44 | 2,53 | w |
| 42,00 | 2,15 | w |
| 42,28 | 2,14 | w |
| 48,44 | 1,88 | w |
| 48,96 | 1,86 | w |
| 49,80 | 1,83 | w |
| 50,66 | 1,80 | w |
| 54,44 | 1,68 | w |
| 54,78 | 1,67 | w |

EJEMPLO 2

Se cargó un vaso de precipitados de Teflon con 97,76 g de DEDMAOH (20%), que entonces se agitó con una mezcladora de alta velocidad. Se añadieron 4,60 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (26,7% de Al) en 5 porciones, permitiendo que la mezcla de reacción se agite entre adiciones. Esto dio como resultado una disolución transparente. A continuación, se diluyeron 12,11 g de H_3PO_4 (85%) con 3,00 g de agua desionizada, y se vertió en la mezcla de reacción con agitación vigorosa. La mezcla de reacción permaneció como una disolución transparente. De forma separada, se disolvieron 1,95 g de $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 10,00 g de agua desionizada. Esta disolución se añadió lentamente en forma de gota a la mezcla de reacción con mezclamiento vigoroso. Después de cierta agitación tras la adición, la mezcla de reacción es una disolución. La mezcla de reacción se colocó en un autoclave forrado con Teflon y se digirió a 175°C durante 40 horas. El producto sólido se aisló y se lavó con agua desionizada vía centrifugación. El producto se identificó como MAPO-57 mediante difracción de rayos X de polvo. En la Tabla 2 a continuación se dan las líneas de difracción representativas para el producto. El análisis elemental mostró que este producto tuvo las relaciones elementales Al/P = 0,74, Mg/P = 0,26, N/P = 0,26, consistentes con una estequiometría de $\text{DEDMA}_{0,35}\text{Mg}_{0,35}\text{AlP}_{1,35}\text{O}_{5,4}$.

ES 2 627 947 T3

| Tabla 2 | | |
|-------------|-------|----------------------|
| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ (%) |
| 7,59 | 11,63 | w |
| 10,24 | 8,63 | s |
| 13,16 | 6,72 | m |
| 15,22 | 5,82 | w |
| 15,75 | 5,62 | w |
| 16,70 | 5,30 | m |
| 19,10 | 4,64 | m |
| 20,16 | 4,40 | w |
| 20,56 | 4,32 | w |
| 20,71 | 4,29 | w |
| 21,32 | 4,16 | vs |
| 21,76 | 4,08 | w |
| 22,10 | 4,02 | s |
| 22,70 | 3,91 | w |
| 22,90 | 3,88 | m |
| 24,50 | 3,63 | w |
| 25,81 | 3,45 | w |
| 26,50 | 3,36 | m |
| 28,48 | 3,13 | w |
| 28,82 | 3,10 | m |
| 29,08 | 3,07 | m |
| 30,96 | 2,89 | w |
| 31,48 | 2,84 | m |
| 31,80 | 2,81 | w |
| 33,80 | 2,65 | w |
| 34,56 | 2,59 | m |
| 34,89 | 2,57 | w |
| 35,32 | 2,54 | w |
| 36,41 | 2,47 | w |
| 37,30 | 2,41 | w |
| 39,28 | 2,29 | w |
| 41,22 | 2,19 | w |
| 41,86 | 2,16 | w |

| | | |
|-------|------|---|
| 42,16 | 2,14 | w |
| 48,03 | 1,89 | w |
| 48,24 | 1,88 | w |
| 48,82 | 1,86 | w |
| 49,66 | 1,83 | w |
| 50,50 | 1,81 | w |
| 54,27 | 1,69 | w |
| 54,56 | 1,68 | w |

EJEMPLO 3

- Un vaso de precipitados de Teflon se cargó con 97,76 g de DEDMAOH (20%), que se agitó con una mezcladora de alta velocidad. A esto se añadieron 4,44 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (80,0 %) en varias alícuotas, con agitación entre adiciones. Después de que se terminó la adición, la agitación adicional de la mezcla de reacción produjo una disolución. De forma separada, se diluyeron 15,76 g de H_3PO_4 (85%) con 5,10 g de H_2O desionizada. Esta disolución se añadió a la mezcla de reacción gota a gota durante un período de 5 minutos. La mezcla de reacción permaneció como una disolución transparente. De forma separada, se disolvieron $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,95 g) en 7,38 g de agua desionizada. Esta disolución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción, que se homogeneizó adicionalmente tras la adición. Resultó una disolución transparente. La disolución se distribuyó entre 5 autoclaves forrados de Teflon y se digirió a presión autógena. Las porciones de la mezcla de reacción digeridas a 150°C y 175°C durante 46 horas formaron MAPO-57, según se determina mediante difracción de rayos X de polvo. En la Tabla 3 se dan a continuación las líneas de difracción representativas para el producto de 150°C.

| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ (%) |
|-------------|-------|----------------------|
| 7,65 | 11,55 | w |
| 10,38 | 8,52 | m |
| 13,20 | 6,70 | m |
| 15,23 | 5,81 | w |
| 16,82 | 5,27 | m |
| 18,96 | 4,68 | w |
| 20,22 | 4,39 | w |
| 20,48 | 4,33 | w |
| 21,44 | 4,14 | vs |
| 21,88 | 4,06 | m |
| 22,98 | 3,87 | m |
| 25,68 | 3,47 | w |
| 26,58 | 3,35 | m |
| 28,82 | 3,10 | m |
| 31,60 | 2,83 | m |
| 34,58 | 2,59 | w |

| | | |
|-------|------|---|
| 35,42 | 2,53 | w |
| 41,96 | 2,15 | w |
| 42,36 | 2,13 | w |
| 48,32 | 1,88 | w |
| 48,98 | 1,86 | w |
| 50,62 | 1,80 | w |
| 54,66 | 1,68 | w |

EJEMPLO 4

Se cargó un vaso de precipitados de Teflon con 100,00 g de DEDMAOH (20%), que entonces se agitó con una mezcladora de alta velocidad. A esto se añadieron 4,09 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (80,0 %) en varias alícuotas, con agitación entre adiciones. Cuando el $\text{Al}(\text{OH})_3$ estuvo casi totalmente disuelto, se añadieron gota a gota, pero rápidamente, 12,90 g de H_3PO_4 (85%). Esto dio como resultado una disolución transparente. De forma separada, se disolvieron 3,00 g de $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 12,00 g de agua desionizada. Esta disolución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción. Durante esta adición apareció una cantidad muy pequeña de sólido, pero se aclaró con la agitación. La mezcla de reacción se distribuyó entre 4 autoclaves forrados de Teflon y se digirió a presión autógena a 150 y 175°C. Los productos se aislaron mediante centrifugación y se lavaron con agua desionizada. Los productos que resultan de las digestiones a 150°C durante 44 y 163 horas y a 175°C durante 44 horas se identificaron como MAPO-57 mediante difracción de rayos X de polvo. En la Tabla 4 se dan a continuación líneas de difracción representativas para MAPO-57 del producto de 150°C/44 horas.

| $2-\theta$ | $d(\text{Å})$ | $I/I_0(\%)$ |
|------------|---------------|-------------|
| 7,60 | 11,62 | w |
| 10,26 | 8,62 | m |
| 13,16 | 6,72 | w |
| 13,78 | 6,42 | w |
| 15,20 | 5,82 | w |
| 15,76 | 5,62 | w |
| 16,72 | 5,30 | m |
| 19,10 | 4,64 | w |
| 20,18 | 4,40 | w |
| 20,74 | 4,28 | m |
| 21,32 | 4,16 | s |
| 21,76 | 4,08 | w |
| 22,12 | 4,02 | vs |
| 22,90 | 3,88 | w |
| 24,50 | 3,63 | w |
| 25,82 | 3,45 | w |
| 26,50 | 3,36 | w |

| | | |
|-------|------|---|
| 27,76 | 3,21 | w |
| 28,48 | 3,13 | w |
| 28,84 | 3,09 | m |
| 29,08 | 3,07 | m |
| 30,98 | 2,88 | w |
| 31,50 | 2,84 | m |
| 31,82 | 2,81 | w |
| 34,56 | 2,59 | w |
| 34,94 | 2,57 | w |
| 35,29 | 2,54 | w |
| 37,33 | 2,41 | w |
| 40,21 | 2,24 | w |
| 41,20 | 2,19 | w |
| 41,88 | 2,16 | w |
| 42,16 | 2,14 | w |
| 42,96 | 2,10 | w |
| 43,82 | 2,06 | w |
| 47,20 | 1,92 | w |
| 48,26 | 1,88 | w |
| 48,80 | 1,86 | w |
| 49,66 | 1,83 | w |
| 50,48 | 1,81 | w |
| 54,30 | 1,69 | w |
| 54,54 | 1,68 | w |

EJEMPLO 5

Se cargó un vaso de precipitados de Teflon con 100,00 g de DEDMAOH (20%), que entonces se agitó con una mezcladora de alta velocidad. A esto se añadieron 4,47 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (78,1 %), poco a poco con agitación entre adiciones. A la mezcla de reacción ligeramente turbia resultante, se añadieron gota a gota 12,89 g de H_3PO_4 (85% en peso) con agitación continua. De forma separada, se preparó una disolución disolviendo 1,64 g de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,93 g de $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ juntos en 13,23 g de agua desionizada. Esta disolución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción, que se homogeneizó posteriormente. La mezcla de reacción final es una disolución rosada y transparente que se distribuyó entre 7 autoclaves forrados de Teflon que se digirieron a diversas temperaturas y tiempos a presión autógena. Los productos se aislaron mediante centrifugación y se lavaron con agua desionizada. Las porciones de la mezcla de reacción digeridas a 150°C durante 57 y 154 horas produjeron productos identificados como MAPO-57 según se determina mediante difracción de rayos X de polvo. En la Tabla 5 a continuación se dan líneas de difracción representativas para los productos de MAPO-57. Estos dos productos se combinaron y analizaron, produciendo las relaciones elementales Al/P = 0,76, Zn/P = 0,23, Co/P = 0,06, y N/P = 0,25, que corresponden a una estequiometría de $\text{DEDMA}_{0,33}\text{Co}_{0,08}\text{Zn}_{0,30}\text{AlP}_{1,32}\text{O}_{5,35}$.

| Tabla 5 | | |
|-------------|-------|----------------------|
| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ (%) |
| 7,54 | 11,72 | w |
| 10,26 | 8,62 | s |
| 13,18 | 6,71 | m |
| 15,24 | 5,81 | w |
| 15,76 | 5,62 | w |
| 16,72 | 5,30 | m |
| 19,14 | 4,63 | w |
| 20,20 | 4,39 | w |
| 20,68 | 4,29 | w |
| 21,38 | 4,15 | vs |
| 22,14 | 4,01 | m |
| 22,96 | 3,87 | m |
| 24,58 | 3,62 | w |
| 25,84 | 3,44 | w |
| 26,56 | 3,35 | m |
| 28,56 | 3,12 | w |
| 28,88 | 3,09 | m |
| 29,14 | 3,06 | m |
| 31,58 | 2,83 | m |
| 31,88 | 2,80 | w |
| 34,62 | 2,59 | w |
| 35,40 | 2,53 | w |
| 41,93 | 2,15 | w |
| 48,36 | 1,88 | w |
| 48,96 | 1,86 | w |
| 50,62 | 1,80 | w |
| 54,66 | 1,68 | w |

EJEMPLO 6

5 Se cargó un vaso de precipitados de Teflon con 120,00 g de DEDMAOH (20% en peso), que entonces se agitó con una mezcladora de alta velocidad. Entonces se añadió Al(OH)₃ (78,1% en peso), 5,58 g, en alícuotas con agitación entre adiciones, produciendo una disolución transparente. A esto le siguió la adición de 2,38 g de TEOS (98% en peso). La mezcla de reacción se dejó agitar durante 1,5 horas para hidrolizar el TEOS. A continuación, se añadió H₃PO₄ (85% en peso), 15,47 g, gota a gota durante la siguiente media hora. Hacia el final de la adición, la mezcla de reacción era una disolución. De forma separada, se disolvieron 2,40 g de Mg(OAc)₂*4H₂O en 10,00 g de agua

5 desionizada. Esta disolución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción, que permaneció como disolución a lo largo de la adición. Tras agitar durante otros 30 minutos después de la adición, se añadieron gota a gota 1,82 g de HF (48% en peso) para reducir el pH. La disolución transparente resultante se distribuyó entre 7 autoclaves forrados de Teflon y se digirió a una variedad de temperaturas y periodos de tiempo. Los productos se aislaron mediante centrifugación, y se lavaron con agua desionizada. Los productos de las digestiones a 175°C (54 y 141 horas) produjeron MAPSO-57 según se determina mediante difracción de rayos X. En la Tabla 6 se dan a continuación las líneas de difracción representativas para el producto. El análisis elemental produjo las relaciones elementales P/Si = 8, Al/(P + Si) = 0,81, Mg/(P + Si) = 0,32, y N/(P + Si) = 0,24, que corresponden a una estequiometría de metales de $\text{DEDMA}_{0,30}\text{Mg}_{0,40}\text{AlP}_{0,91}\text{Si}_{0,14}$.

| Tabla 6 | | |
|-------------|-------|----------------------|
| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ (%) |
| 7,47 | 11,83 | w |
| 10,26 | 8,62 | m |
| 13,14 | 6,73 | w |
| 13,78 | 6,42 | w |
| 15,20 | 5,83 | w |
| 15,78 | 5,61 | w |
| 16,70 | 5,30 | m |
| 19,08 | 4,65 | w |
| 20,18 | 4,40 | w |
| 20,78 | 4,27 | m |
| 21,32 | 4,16 | m |
| 22,12 | 4,02 | vs |
| 22,88 | 3,88 | w |
| 24,54 | 3,62 | w |
| 25,81 | 3,45 | w |
| 26,48 | 3,36 | w |
| 28,50 | 3,13 | w |
| 28,88 | 3,09 | s |
| 31,50 | 2,84 | m |
| 31,86 | 2,81 | w |
| 34,60 | 2,59 | w |
| 35,00 | 2,56 | w |
| 35,32 | 2,54 | w |
| 41,88 | 2,16 | w |
| 42,24 | 2,14 | w |
| 42,98 | 2,10 | w |
| 48,32 | 1,88 | w |
| 48,82 | 1,86 | w |

| | | |
|-------|------|---|
| 49,74 | 1,83 | w |
| 50,54 | 1,80 | w |
| 54,40 | 1,69 | w |

EJEMPLO 7

5 Se cargó un vaso de precipitados de Teflon con 446,94 g DEDMAOH (20% en peso), que entonces se agitó con una mezcladora de alta velocidad. A esto se añadieron 19,98 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (78,1% en peso) de forma intermitente en muchas alícuotas, con agitación entre las adiciones. La mayoría del $\text{Al}(\text{OH})_3$ se disolvió, dejando una disolución ligeramente turbia. A esto le siguió la adición rápida gota a gota de 57,66 g de H_3PO_4 (85% en peso) mientras se continuaba la agitación. La mezcla de reacción se dejó agitar tras la adición, pero permaneció ligeramente turbia. De forma separada, se disolvieron 10,73 g de $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 44,69 g de agua desionizada. Esta disolución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción, pausando para agitar después de cada gotero lleno. La mezcla de reacción se homogeneizó durante 1,5 horas adicionales después de que la adición estuvo terminada, produciendo una disolución ligeramente turbia. La mezcla de reacción se distribuyó entonces entre 6 autoclaves forrados de teflón, los cuales se digirieron todos ellos a 175°C durante 39 horas a presión autógena. Los productos se aislaron mediante centrifugación y se lavaron con agua desionizada. Los productos de los seis autoclaves se combinaron. La difracción de rayos X de polvo mostró que el producto es MAPO-57. En la Tabla 7 a continuación se dan las líneas de difracción representativas para el producto combinado. El análisis elemental mostró que el producto estaba compuesto de las relaciones elementales $\text{Al/P} = 0,73$, $\text{Mg/P} = 0,26$, y $\text{N/P} = 0,28$, consistentes con una estequiometría de $\text{DEDMA}_{0,38}\text{Mg}_{0,36}\text{AlP}_{1,37}\text{O}_{5,48}$.

10

15

| 2- Θ | d(Å) | I/I.(%) |
|-------------|-------|---------|
| 7,60 | 11,62 | w |
| 10,26 | 8,61 | s |
| 13,18 | 6,71 | m |
| 13,78 | 6,42 | w |
| 15,23 | 5,81 | w |
| 15,76 | 5,62 | w |
| 16,72 | 5,30 | s |
| 19,12 | 4,64 | w |
| 20,18 | 4,40 | w |
| 20,74 | 4,28 | w |
| 21,34 | 4,16 | vs |
| 21,78 | 4,08 | w |
| 22,12 | 4,02 | m |
| 22,92 | 3,88 | m |
| 24,54 | 3,62 | w |
| 25,84 | 3,45 | w |
| 26,52 | 3,36 | m |
| 28,50 | 3,13 | w |
| 28,84 | 3,09 | m |

| | | |
|-------|------|---|
| 29,10 | 3,07 | m |
| 31,02 | 2,88 | w |
| 31,50 | 2,84 | m |
| 31,82 | 2,81 | w |
| 33,80 | 2,65 | w |
| 34,58 | 2,59 | w |
| 34,99 | 2,56 | w |
| 35,32 | 2,54 | w |
| 36,40 | 2,47 | w |
| 37,36 | 2,41 | w |
| 39,30 | 2,29 | w |
| 40,24 | 2,24 | w |
| 41,25 | 2,19 | w |
| 41,90 | 2,15 | w |
| 42,18 | 2,14 | w |
| 43,82 | 2,06 | w |
| 48,26 | 1,88 | w |
| 48,82 | 1,86 | w |
| 49,68 | 1,83 | w |
| 50,50 | 1,81 | w |
| 54,34 | 1,69 | w |
| 54,58 | 1,68 | w |

EJEMPLO 8

5 Se cargó un vaso de precipitados de Teflon con 120,60 g de DEDMAOH (20% en peso), que entonces se agitó con una mezcladora de alta velocidad. A esto se añadieron 10,90 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (26,7% en peso de Al) mientras se agitaba durante un período de 10 minutos. A esto le siguió la adición gota a gota de 15,57 g de H_3PO_4 (85% en peso) mientras se agitaba, tardando la adición 15 minutos. De forma separada, se disolvieron 5,92 g de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 32,01 g de agua desionizada. Esta disolución se añadió a la mezcla de reacción durante un período de 30 minutos con agitación continuada. La mezcla de reacción final se distribuyó entre varios autoclaves forrados de teflón, uno de los cuales se digirió a 150°C durante 10 días. El producto se aisló mediante centrifugación, se lavó con agua desionizada, y se secó a 100°C toda la noche. La difracción de rayos X de polvo mostró que el producto es ZAPO-57. En la Tabla 8 a continuación se dan líneas de difracción representativas para el producto.

| $2-\theta$ | d(Å) | I/I ₀ (%) |
|------------|-------|----------------------|
| 7,71 | 11,46 | w |
| 10,38 | 8,52 | s |
| 13,30 | 6,65 | m |

| | | |
|-------|------|----|
| 15,34 | 5,77 | w |
| 15,87 | 5,58 | w |
| 16,88 | 5,25 | m |
| 19,28 | 4,60 | w |
| 20,36 | 4,36 | w |
| 20,91 | 4,24 | w |
| 21,52 | 4,13 | vs |
| 22,31 | 3,98 | s |
| 23,08 | 3,85 | m |
| 24,72 | 3,60 | w |
| 26,01 | 3,42 | w |
| 26,72 | 3,33 | m |
| 28,70 | 3,11 | m |
| 29,02 | 3,07 | m |
| 29,28 | 3,05 | m |
| 31,20 | 2,86 | w |
| 31,72 | 2,82 | m |
| 32,04 | 2,79 | w |
| 34,78 | 2,58 | m |
| 35,52 | 2,53 | w |
| 42,14 | 2,14 | w |
| 42,46 | 2,13 | w |
| 44,62 | 2,03 | w |
| 48,56 | 1,87 | w |
| 49,10 | 1,85 | w |
| 49,96 | 1,82 | w |
| 50,80 | 1,80 | w |
| 54,60 | 1,68 | w |
| 54,87 | 1,67 | w |

EJEMPLO 9

5 Se colocaron 86,94 g de DEDMAOH (20% en peso) en una botella de Teflon, seguido de la adición de 1,75 g de Ludox AS-40 (40% en peso de SiO₂). La botella se colocó en un horno a 100°C durante 2 horas, para disolver la sílice. La disolución resultante se transfirió a un vaso de precipitados de Teflon equipado con un agitador vertical. Entonces, se añadieron 12,19 g de Al(OH)₃ (26,7% en peso de Al) con agitación durante un período de 15 minutos. A continuación, se añadieron 13,47 g de H₃PO₄ (85%) a la mezcla de reacción, nuevamente con agitación. La mezcla de reacción se dejó agitar 40 minutos. De forma separada, se disolvieron 2,56 g de Zn(OAc)₂*2H₂O en 8,10

g de agua desionizada. Esta disolución se añadió a la mezcla de reacción durante un período de 15 minutos. Tras agitar, la mezcla de reacción se distribuyó entre dos autoclaves Parr de 125 ml forrados de Teflon, y se digirió a 150 y 175°C durante 90 horas. Los productos se aislaron mediante centrifugación y se lavaron con agua desionizada. Ambos productos formaron ZAPSO-57 según se identifica mediante difracción de rayos X de polvo. En la Tabla 9a se muestran las líneas de difracción representativas para el producto a 175°C. Una porción de este material se calcinó en aire elevando la temperatura a 1°C/min. hasta 500°C y manteniendo a esa temperatura durante 4 horas. El patrón de difracción muestra un ligero desplazamiento del observado para el material según se sintetiza, y se identificó como ZAPSO-57C, cuyas líneas representativas se dan en la Tabla 9b. El análisis elemental sobre la muestra calcinada mostró una estequiometría de metales de $Zn_{0,11}AlP_{0,59}Si_{0,11}$. La muestra calcinada tuvo una superficie específica de BET de 275 m²/g y un volumen de microporos de 0,12 g/cc.

| Tabla 9a | | | Tabla 9b | | |
|-------------|-------|----------------------|-------------|-------|----------------------|
| ZAPSO-57 | | | ZAPSO-57C | | |
| 2- Θ | d(Å) | I/I ₀ (%) | 2- Θ | d(Å) | I/I ₀ (%) |
| 7,54 | 11,71 | w | 7,76 | 11,39 | w |
| 10,20 | 8,66 | s | 10,46 | 8,45 | vs |
| 13,12 | 6,74 | m | 13,44 | 6,58 | s |
| 15,20 | 5,83 | w | 14,08 | 6,29 | w |
| 15,76 | 5,62 | w | 16,05 | 5,52 | w |
| 16,66 | 5,32 | m | 17,08 | 5,19 | m |
| 18,42 | 4,81 | w | 21,76 | 4,08 | s |
| 19,10 | 4,64 | w | 22,60 | 3,93 | m |
| 20,18 | 4,40 | w | 23,38 | 3,80 | m |
| 20,58 | 4,31 | w | 25,02 | 3,56 | w |
| 21,32 | 4,16 | vs | 26,34 | 3,38 | m |
| 22,16 | 4,01 | m | 27,06 | 3,29 | m |
| 22,88 | 3,88 | m | 29,07 | 3,07 | w |
| 24,56 | 3,62 | w | 29,68 | 3,01 | m |
| 25,84 | 3,45 | w | 32,08 | 2,79 | m |
| 26,50 | 3,36 | m | 32,41 | 2,76 | w |
| 28,48 | 3,13 | w | | | |
| 28,92 | 3,08 | m | | | |
| 29,12 | 3,06 | m | | | |
| 31,00 | 2,88 | w | | | |
| 31,50 | 2,84 | m | | | |
| 31,88 | 2,80 | w | | | |
| 34,66 | 2,59 | w | | | |
| 35,28 | 2,54 | w | | | |
| 41,96 | 2,15 | w | | | |
| 42,30 | 2,14 | w | | | |

| Tabla 9a | | | Tabla 9b | | |
|----------|------|---|-----------|--|--|
| ZAPSO-57 | | | ZAPSO-57C | | |
| 48,30 | 1,88 | w | | | |
| 48,86 | 1,86 | w | | | |
| 50,60 | 1,80 | w | | | |
| 54,54 | 1,68 | w | | | |

EJEMPLO 10

5 A una botella de Teflon, se añadieron 104,89 g de DEDMAOH (20% en peso), seguido de la adición de 1,47 g de Ludox AS-40 (40% en peso de SiO₂). La botella se colocó en un horno a 100°C durante una hora, para disolver la sílice. La disolución transparente resultante se transfirió a un vaso de precipitados de Teflon con un agitador vertical. A continuación, durante un período de 20 minutos, se añadieron 5,11 g de Al(OH)₃ (26,7% en peso de Al) a la mezcla de reacción mientras se agitaba. A esto le siguió la adición de 13,54 g de H₃PO₄ (85% en peso) mientras se agitaba durante un período de 15 minutos. La mezcla de reacción resultante fue un líquido opaco blanco que se distribuyó entre dos autoclaves forrados de Teflon y se digirió a 150°C y 175°C. Después de una digestión durante 10 161 horas, los productos se aislaron mediante centrifugación y se lavaron con agua desionizada. El producto a 175°C se identificó como SAPO-57 mediante difracción de rayos X de polvo. En la Tabla 10 a continuación se muestran las líneas de difracción representativas para el producto.

| Tabla 10 | | |
|-------------|-------|----------------------|
| 2- θ | d(Å) | I/I ₀ (%) |
| 7,58 | 11,65 | w |
| 10,24 | 8,63 | s |
| 13,14 | 6,73 | m |
| 15,20 | 5,83 | w |
| 15,80 | 5,60 | w |
| 16,72 | 5,30 | m |
| 18,30* | 4,84* | w* |
| 19,14 | 4,63 | w |
| 20,16 | 4,40 | w |
| 20,50 | 4,33 | m |
| 21,34 | 4,16 | vs |
| 21,82 | 4,07 | m |
| 22,18 | 4,00 | m |
| 22,90 | 3,88 | m |
| 24,56 | 3,62 | w |
| 25,86 | 3,44 | w |
| 26,48 | 3,36 | m |
| 28,46 | 3,13 | w |
| 28,94 | 3,08 | m |

ES 2 627 947 T3

| Tabla 10 | | |
|---|------|---|
| 31,50 | 2,84 | m |
| 31,86 | 2,81 | w |
| 34,64 | 2,59 | w |
| 35,32 | 2,54 | w |
| 41,92 | 2,15 | w |
| 42,26 | 2,14 | w |
| 48,28 | 1,88 | w |
| 48,82 | 1,86 | w |
| 49,85 | 1,83 | w |
| 50,58 | 1,80 | w |
| 54,52 | 1,68 | w |
| * Impureza de MgO procedente de Al(OH) ₃ | | |

REIVINDICACIONES

1. Una familia de materiales de metalofosfato cristalinos porosos denominada AIPO-57 que tiene una estructura tridimensional de EO_2^- , PO_2^+ y al menos una de unidades tetraédricas de $[\text{M}^{2+}\text{O}_2]^{2-}$, y una composición empírica en base a según se sintetiza y en base anhidra expresada mediante una fórmula empírica de:



en la que M es al menos un catión divalente de estructura seleccionado del grupo que consiste en metales alcalino-térreos y de transición, "m" es la relación en moles de M a E y varía de 0 a 1,0, R es el catión de organoamónio dietildimetilamonio (DEDMA^+), "r" es la relación en moles de R a E y tiene un valor de 0,1 a 2, E es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro, boro, y mezclas de los mismos, "x" es la relación en moles de P a E y tiene un valor de 0,5 a 2,0, "y" es la relación en moles de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" \geq 0,1, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (2 \cdot m + r + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y)/2$$

y se caracteriza por que tiene un patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamentos d y las intensidades expuestas en la Tabla A:

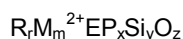
15 Tabla A

| 2Θ | d(Å) | I/I ₀ % |
|---------------|---------------|--------------------|
| 7,85 - 7,36 | 11,25 - 12,00 | w |
| 10,49 - 10,11 | 8,43 - 8,74 | m - vs |
| 13,40 - 13,03 | 6,60 - 6,79 | w - m |
| 15,40 - 15,13 | 5,75 - 5,85 | w |
| 17,00 - 16,56 | 5,21 - 5,35 | m - s |
| 19,41 - 18,87 | 4,57 - 4,70 | w - m |
| 20,49 - 20,03 | 4,33 - 4,43 | w |
| 21,09 - 20,35 | 4,21 - 4,36 | w - m |
| 21,66 - 21,24 | 4,10 - 4,18 | m - vs |
| 22,43 - 21,98 | 3,96 - 4,04 | m - vs |
| 23,14 - 22,78 | 3,84 - 3,90 | w - m |
| 26,11 - 25,58 | 3,41 - 3,48 | w |
| 26,91 - 26,35 | 3,31 - 3,38 | w - m |
| 29,16 - 28,68 | 3,06 - 3,11 | m - s |
| 31,94 - 31,36 | 2,80 - 2,85 | m |
| 35,02 - 34,33 | 2,56 - 2,61 | w - m |
| 35,74 - 35,16 | 2,51 - 2,55 | w |
| 42,61 - 41,99 | 2,12 - 2,15 | w |
| 48,93 - 48,10 | 1,86 - 1,89 | w |
| 49,50 - 48,65 | 1,84 - 1,87 | w |
| 50,98 - 50,37 | 1,79 - 1,81 | w |
| 54,94 - 54,23 | 1,67 - 1,69 | w |

2. El material de metalofosfato de la reivindicación 1, en el que E es aluminio, y en el que M se selecciona del grupo que consiste en magnesio, cinc, cobalto, manganeso, y mezclas de los mismos.

3. El material de metalofosfato de la reivindicación 1, en el que "y", "m", o ambos, son cero, o en el que "m" y "y" son cada uno mayor que cero, y "m" + "y" ≥ 0,2.

5 4. Un procedimiento para preparar un material de metalofosfato cristalino microporoso que tiene una estructura tridimensional de al menos EO₂⁻, PO₂⁺ y al menos una de unidades tetraédricas de [M²⁺O₂]²⁻ y SiO₂, y una composición empírica en base a según se sintetiza y en base anhidra expresada mediante una fórmula empírica de:



10 en la que M es al menos un catión de estructura divalente seleccionado del grupo que consiste en metales alcalino-térreos y de transición, "m" es la relación en moles de M a E y varía de 0 a 1,0, R es el catión de organoamonio dietildimetilamonio (DEDMA⁺), "r" es la relación en moles de R a E y tiene un valor de 0,1 a 2,0, E es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro, boro, y mezclas de los mismos, "x" es la relación en moles de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación en moles de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,1, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

15
$$z = (2 \cdot m + r + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y) / 2$$

y se caracteriza por que tiene un patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamentos d y las intensidades expuestas en la Tabla A:

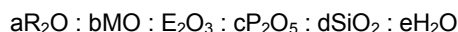
Tabla A

| 2θ | d(Å) | I/I ₀ % |
|---------------|---------------|--------------------|
| 7,85 - 7,36 | 11,25 - 12,00 | w |
| 10,49 - 10,11 | 8,43 - 8,74 | m - vs |
| 13,40 - 13,03 | 6,60 - 6,79 | w - m |
| 15,40 - 15,13 | 5,75 - 5,85 | w |
| 17,00 - 16,56 | 5,21 - 5,35 | m - s |
| 19,41 - 18,87 | 4,57 - 4,70 | w - m |
| 20,49 - 20,03 | 4,33 - 4,43 | w |
| 21,09 - 20,35 | 4,21 - 4,36 | w - m |
| 21,66 - 21,24 | 4,10 - 4,18 | m - vs |
| 22,43 - 21,98 | 3,96 - 4,04 | m - vs |
| 23,14 - 22,78 | 3,84 - 3,90 | w - m |
| 26,11 - 25,58 | 3,41 - 3,48 | w |
| 26,91 - 26,35 | 3,31 - 3,38 | w - m |
| 29,16 - 28,68 | 3,06 - 3,11 | m - s |
| 31,94 - 31,36 | 2,80 - 2,85 | m |
| 35,02 - 34,33 | 2,56 - 2,61 | w - m |
| 35,74 - 35,16 | 2,51 - 2,55 | w |
| 42,61 - 41,99 | 2,12 - 2,15 | w |
| 48,93 - 48,10 | 1,86 - 1,89 | w |
| 49,50 - 48,65 | 1,84 - 1,87 | w |
| 50,98 - 50,37 | 1,79 - 1,81 | w |

| | | |
|---------------|-------------|---|
| 54,94 - 54,23 | 1,67 - 1,69 | w |
|---------------|-------------|---|

comprendiendo el procedimiento formar una mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de R, E, P, y al menos uno de M y Si, y calentar la mezcla de reacción a una temperatura de 60°C a 200°C durante un tiempo suficiente para formar el material de metalofosfato, teniendo la mezcla de reacción una composición, expresada en términos de relaciones en moles de los óxidos, de:

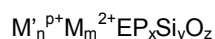
5



en la que "a" tiene un valor de 0,75 a 16, "b" tiene un valor de 0 a 2,0, "c" tiene un valor de 0,8 a 8, "d" tiene un valor de 0 a 4, y "e" tiene un valor de 30 a 800.

10

5. El metalofosfato de la reivindicación 1, modificado mediante calcinación con amoníaco en condiciones de calcinación con amoníaco, y opcionalmente un intercambio iónico adicional, para formar un metalofosfato microporoso modificado, AlPO-57M, que tiene una estructura tridimensional de EO_2^- , PO_2^+ y al menos una de unidades tetraédricas de $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y SiO_2 , dándose la composición en una base anhidra mediante la fórmula empírica:



15

en la que M es al menos un catión de metal de estructura divalente seleccionado del grupo que consiste en B_e^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , y sus mezclas, "m" es la relación en moles de M a E y varía de 0 a 1,0, M' es NH_4^+ , H^+ , metales alcalinos, metales alcalino-térreos, y metales de tierras raras, y sus mezclas, "n" es la relación en moles de M' a E y tiene un valor de 0,03 a 2,0, "p" es la valencia promediada en peso de M', E es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro, boro, y sus mezclas, "x" es la relación en moles de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación en moles de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" \geq 0,1, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

20

$$z = (p \cdot n + 2 \cdot m + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y) / 2$$

y se caracteriza por que tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamientos d e intensidades expuestos en la Tabla A:

25

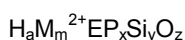
Tabla A

| 2θ | d(Å) | I/I ₀ % |
|---------------|---------------|--------------------|
| 7,85 - 7,36 | 11,25 - 12,00 | w |
| 10,49 - 10,11 | 8,43 - 8,74 | m - vs |
| 13,40 - 13,03 | 6,60 - 6,79 | w - m |
| 15,40 - 15,13 | 5,75 - 5,85 | w |
| 17,00 - 16,56 | 5,21 - 5,35 | m - s |
| 19,41 - 18,87 | 4,57 - 4,70 | w - m |
| 20,49 - 20,03 | 4,33 - 4,43 | w |
| 21,09 - 20,35 | 4,21 - 4,36 | w - m |
| 21,66 - 21,24 | 4,10 - 4,18 | m - vs |
| 22,43 - 21,98 | 3,96 - 4,04 | m - vs |
| 23,14 - 22,78 | 3,84 - 3,90 | w - m |
| 26,11 - 25,58 | 3,41 - 3,48 | w |
| 26,91 - 26,35 | 3,31 - 3,38 | w - m |
| 29,16 - 28,68 | 3,06 - 3,11 | m - s |
| 31,94 - 31,36 | 2,80 - 2,85 | m |

ES 2 627 947 T3

| | | |
|---------------|-------------|-------|
| 35,02 - 34,33 | 2,56 - 2,61 | w - m |
| 35,74 - 35,16 | 2,51 - 2,55 | w |
| 42,61 - 41,99 | 2,12 - 2,15 | w |
| 48,93 - 48,10 | 1,86 - 1,89 | w |
| 49,50 - 48,65 | 1,84 - 1,87 | w |
| 50,98 - 50,37 | 1,79 - 1,81 | w |
| 54,94 - 54,23 | 1,67 - 1,69 | w |

- 5 6. El metalofosfato microporoso cristalino de la reivindicación 1, AIPO-57, modificado calentando el metalofosfato de la reivindicación 1 en condiciones de calcinación para eliminar los cationes orgánicos en presencia de aire y vapor de agua ambiental, teniendo dicho AIPO-57C una estructura tridimensional de EO_2^- , PO_2^+ , SiO_2 y opcionalmente unidades tetraédricas de $[M^{2+}O_2]^{2-}$ caracterizado por la fórmula empírica:



- 10 en la que M es al menos un catión de metal de estructura divalente seleccionado del grupo que consiste en Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , y sus mezclas, "m" es la relación en moles de M a E y varía de 0 a 1,0, H es un protón, "a" es la relación en moles de H a E y tiene un valor de 0,1 a 2,0, E es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro, boro, y sus mezclas, "x" es la relación en moles de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación en moles de Si a E y varía de 0,05 a 1,0, "m" + "y" \geq 0,1, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (a + 2 \cdot m + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y) / 2$$

- 15 y se caracteriza por que tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamentos d e intensidades expuestos en la Tabla B:

Tabla B

| 2 θ | d(Å) | I/I ₀ % |
|---------------|-------------|--------------------|
| 8,03 - 7,52 | 11 - 11,75 | w-m |
| 10,65 - 10,28 | 8,3 - 8,6 | m-s |
| 13,61 - 13,2 | 6,5 - 6,7 | m-vs |
| 16,25 - 15,9 | 5,45 - 5,57 | w-m |
| 17,34 - 16,87 | 5,11 - 5,25 | w-s |
| 22,15 - 21,39 | 4,01 - 4,15 | s-vs |
| 22,9 - 22,32 | 3,88 - 3,98 | m-s |
| 23,64 - 23,14 | 3,76 - 3,84 | w-m |
| 26,67 - 26,03 | 3,34 - 3,42 | w-m |
| 27,33 - 26,83 | 3,26 - 3,32 | w-m |
| 30,06 - 29,46 | 2,97 - 3,03 | w-m |
| 32,53 - 31,82 | 2,75 - 2,81 | w-m |

- 20 7. Un procedimiento de conversión de hidrocarburo, que comprende poner en contacto una corriente de hidrocarburo con un catalizador en condiciones de conversión de hidrocarburo para generar al menos un producto convertido, o un procedimiento de separación que comprende poner en contacto al menos dos componentes con un material para generar al menos un componente separado, en el que el catalizador o el material se selecciona del grupo que consiste en un material AIPO-57 cristalino microporoso, un material AIPO-57M cristalino microporoso, un material

ES 2 627 947 T3

AlPO-57C cristalino microporoso, o mezclas de los mismos, en el que el material AlPO-57 cristalino microporoso comprende una estructura tridimensional de EO_2^- , PO_2^+ y al menos una de unidades tetraédricas de $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y SiO_2 , y una composición empírica en base a según se sintetiza y en base anhidra expresada mediante una fórmula empírica de:



10 en la que M es al menos un catión de estructura de metal divalente seleccionado del grupo que consiste en metales alcalino-térreos y de transición, "m" es la relación en moles de M a E y varía de 0 a 1,0, R es el catión de organoamonio dietildimetilamonio (DEDMA⁺), "r" es la relación en moles de R a E y tiene un valor de 0,1 a 2,0, E es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro, boro, y sus mezclas, "x" es la relación en moles de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación en moles de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,1, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (2 \cdot m + r + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y) / 2$$

y se caracteriza por que tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamientos d e intensidades expuestos en la Tabla A:

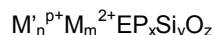
15 Tabla A

| 2θ | d(Å) | I/I ₀ % |
|---------------|---------------|--------------------|
| 7,85 - 7,36 | 11,25 - 12,00 | w |
| 10,49 - 10,11 | 8,43 - 8,74 | m - vs |
| 13,40 - 13,03 | 6,60 - 6,79 | w - m |
| 15,40 - 15,13 | 5,75 - 5,85 | w |
| 17,00 - 16,56 | 5,21 - 5,35 | m - s |
| 19,41 - 18,87 | 4,57 - 4,70 | w - m |
| 20,49 - 20,03 | 4,33 - 4,43 | w |
| 21,09 - 20,35 | 4,21 - 4,36 | w - m |
| 21,66 - 21,24 | 4,10 - 4,18 | m - vs |
| 22,43 - 21,98 | 3,96 - 4,04 | m - vs |
| 23,14 - 22,78 | 3,84 - 3,90 | w - m |
| 26,11 - 25,58 | 3,41 - 3,48 | w |
| 26,91 - 26,35 | 3,31 - 3,38 | w - m |
| 29,16 - 28,68 | 3,06 - 3,11 | m - s |
| 31,94 - 31,36 | 2,80 - 2,85 | m |
| 35,02 - 34,33 | 2,56 - 2,61 | w - m |
| 35,74 - 35,16 | 2,51 - 2,55 | w |
| 42,61 - 41,99 | 2,12 - 2,15 | w |
| 48,93 - 48,10 | 1,86 - 1,89 | w |
| 49,50 - 48,65 | 1,84 - 1,87 | w |
| 50,98 - 50,37 | 1,79 - 1,81 | w |
| 54,94 - 54,23 | 1,68 - 1,69 | w |

el material AlPO-57M cristalino poroso comprende una estructura tridimensional de EO_2^- , PO_2^+ y al menos una de

ES 2 627 947 T3

unidades estructurales de $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y SiO_2 , dándose la composición mediante la fórmula empírica:



5 en la que M es al menos un catión de metal de estructura divalente seleccionado del grupo que consiste en Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , y sus mezclas, "m" es la relación en moles de M a E y varía de 0 a 1,0, M' es NH_4^+ , H^+ , metales alcalinos, metales alcalino-térreos, y metales de tierras raras, y sus mezclas, "n" es la relación en moles de M' a E y tiene un valor de 0,03 a 2,0, "p" es la valencia promediada en peso de M', E es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro, boro, y sus mezclas, "x" es la relación en moles de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación en moles de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" \geq 0,1, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

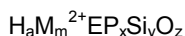
$$10 \quad z = (p \cdot n + 2 \cdot m + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y)/2$$

y se caracteriza por que tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamientos d e intensidades expuestos en la Tabla A:

Tabla A

| 2 Θ | d(Å) | I/I ₀ % |
|---------------|---------------|--------------------|
| 7,85 - 7,36 | 11,25 - 12,00 | w |
| 10,49 - 10,11 | 8,43 - 8,74 | m - vs |
| 13,40 - 13,03 | 6,60 - 6,79 | w - m |
| 15,40 - 15,13 | 5,75 - 5,85 | w |
| 17,00 - 16,56 | 5,21 - 5,35 | m - s |
| 19,41 - 18,87 | 4,57 - 4,70 | w - m |
| 20,49 - 20,03 | 4,33 - 4,43 | w |
| 21,09 - 20,35 | 4,21 - 4,36 | w - m |
| 21,66 - 21,24 | 4,10 - 4,18 | m - vs |
| 22,43 - 21,98 | 3,96 - 4,04 | m - vs |
| 23,14 - 22,78 | 3,84 - 3,90 | w - m |
| 26,11 - 25,58 | 3,41 - 3,48 | w |
| 26,91 - 26,35 | 3,31 - 3,38 | w - m |
| 29,16 - 28,68 | 3,06 - 3,11 | m - s |
| 31,94 - 31,36 | 2,80 - 2,85 | m |
| 35,02 - 34,33 | 2,56 - 2,61 | w - m |
| 35,74 - 35,16 | 2,51 - 2,55 | w |
| 42,61 - 41,99 | 2,12 - 2,15 | w |
| 48,93 - 48,10 | 1,86 - 1,89 | w |
| 49,50 - 48,65 | 1,84 - 1,87 | w |
| 50,98 - 50,37 | 1,79 - 1,81 | w |
| 54,94 - 54,23 | 1,69 - 1,69 | w |

15 y el material AIPO-57C cristalino microporoso comprend euna estructura tridimensional de EO_2^- , PO_2^+ y al menos una de unidades tetrahédricas de $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y SiO_2 , caracterizado por la fórmula empírica:



- 5 en la que M es al menos un catión de metal de estructura divalente seleccionado del grupo que consiste en Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , y sus mezclas, "m" es la relación en moles de M a E y varía de 0 a 1,0, H es un protón, "a" es la relación en moles de H a E y tiene un valor de 0,1 a 2,0, E es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro, boro, y sus mezclas, "x" es la relación en moles de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación en moles de Si a E y varía de 0,05 a 1,0, "m" + "y" \geq 0,1, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

$$z = (a + 2 \cdot m + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y) / 2$$

- 10 y se caracteriza por que tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamientos d e intensidades expuestos en la Tabla B:

Tabla B

| 2Θ | d(Å) | I/I ₀ % |
|-----------------|-------------|--------------------|
| 8,03 - 7,52 | 11 - 11,75 | w-m |
| 10,65 - 10,28 | 8,3 - 8,6 | m-s |
| 13,61 - 13,2 | 6,5 - 6,7 | m-vs |
| 16,25 - 15,9 | 5,45 - 5,57 | w-m |
| 17,34 - 16,87 | 5,11 - 5,25 | w-s |
| 22,15 - 21,39 | 4,01 - 4,15 | s-vs |
| 22,9 - 22,32 | 3,88 - 3,98 | m-s |
| 23,64 - 23,14 | 3,76 - 3,84 | w-m |
| *-26,67 - 26,03 | 3,34 - 3,42 | w-m |
| 27,33 - 26,83 | 3,26 - 3,32 | w-m |
| 30,06 - 29,46 | 2,97 - 3,03 | w-m |
| 32,53 - 31,82 | 2,75 - 2,81 | w-m |

- 15 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el procedimiento de conversión de hidrocarburo se selecciona del grupo que consiste en craqueo, hidrocrqueo, alquilación, isomerización, polimerización, reformado, hidrogenación, deshidrogenación, transalquilación, desalquilación, hidratación, deshidratación, hidrotratamiento, hidrorrefinado, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrosulfuración, metanol a olefinas, metanación, procedimiento de desplazamiento de gas de síntesis, dimerización de olefinas, oligomerización, desparafinado, y combinaciones de los mismos.
- 20 9. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la separación del procedimiento de separación se basa en el tamaño molecular de los componentes, en el grado de polaridad de los componentes, o en el intercambio iónico de los componentes con el material.