

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 597**

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/US2013/041059**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14003909**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2013 E 13808484 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2867166**

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

30 Prioridad:

29.06.2012 US 201213537411
29.06.2012 US 201213537448

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.10.2017

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 2 635 597 T3

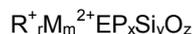
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 a base de metalofosfato cargados denominados AIPO-59. 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 etiltrimetilamonio, 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 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 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.

25 En 1982, Wilson et. al. desarrollaron tamices moleculares de tipo aluminofosfato, los denominados AIPOs, que son materiales microporosos que tienen muchas de las mismas propiedades de las zeolitas, pero están libres de silices, 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 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 de tetraedros de SiO_2 y $[M^{2+}O_2]^{2-}$ en la estructura, dando tamices moleculares MeAPSO (véanse los documentos US 49973785 y EP 161489 B1).

35 Los solicitantes han sintetizado una nueva familia de materiales estructurales de metalofosfato cargados que contienen un metal de valencia +3, tal como aluminio o galio, y además al menos uno de entre un metal de valencia +2 (tal como magnesio o zinc) y silicio, denominados AIPO-59. Cuando el metal de valencia +3 es Al, este corresponde a composiciones de SAPO, MeAPO, y MeAPSO. Los materiales AIPO-59 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-59 microporosos se pueden preparar con el agente director de la estructura de etiltrimetilamonio (ETMA⁺).

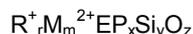
SUMARIO DE LA INVENCION

40 En el primer aspecto, se proporciona un material de metalofosfato cristalino microporoso según la reivindicación 1.

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

En el tercer aspecto, se proporciona un procedimiento según se define en la reivindicación 7.

45 Como se señala, la presente invención se refiere a una nueva familia de tamices moleculares de metalofosfato denominados AIPO-59. 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 la forma según se sintetiza y en base anhidra expresada mediante una fórmula empírica de:



50 en la que M es al menos un catión metálico de valencia +2 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 etiltrimetilamonio (ETMA⁺), "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

ES 2 635 597 T3

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:

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

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 %
7,69 - 7,48	11,48 - 11,81	w
9,15 - 8,88	9,66 - 9,95	m - vs
12,55 - 12,25	7,05 - 7,22	m
13,30 - 13,07	6,65 - 6,77	w - s
14,90 - 14,51	5,94 - 6,10	w
16,13 - 15,87	5,49 - 5,58	m
16,75 - 16,37	5,29 - 5,41	w
18,28 - 18,02	4,85 - 4,92	m
19,94 - 19,41	4,45 - 4,57	w - m
20,88 - 20,64	4,25 - 4,30	m - vs
21,34 - 20,79	4,16 - 4,27	m
22,67 - 22,26	3,92 - 3,99	m - vs
23,08 - 22,78	3,85 - 3,90	w - s
25,28 - 24,78	3,52 - 3,59	w
26,11 - 25,43	3,41 - 3,50	s - vs
26,67 - 26,35	3,34 - 3,38	w - m
28,40 - 27,86	3,14 - 3,20	w
29,36 - 28,78	3,04 - 3,10	w - m
30,92 - 30,27	2,89 - 2,95	w - m
31,36 - 30,92	2,85 - 2,89	w - m
32,29 - 31,70	2,77 - 2,82	m
35,60 - 35,02	2,52 - 2,56	w - m
36,50 - 35,45	2,46 - 2,53	w
42,40 - 41,58	2,13 - 2,17	w - m
43,69 - 42,61	2,07 - 2,12	w
49,21 - 48,65	1,85 - 1,87	w
50,98 - 49,79	1,79 - 1,83	w - m
55,30 - 54,23	1,66 - 1,69	w - m

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, 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:



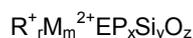
en la que "a" tiene un valor de 0,75 a 16, "b" tiene un valor de 0 a 2, "c" tiene un valor de 0,8 a 8, "d" tiene un valor de 0 a 4, y "e" tiene un valor de 30 a 800.

5 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.

10 Todavía otra realización de la invención es un procedimiento de separación que usa el material AIPO-59 cristalino. El procedimiento puede implicar separar mezclas de especies moleculares o eliminar contaminantes poniendo en contacto un fluido con el tamiz molecular AIPO-59. 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

15 Los solicitantes han preparado una familia de materiales de metalofosfato 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 Bennett 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 ETMA-Zn-Al-P-O particular de AIPO-59 se indexa en una celda unitaria hexagonal con parámetros de red $a = 13,387 \text{ \AA}$ y $c = 18,091 \text{ \AA}$, lo que sugiere una estructura de red ABC-6 con la secuencia de apilamiento repitiéndose cada 7 capas a lo largo del eje c ($p = 18,091 / 2,5 = 7,23$). Los parámetros de red en este caso son un poco más grandes que los asociados con los silicatos puesto que Zn^{2+} es más grande que Al^{3+} o Si^{4+} . Este es el primer ejemplo conocido de una estructura de red ABC-6 con repeticiones cada 7 capas; por tanto, la topología de la familia de materiales AIPO-59 es única. El actual material cristalino microporoso (AIPO-59) tiene una composición empírica en la forma tal como se sintetiza y en una base anhidra expresada mediante la fórmula empírica:



30 en la que M es al menos un catión 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 etiltrimetilamonio (ETMA⁺), 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:

$$35 \quad z = (2 \cdot m + r + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y) / 2.$$

40 El metalofosfato cristalino poroso, AIPO-59, 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. Una forma preferida de los materiales AIPO-59 es cuarido E es Al. Las fuentes de aluminio incluyen, pero no se limitan a, alcóxidos de aluminio, alúminas precipitadas, metal de aluminio, hidróxido de aluminio, sales de aluminio y sales 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 los 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 ETMA⁺, y las fuentes incluyen los compuestos de hidróxido, cloruro, bromuro, yoduro y fluoruro. Los ejemplos específicos incluyen, sin limitación, hidróxido de etiltrimetilamonio, y cloruro de etiltrimetilamonio. En particular, R es ETMA⁺.

50 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:



55 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 4, 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 175°C, durante un período de 1 día a 3 semanas, y preferiblemente durante un tiempo

ES 2 635 597 T3

de 2 días a 10 días, en una vasija de reacción cerrada herméticamente a 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-59 a la mezcla de reacción a fin de acelerar la formación de la composición microporosa deseada.

5

El material a base de aluminofosfato AIPO-59, que se obtiene del procedimiento descrito anteriormente, se 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

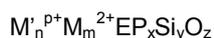
2θ	$d(\text{Å})$	$I/I_0\%$
7,69 - 7,48	11,48 - 11,81	w
9,15 - 8,88	9,66 - 9,95	m - vs
12,55 - 12,25	7,05 - 7,22	m
13,30 - 13,07	6,65 - 6,77	w - s
14,90 - 14,51	5,94 - 6,10	w
16,13 - 15,87	5,49 - 5,58	m
16,75 - 16,37	5,29 - 5,41	w
18,28 - 18,02	4,85 - 4,92	m
19,94 - 19,41	4,45 - 4,57	w - m
20,88 - 20,64	4,25 - 4,30	m - vs
21,34 - 20,79	4,16 - 4,27	m
22,67 - 22,26	3,92 - 3,99	m - vs
23,08 - 22,78	3,85 - 3,90	w - s
25,28 - 24,78	3,52 - 3,59	w
26,11 - 25,43	3,41 - 3,50	s - vs
26,67 - 26,35	3,34 - 3,38	w - m
28,40 - 27,86	3,14 - 3,20	w
29,36 - 28,78	3,04 - 3,10	w - m
30,92 - 30,27	2,89 - 2,95	w - m
31,36 - 30,92	2,85 - 2,89	w - m
32,29 - 31,70	2,77 - 2,82	m
35,60 - 35,02	2,52 - 2,56	w - m
36,50 - 35,45	2,46 - 2,53	w
42,40 - 41,58	2,13 - 2,17	w - m
43,69 - 42,61	2,07 - 2,12	w
49,21 - 48,65	1,85 - 1,87	w
50,98 - 49,79	1,79 - 1,83	w - m
55,30 - 54,23	1,66 - 1,69	w - m

10 En una realización de la invención, el AIPO-59 es térmicamente estable hasta una temperatura de al menos 400°C, y en otra realización, el AIPO-59 es térmicamente estable hasta una temperatura de al menos 500°C.

El AIPO-59 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.

15

5 Como se sintetiza, el material AlPO-59 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 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 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-59 tiene esencialmente el patrón de difracción de la Tabla A. La forma de amonio de AlPO-59 se puede intercambiar entonces con iones a cualquier otra forma, dando como resultado un material con una composición modificada, AlPO-59M, dada por la fórmula empírica:



15 en la que M es al menos un catión metálico de estructura de valencia +2 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, M' se selecciona del grupo que consiste en NH_4^+ , H^+ , metales alcalinos, metales alcalino-térreos, 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:

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

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

25

Tabla A

2 Θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,69 - 7,48	11,48 - 11,81	w
9,15 - 8,88	9,66 - 9,95	m - vs
12,55 - 12,25	7,05 - 7,22	m
13,30 - 13,07	6,65 - 6,77	w - s
14,90 - 14,51	5,94 - 6,10	w
16,13 - 15,87	5,49 - 5,58	m
16,75 - 16,37	5,29 - 5,41	w
18,28 - 18,02	4,85 - 4,92	m
19,94 - 19,41	4,45 - 4,57	w - m
20,88 - 20,64	4,25 - 4,30	m - vs
21,34 - 20,79	4,16 - 4,27	m
22,67 - 22,26	3,92 - 3,99	m - vs
23,08 - 22,78	3,85 - 3,90	w - s
25,28 - 24,78	3,52 - 3,59	w
26,11 - 25,43	3,41 - 3,50	s - vs
26,67 - 26,35	3,34 - 3,38	w - m
28,40 - 27,86	3,14 - 3,20	w
29,36 - 28,78	3,04 - 3,10	w - m
30,92 - 30,27	2,89 - 2,95	w - m
31,36 - 30,92	2,85 - 2,89	w - m
32,29 - 31,70	2,77 - 2,82	m
35,60 - 35,02	2,52 - 2,56	w - m
36,50 - 35,45	2,46 - 2,53	w
42,40 - 41,58	2,13 - 2,17	w - m
43,69 - 42,61	2,07 - 2,12	w
49,21 - 48,65	1,85 - 1,87	w
50,98 - 49,79	1,79 - 1,83	w - m
55,30 - 54,23	1,66 - 1,69	w - m

- 5 Cuando AlPO-59 se calcina en aire, 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 AlPO-59 según se sintetiza (véase *Studies in Surface Science*, (2004) vol. 154, p. 1324 - 1331). Algunas composiciones de AlPO-59 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 AlPO-59 que contienen algo de Si. Los materiales AlPO-59 calcinados con aire estables, AlPO-59C, se caracterizan en una base anhidra por la fórmula empírica:

10



5 en la que M es al menos un catión de metal de valencia +2 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, 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" ≥ 0,1, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

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

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:

10

Tabla B

2-θ	d(Å)	I/I ₀ %
9,42 - 9,02	9,38 - 9,80	m - s
12,95 - 12,49	6,83 - 7,08	m - s
13,68 - 13,20	6,47 - 6,70	vs
15,34 - 14,90	5,77 - 5,94	w - m
16,53 - 15,98	5,36 - 5,54	w - m
18,71 - 18,20	4,74 - 4,87	w - m
21,45 - 20,88	4,14 - 4,25	w - s
21,93 - 21,39	4,05 - 4,15	w - m
23,14 - 22,72	3,84 - 3,91	w - s
25,96 - 25,35	3,43 - 3,51	w - m
26,75 - 26,27	3,33 - 3,39	m - s
27,25 - 26,83	3,27 - 3,32	w - s
29,16 - 28,68	3,06 - 3,11	w - m
30,06 - 29,55	2,97 - 3,02	w - m
31,82 - 31,36	2,81 - 2,85	w - m
33,03 - 32,53	2,71 - 2,75	w - m

15

Los materiales AIPO-59 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.

20

Las composiciones de AIPO-59 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, hidrocrqueo, alquilación tanto de sustancias aromáticas como de isoparafinas, isomerización, polimerización, reformado, hidrogenación, deshidrogenación, transalquilación, desalquilación, hidratación, deshidratación, hidrotreatmento, 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 hidrotreatmento o hidrorrefinado, hidrogenación, hidrocrqueo, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrosulfuración, etc.

25

Las condiciones de hidrocrqueo 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 hidrocraqueo 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-59 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-59 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-59 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-59 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-59. Cuando se usan múltiples zonas de reacción, se puede usar uno o más catalizadores de AIPO-59 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-59 que se pueda requerir. Si se requiere la regeneración, el catalizador de AIPO-59 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.

5 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.

10 La estructura de las composiciones de AIPO-59 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.

15 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.

20 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.

30 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.

EJEMPLO 1

35 En un vaso de precipitados de teflón, se introdujeron 100,00 g de ETMAOH (20% p) y se le acopló un agitador de alta velocidad. Con agitación, se añadieron 5,15 g de Al(OH)₃ (80,0% p) lentamente en varias porciones, dejando tiempo para agitar entre las adiciones. La adición llevó 20 minutos y la mezcla de reacción se homogeneizó durante 90 minutos más, lo que dio como resultado una solución con una turbidez muy tenue. A continuación, se añadieron gota a gota 14,65 g de H₃PO₄ (85% p), con una pausa después de suministrar cada gotero lleno. Al final de la adición, la mezcla de reacción era una solución transparente. Por separado, se disolvieron 2,32 g de Zn(OAc)₂*2H₂O en 8,00 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción, volviendo a realizar pausas para agitar después de la adición de cada gotero lleno. La solución transparente resultante se distribuyó en 7 autoclaves revestidos de teflón y se sometió a una digestión a temperaturas de 95°C durante 252 horas, y de 125, 150 y 175°C durante 84 y 252 horas a presiones autógenas. Los productos se aislaron mediante centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Todos los productos, excepto el producto de 95°C, se identificaron como ZAPO-59 mediante difracción de rayos X de polvo. Las líneas de difracción representativas para el producto de 150°C, 84 h se muestran en la Tabla 1. El análisis elemental de este producto 45 proporcionó la composición empírica ETMA_{0,41}Zn_{0,44}AlP_{1,44}O_{5,75}.

Tabla 1

2-θ	d(Å)	I/I _o %
4,81	18,38	w
7,58	11,65	w
9,00	9,82	w
9,73	9,08	w

ES 2 635 597 T3

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
12,36	7,16	m
13,18	6,71	m
14,62	6,05	w
16,00	5,54	m
16,52	5,36	w
18,12	4,89	m
19,58	4,53	m
20,20	4,39	w
20,80	4,27	s
21,02	4,22	m
22,46	3,96	m
22,94	3,87	m
23,66	3,76	w
25,02	3,56	w
25,70	3,46	vs
26,54	3,36	m
28,26	3,16	w
29,00	3,08	w
29,38	3,04	w
30,56	2,92	m
31,14	2,87	m
31,94	2,80	m
32,34	2,77	m
33,38	2,68	w
34,60	2,59	w
35,38	2,54	w

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
36,04	2,49	w
39,70	2,27	w
41,96	2,15	w
43,18	2,09	w
46,38	1,96	w
48,90	1,86	w
49,42	1,84	w
50,30	1,81	m
54,12	1,69	w
54,70	1,68	w

EJEMPLO 2

En un vaso de precipitados de teflón, se introdujeron 130,00 g de ETMAOH (20% p) y se le acopló un agitador de alta velocidad. Con agitación, se añadieron 6,86 g de Al(OH)₃ (78,1% p) en varias porciones, con lo que se formó una solución casi transparente. A continuación, se añadieron 23,74 g de H₃PO₄ (85% p) rápidamente con goteros llenos, lo que proporcionó una solución transparente. Por separado, se disolvieron 3,01 g de Zn(OAc)₂*2H₂O en 15,00 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota con agitación y la mezcla de reacción se mantuvo como una solución transparente. La mezcla de reacción se distribuyó en 7 autoclaves revestidos de teflón y se sometió a una digestión a temperaturas de 95°C durante 158 horas, y de 125, 150 y 175°C durante 47 y 158 horas a presiones autógenas. Los productos se aislaron mediante centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Todos los productos se identificaron como ZAPO-59 mediante difracción de rayos X de polvo. Las líneas de difracción representativas para la muestra de 95°C, la cual se sometió a digestión durante 158 horas, se muestran en la Tabla 2. El análisis elemental de este producto proporcionó la fórmula empírica ETMA_{0,36}Zn_{0,41}AlP_{1,42}O_{5,64}.

Tabla 2

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,60	11,62	w
9,04	9,77	vs
9,75	9,07	w
12,40	7,13	m
13,20	6,70	s
14,64	6,04	w
16,02	5,53	m
16,53	5,36	w

ES 2 635 597 T3

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
18,14	4,89	m
19,64	4,52	w
20,22	4,39	w
20,80	4,27	vs
21,04	4,22	m
22,48	3,95	vs
22,95	3,87	m
25,04	3,55	w
25,74	3,46	s
26,54	3,36	m
28,08	3,18	w
29,02	3,07	w
29,35	3,04	w
30,58	2,92	w
31,12	2,87	m
32,00	2,79	m
32,32	2,77	m
34,67	2,59	w
35,34	2,54	w
36,08	2,49	w
39,72	2,27	w
41,98	2,15	w
43,16	2,09	w
46,36	1,96	w
48,88	1,86	w
49,42	1,84	w

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
50,32	1,81	m
54,16	1,69	w
54,64	1,68	w

EJEMPLO 3

5 En un vaso de precipitados de teflón, se introdujeron 130,00 g de ETMAOH (20% p) y se colocó bajo un agitador de alta velocidad. Se añadieron 6,86 g de Al(OH)₃ (78,1% p) a esta solución en varias porciones, con agitación entre cada adición, con lo que se formó una solución transparente. A continuación, se añadieron 23,74 g de H₃PO₄ (85% p) rápidamente con un gotero, lo que dio como resultado una solución transparente. Por separado, se disolvieron 3,42 g de Co(OAc)₂*4H₂O en 15,00 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota con agitación y la mezcla de reacción se volvió una solución lila. La mezcla de reacción se distribuyó en 7 autoclaves revestidos de teflón y se sometió a una digestión a temperaturas de 95°C durante 158 horas, y de 125, 150 y 175°C durante 47 y 158 horas a presiones autógenas. Los productos se aislaron mediante centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Con la excepción de la reacción a 95°C, la difracción de rayos X de polvo mostró que todas las demás reacciones proporcionaron cierta cantidad de CoAPO-59. Se aisló un producto puro de la reacción de 125°C/158 h. Las líneas de difracción características para este producto se muestran a continuación en la Tabla 3. El análisis elemental mostró que el producto tenía la fórmula empírica ETMA_{0,31}Co_{0,29}AlP_{1,24}O_{5,05}.

15

Tabla 3

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,62	11,59	w
9,08	9,74	s
9,79	9,02	w
12,42	7,12	m
13,22	6,69	m
14,67	6,03	w
16,04	5,52	m
16,54	5,35	w
18,14	4,89	m
19,66	4,51	m
20,82	4,26	s
21,10	4,21	m
22,50	3,95	s
22,95	3,87	m
24,97	3,56	w

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
25,76	3,46	vs
26,58	3,35	m
28,20	3,16	w
29,04	3,07	w
29,44	3,03	w
30,56	2,92	m
31,16	2,87	m
32,02	2,79	m
32,34	2,77	m
33,41	2,68	w
34,64	2,59	w
35,38	2,54	w
36,03	2,49	w
39,75	2,27	w
41,99	2,15	w
43,12	2,10	w
48,92	1,86	w
50,30	1,81	m
54,74	1,68	w

EJEMPLO 4

En un vaso de precipitados de teflón, se introdujeron 130,00 g de ETMAOH (20% p) y se colocó bajo un agitador de alta velocidad. A continuación, se pesaron 6,86 g de Al(OH)₃ (78,1% p) y se añadieron en varias porciones, agitando durante unos minutos entre las adiciones, con lo que se obtuvo una solución transparente. A continuación, se añadieron 18,99 g de H₃PO₄ (85% p) gota a gota de forma rápida. La mezcla de reacción resultante era ligeramente turbia. Por separado, se disolvieron 2,94 g de Mg(OAc)₂·4H₂O en 15,00 g de agua desionizada. Esta solución se añadió lentamente, gota a gota, a la mezcla de reacción con agitación. La mezcla de reacción se homogeneizó adicionalmente después de completar la adición, con lo que se volvió una solución casi transparente. La mezcla de reacción se distribuyó en 7 autoclaves revestidos de teflón y se sometió a una digestión a 95°C durante 156 horas, y a 125, 150 y 175°C durante 48 y 156 horas a presiones autógenas. Los productos se aislaron mediante centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Los productos de 125°C/156 h y de 150°C/48 h se identificaron como MAPO-59 mediante difracción de rayos X de polvo. Las líneas de difracción características para el producto de 125°C/156 h se muestran en la Tabla 4 a continuación.

ES 2 635 597 T3

Tabla 4

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,60	11,62	w
9,04	9,78	m
9,78	9,03	w
12,35	7,16	m
13,14	6,73	m
14,66	6,04	w
15,94	5,55	m
16,52	5,36	w
18,08	4,90	m
19,71	4,50	m
20,15	4,40	w
20,72	4,28	s
21,02	4,22	m
21,63	4,11	w
22,42	3,96	s
22,86	3,89	m
23,61	3,77	w
25,02	3,56	w
25,72	3,46	vs
26,46	3,37	m
27,99	3,19	w
28,22	3,16	w
28,98	3,08	w
29,31	3,04	w
30,54	2,92	m

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
31,04	2,88	m
31,94	2,80	m
32,24	2,77	m
33,38	2,68	w
34,62	2,59	w
34,94	2,57	w
35,26	2,54	w
36,00	2,49	w
39,64	2,27	w
40,17	2,24	w
41,87	2,16	w
43,09	2,10	w
44,96	2,01	w
46,25	1,96	w
48,73	1,87	w
50,24	1,81	m
50,94	1,79	w
54,02	1,70	w
54,46	1,68	w

EJEMPLO 5

En un vaso de precipitados de teflón, se introdujeron 130,00 g de ETMAOH (20% p) y se colocó bajo un agitador de alta velocidad. Se añadieron 7,42 g de Ludox AS-40 (40% p de SiO₂) a esta solución y la mezcla se agitó brevemente. La suspensión se transfirió a una botella de teflón y se sometió a una digestión a 95°C durante 45 minutos para disolver la sílice. La solución se volvió a colocar en el vaso de precipitados de teflón y se agitó mientras se enfriaba. A continuación, se añadieron 24,69 g de Al(OH)₃ (78,1% p) en varias porciones, dejando tiempo para homogeneizar la mezcla de reacción después de cada adición. Al final de las adiciones, la mezcla de reacción es una suspensión blanca. A continuación, se añadieron gota a gota 28,50 g de H₃PO₄ (85% p) durante un periodo de 5 minutos con agitación. Después de la adición, la suspensión blanca se homogeneizó durante 50 minutos más. La mezcla de reacción se distribuyó en 6 autoclaves revestidos de teflón y se sometió a una digestión a 175 y 200°C a presiones autógenas. Los productos se aislaron mediante centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. El producto sometido a una digestión a 175°C durante 202 horas se identificó como SAPO-59 mediante difracción de rayos X de polvo. Las líneas de difracción características para el producto SAPO-59 se muestran a continuación en la Tabla 5a. El análisis elemental mostró que el producto tenía la fórmula empírica ETMA_{0,27}AlP_{0,71}Si_{0,27}O_{3,95}.

ES 2 635 597 T3

Una porción del sólido se calcinó calentándola con una tasa de 2°C/min hasta 500°C en N₂ y manteniéndola durante 60 minutos en N₂. A continuación, la fuente de alimentación se cambió por aire anhidro y la temperatura se mantuvo a 500°C durante 3 horas. El producto calcinado se analizó mediante difracción de rayos X de polvo. Las líneas de difracción características para el SAPO-59 calcinado se muestran en la Tabla 5b a continuación.

5

Tabla 5

Tabla 5a			Tabla 5b		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,64	11,56	w			
9,08	9,73	m	9,13	9,68	s
9,86	8,97	w			
12,46	7,10	m	12,62	7,01	s
13,22	6,69	m	13,32	6,64	vs
14,80	5,98	w	15,03	5,89	m
16,06	5,52	m	16,18	5,47	m
16,64	5,32	w	16,92	5,24	w
18,20	4,87	m	18,38	4,82	m
19,78	4,49	m	20,12	4,41	m
20,82	4,26	m	21,04	4,22	m
21,20	4,19	m	21,58	4,11	m
21,82	4,07	w			
22,54	3,94	m	22,82	3,89	m
22,96	3,87	m			
24,24	3,67	w*	24,16	3,68	w*
25,12	3,54	w	25,48	3,49	m
25,94	3,43	vs	26,38	3,38	s
26,58	3,35	m	26,92	3,31	m
28,12	3,17	w			
28,42	3,14	w	28,84	3,09	w
29,20	3,06	w			

Tabla 5a			Tabla 5b		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
29,44	3,03	w	29,70	3,01	m
30,78	2,90	m			
31,18	2,87	m	31,48	2,84	m
32,16	2,78	m			
32,40	2,76	w	32,74	2,73	m
33,58	2,67	w			
34,89	2,57	w			
35,38	2,54	w			
35,74	2,51	w			
36,28	2,47	w			
39,88	2,26	w			
42,20	2,14	w			
43,34	2,09	w			
46,50	1,95	w			
48,90	1,86	w			
50,54	1,80	w			
51,34	1,78	w			
54,40	1,69	w			
54,72	1,68	w			
*ligera impureza de SOD					

EJEMPLO 6

5 En un vaso de precipitados de teflón, se introdujeron 130,00 g de ETMAOH (20% p) y se colocó bajo un agitador de alta velocidad. Se añadieron 7,43 g de Ludox AS-40 (40% p de SiO₂) a esta solución y la mezcla se agitó brevemente. La mezcla de reacción se transfirió a una botella de teflón y se sometió a una digestión a 95°C durante 45 minutos para disolver el SiO₂. La solución transparente resultante se volvió a transferir al vaso de precipitados de teflón y se agitó para enfriarla. Se añadió una porción de 18,25 g de Al(OH)₃ (84,5% p), un poco de cada vez, dejando tiempo para agitar entre las adiciones. Se obtuvo como resultado una suspensión blanca, que se homogeneizó adicionalmente durante 25 minutos. A continuación, se añadieron gota a gota 28,50 g de H₃PO₄ (85% p) durante un periodo de 30 minutos. La suspensión blanca resultante se homogeneizó adicionalmente durante 30 minutos más antes de distribuirla en 6 autoclaves revestidos de teflón y se sometió a una digestión a 150 y 175°C durante 94, 189 y 301 horas a presiones autógenas. Los productos de reacción se aislaron mediante centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Los productos de las reacciones de 150°C y

ES 2 635 597 T3

la reacción de 175°C/94 horas se identificaron como SAPO-59 mediante difracción de rayos X de polvo. Las líneas de difracción características para el producto de 175°C/94 horas se muestran a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6

2- Θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,57	11,68	w
9,02	9,80	s
9,72	9,09	w
12,38	7,14	m
13,14	6,73	m
14,68	6,03	w
15,96	5,55	m
16,54	5,36	w
18,10	4,90	m
19,70	4,50	m
20,72	4,28	vs
21,10	4,21	m
21,66	4,10	w
22,42	3,96	s
22,88	3,88	m
23,66	3,76	w
25,06	3,55	w
25,78	3,45	s
26,48	3,36	m
28,04	3,18	w
28,30	3,15	w
29,06	3,07	w
29,30	3,05	w
30,62	2,92	m

2- Θ	d(Å)	I/I ₀ %
31,06	2,88	m
32,02	2,79	m
32,28	2,77	m
33,48	2,67	w
35,28	2,54	w
36,14	2,48	w
39,70	2,27	w
40,18	2,24	w
42,02	2,15	w
43,20	2,09	w
46,36	1,96	w
48,78	1,87	w
50,36	1,81	m
54,20	1,69	w
54,52	1,68	w

EJEMPLO 7

En un vaso de precipitados de teflón, se introdujeron 130,00 g de ETMAOH (20% p) y se colocó bajo un agitador de alta velocidad. Se añadieron 2,97 g de Ludox AS-40 (40% p de SiO₂) a esta solución y se agitó brevemente. La suspensión se transfirió a una botella de teflón y se sometió a una digestión a 95°C durante una hora para disolver la sílice. La mezcla de reacción se volvió a transferir al vaso de precipitados y se agitó para enfriarla. A continuación, se inició la adición de 18,25 g de Al(OH)₃ (84,5% p), un poco de cada vez, dejando tiempo para la homogeneización entre las adiciones. Tras la adición de Al(OH)₃, la mezcla de reacción se homogeneizó durante 30 minutos. A continuación, se añadieron gota a gota 28,50 g de H₃PO₄ (85% p) y se dejó agitar durante 10 minutos. Por separado, se disolvieron 4,34 g de Zn(OAc)₂·2H₂O en 18,25 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción con agitación continua. La mezcla de reacción final, una suspensión blanca, se distribuyó en 6 autoclaves revestidos de teflón y se sometió a una digestión a 150 y 175°C durante 93, 188 y 301 horas. Los productos se aislaron mediante centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Los productos de las reacciones de 150°C y la reacción de 175°C/93 h se identificaron como ZAPSO-59 mediante difracción de rayos X de polvo. Las líneas de difracción características para el producto de 175°C/93 h se muestran a continuación en la Tabla 7.

Tabla 7

2- Θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,59	11,64	w
9,06	9,76	s

ES 2 635 597 T3

2- Θ	d(Å)	I/I ₀ %
12,38	7,14	w
13,18	6,71	m
14,70	6,02	w
15,96	5,55	m
16,54	5,35	w
18,10	4,90	m
19,74	4,49	m
20,20	4,39	w
20,76	4,28	vs
21,06	4,21	m
22,48	3,95	s
22,92	3,88	m
25,08	3,55	w
25,80	3,45	s
26,50	3,36	m
28,08	3,18	w
29,09	3,07	w
29,40	3,04	w
30,70	2,91	m
31,12	2,87	m
31,98	2,80	m
32,30	2,77	m
34,73	2,58	w
35,29	2,54	w
36,14	2,48	w
39,74	2,27	w

2- Θ	d(Å)	I/I ₀ %
42,04	2,15	w
43,06	2,10	w
46,37	1,96	w
48,82	1,86	w
50,36	1,81	m
54,60	1,68	w

EJEMPLO 8

En un vaso de precipitados de teflón, se introdujeron 130,00 g de ETMAOH (20% p) y se colocó bajo un agitador de alta velocidad. Se añadieron 7,43 g de Ludox AS-40 (40% p de SiO₂) a esta solución y la mezcla se agitó brevemente. La mezcla de reacción se transfirió a una botella de teflón y se sometió a una digestión a 95°C durante una hora para disolver el SiO₂. La solución se volvió a transferir al vaso de precipitados y se agitó para enfriarla. Por separado, se molió isopropóxido de aluminio (AIP) (98% p) hasta obtener un polvo. Se añadió un total de 41,21 g del AIP en polvo a la mezcla de reacción durante una hora con agitación enérgica. Después de una hora de homogeneización adicional, la solución era casi transparente. A continuación, se añadieron gota a gota 28,50 g de H₃PO₄ (85% p). Durante el transcurso de la adición, la mezcla de reacción se volvió turbia. Por separado, se disolvieron 4,34 g de Zn(OAc)₂*2H₂O en 14,00 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota con agitación enérgica y se homogeneizó adicionalmente tras la adición. La mezcla de reacción resultante conservó una ligera turbidez y a continuación se distribuyó en 8 autoclaves revestidos de teflón, se sometió a una digestión a 125, 150, 175 y 200°C durante 58 y 173 horas a presiones autógenas. Los productos se aislaron mediante centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Los productos aislados de las reacciones llevadas a cabo a 125, 150 y 175°C se identificaron como ZAPSO-59 mediante difracción de rayos X de polvo. Las líneas de difracción características para el producto de 150°C/173 h se muestran a continuación en la Tabla 8.

Tabla 8

2- Θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,60	11,63	w
9,08	9,73	s
12,44	7,11	m
13,23	6,69	m
14,78	5,99	w
16,04	5,52	m
16,60	5,34	w
18,18	4,88	m
19,76	4,49	m
20,79	4,27	vs
21,18	4,19	m

ES 2 635 597 T3

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
22,52	3,94	vs
22,96	3,87	m
25,12	3,54	w
25,92	3,44	s
26,54	3,36	m
28,12	3,17	w
28,38	3,14	w
29,16	3,06	w
29,37	3,04	w
30,78	2,90	m
31,16	2,87	m
32,14	2,78	m
33,59	2,67	w
35,38	2,54	w
36,26	2,48	w
40,32	2,24	w
42,18	2,14	w
43,16	2,09	w
46,42	1,95	w
48,89	1,86	w
50,46	1,81	m
54,27	1,69	w
54,62	1,68	w

EJEMPLO 9

5 En un vaso de precipitados de teflón, se introdujeron 250,00 g de ETMAOH (20% p) y se colocó bajo un agitador de alta velocidad. A continuación, se añadieron 14,28 g de Ludox AS-40 (40% p de SiO₂) a la solución, la cual se agitó brevemente, se transfirió a una botella de teflón y se sometió a una digestión a 95°C durante 90 minutos para disolver la sílice. La solución resultante se volvió a transferir al vaso de precipitados y se agitó para enfriarla. A continuación, se añadieron 34,87 g de Al(OH)₃ (85,07% p) en pequeñas porciones, dejando tiempo para agitar entre las adiciones. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 90 minutos adicionales, lo que

5 dio como resultado una suspensión blanca. A continuación, se añadieron gota a gota 54,80 g de H_3PO_4 (85% p) con agitación enérgica. Se formó un gel blanco fino, que se homogeneizó durante 50 minutos adicionales. A continuación, la mezcla de reacción se distribuyó en 3 autoclaves revestidos de teflón, todos los cuales se sometieron a una digestión a 165°C durante 70 horas a presiones autógenas. Los productos se aislaron mediante centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Los productos se identificaron como SAPO-59 mediante difracción de rayos X de polvo. Las líneas de difracción características para los productos SAPO-59 se muestran a continuación en la Tabla 9.

Tabla 9

2- Θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,59	11,64	w
9,04	9,77	m
12,40	7,13	m
13,18	6,71	m
14,68	6,03	w
15,98	5,54	m
16,56	5,35	w
18,10	4,90	m
19,74	4,49	m
20,78	4,27	s
21,12	4,20	m
21,74	4,09	w
22,48	3,95	s
22,90	3,88	m
25,00	3,56	w
25,86	3,44	vs
26,52	3,36	m
28,10	3,17	w
28,34	3,15	w
29,14	3,06	m
30,70	2,91	m
31,07	2,88	m
32,06	2,79	m
32,32	2,77	m
33,52	2,67	w
34,88	2,57	w
35,32	2,54	w
36,20	2,48	w
40,22	2,24	w
42,10	2,14	w
43,27	2,09	w
48,82	1,87	w
50,46	1,81	m
54,26	1,69	w
54,62	1,68	w

10

EJEMPLO 10

En un vaso de precipitados de teflón, se introdujeron 13,00 g de ETMAOH (20% p) y se colocó bajo un agitador de alta velocidad. Se añadió una porción de 6,29 g de $Al(OH)_3$ (85,07% p) a la solución en varias adiciones con agitación enérgica. Esto dio como resultado una suspensión turbia. A continuación, se añadieron 23,75 g de H_3PO_4

5 (85% p) a la mezcla de reacción gota a gota y la mezcla de reacción conservó su aspecto turbio. Por separado, se disolvieron 2,94 g de $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 10,08 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota y la mezcla de reacción turbia resultante se homogeneizó durante 45 minutos adicionales, lo que dio como resultado una mezcla de reacción homogénea. La mezcla de reacción se distribuyó en 6 autoclaves revestidos de teflón y se sometió a una digestión a 175 o 200°C a presiones autógenas. Los productos se aislaron mediante centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Los productos de las digestiones de 175°C/46 y 93 horas se identificaron como MAPO-59 mediante difracción de rayos X de polvo. Las líneas características para el producto se muestran a continuación en la Tabla 10.

Tabla 10

2- Θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,56	11,68	w
9,00	9,82	m
9,70	9,11	w
12,32	7,18	m
13,13	6,74	w
14,60	6,06	w
15,94	5,56	m
16,46	5,38	w
18,07	4,90	m
19,52	4,54	m
20,23	4,39	w
20,72	4,28	m
20,92	4,24	m
21,56	4,12	w
22,38	3,97	m
22,86	3,89	w
24,89	3,58	w
25,60	3,48	vs
26,46	3,37	w
28,18	3,16	w
28,92	3,08	w
30,41	2,94	m

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
31,04	2,88	w
31,88	2,81	m
32,16	2,78	w
34,52	2,60	w
35,29	2,54	w
35,96	2,50	w
41,78	2,16	w
42,94	2,10	w
48,69	1,87	w
50,14	1,82	m
54,47	1,68	W

EJEMPLO 11

En una botella de teflón provista de una barra agitadora magnética, se introdujo una porción de 288,38 g de ETMAOH (20% p). A continuación, se añadieron 16,47 g de sílice coloidal Ludox AS-40 (40% p de SiO₂) a la botella de teflón. La botella se selló, se mezcló bien, se transfirió a un horno a 100°C y se sometió a una digestión durante 1,5 horas para disolver la sílice. A continuación, la solución se transfirió a un vaso de precipitados, se colocó bajo un agitador de alta velocidad y se añadieron 54,47 g de alúmina (51.3% p de Al₂O₃). Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se homogeneizó durante 40 minutos adicionales. A la vez que se continuaba mezclando, se añadieron 63,28 g de H₃PO₄ (85% p) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se homogeneizó durante 70 minutos adicionales. La mezcla final era un gel blanco. La mezcla de reacción se transfirió a un autoclave de 600cc. Mientras se agitaba a 200 rpm, el autoclave se sometió a una rampa hasta 165°C durante un periodo de 3 horas y se mantuvo a 165°C durante 72 horas. A continuación, el producto de reacción se recolectó y se lavó con agua desionizada mediante centrifugación. A continuación, el producto sólido se secó a 100°C. El producto de reacción se identificó como SAPO-59 mediante difracción de rayos X de polvo. Las líneas de difracción características para el producto se muestran a continuación en la Tabla 11a. El análisis elemental mostró que el producto, tal como se había sintetizado, tenía la fórmula empírica ETMA_{0,29}AlP_{0,69}Si_{0,28}O_{3,93}.

Una porción del sólido se calcinó calentándola con una tasa de 2°C/min hasta 500°C en N₂ y manteniéndola durante 60 minutos en N₂. A continuación, la fuente de alimentación se cambió por aire anhidro y la temperatura se mantuvo a 500°C durante 3 horas. El producto calcinado se analizó mediante difracción de rayos X de polvo. Las líneas de difracción características para el SAPO-59 calcinado se muestran a continuación en la Tabla 11b.

Tabla 11

Tabla 11a			Tabla 11b		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,53	11,74	w			
8,94	9,88	s	9,32	9,48	m
12,34	7,17	m	12,84	6,89	m

ES 2 635 597 T3

Tabla 11a			Tabla 11b		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
13,12	6,74	s	13,56	6,53	vs
14,62	6,05	w	15,20	5,82	w
15,94	5,56	m	16,40	5,40	w
16,55	5,35	w	18,56	4,78	w
18,08	4,90	m	21,26	4,18	m
19,74	4,49	m	21,72	4,09	m
20,74	4,28	vs	23,00	3,86	m
21,12	4,20	m	23,40	3,80	m
21,73	4,09	w	25,74	3,46	w
22,44	3,96	vs	26,62	3,35	m
22,88	3,88	w	27,12	3,29	m
24,99	3,56	w	29,01	3,08	w
25,84	3,45	vs	29,90	2,99	m
26,50	3,36	m	31,68	2,82	m
28,08	3,17	w	32,84	2,73	m
28,34	3,15	w			
29,06	3,07	w			
30,70	2,91	w			
31,08	2,88	m			
32,06	2,79	m			
34,92	2,57	w			
35,35	2,54	w			
36,06	2,49	w			
42,22	2,14	m			
43,12	2,10	w			

ES 2 635 597 T3

Tabla 11a			Tabla 11b		
2- Θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- Θ	d(Å)	I/I ₀ %
48,88	1,86	w			
50,56	1,80	m			
54,66	1,68	w			

REIVINDICACIONES

1. Un material de metalofosfato cristalino poroso denominado AIPO-59 que tiene una estructura tridimensional de EO_2^- , y 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:



en la que M es al menos un catión de estructura de valencia +2 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 etiltrimetilamonio (ETMA⁺), "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" ≥ 0,1, y "z" es la relación en moles de O a (A1 + E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

10

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

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 %
7,69 - 7,48	11,48 - 11,81	w
9,15 - 8,88	9,66 - 9,95	m - vs
12,55 - 12,25	7,05 - 7,22	m
13,30 - 13,07	6,65 - 6,77	w - s
14,90 - 14,51	5,94 - 6,10	w
16,13 - 15,87	5,49 - 5,58	m
16,75 - 16,37	5,29 - 5,41	w
18,28 - 18,02	4,85 - 4,92	m
19,94 - 19,41	4,45 - 4,57	w - m
20,88 - 20,64	4,25 - 4,30	m - vs
21,34 - 20,79	4,16 - 4,27	m
22,67 - 22,26	3,92 - 3,99	m - vs
23,08 - 22,78	3,85 - 3,90	w - s
25,28 - 24,78	3,52 - 3,59	w
26,11 - 25,43	3,41 - 3,50	s - vs
26,67 - 26,35	3,34 - 3,38	w - m

28,40 - 27,86	3,14 - 3,20	w
29,36 - 28,78	3,04 - 3,10	w - m
30,92 - 30,27	2,89 - 2,95	w - m
31,36 - 30,92	2,85 - 2,89	w - m
32,29 - 31,70	2,77 - 2,82	m
35,60 - 35,02	2,52 - 2,56	w - m
36,50 - 35,45	2,46 - 2,53	w
42,40 - 41,58	2,13 - 2,17	w - m
43,69 - 42,61	2,07 - 2,12	w
49,21 - 48,65	1,85 - 1,87	w
50,98 - 49,79	1,79 - 1,83	w - m
55,30 - 54,23	1,66 - 1,69	w - m

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

5 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.

4. Un procedimiento para preparar un metalofosfato cristalino microporoso que tiene una estructura tridimensional de EO₂⁻, PO₂⁺ y al menos una de unidades tetraédricas de [M²⁺O₂]²⁻ y SiO₂, y una composición 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 valencia 2+ 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 etiltrimetilamonio (ETMA⁺), "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 (III), 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

2 θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,69 - 7,48	11,48 - 11,81	w
9,15 - 8,88	9,66 - 9,95	m - vs
12,55 - 12,25	7,05 - 7,22	m
13,30 - 13,07	6,65 - 6,77	w - s
14,90 - 14,51	5,94 - 6,10	w
16,13 - 15,87	5,49 - 5,58	m
16,75 - 16,37	5,29 - 5,41	w
18,28 - 18,02	4,85 - 4,92	m
19,94 - 19,41	4,45 - 4,57	w - m
20,88 - 20,64	4,25 - 4,30	m - vs
21,34 - 20,79	4,16 - 4,27	m
22,67 - 22,26	3,92 - 3,99	m - vs
23,08 - 22,78	3,85 - 3,90	w - s
25,28 - 24,78	3,52 - 3,59	w
26,11 - 25,43	3,41 - 3,50	s - vs
26,67 - 26,35	3,34 - 3,38	w - m
28,40 - 27,86	3,14 - 3,20	w
29,36 - 28,78	3,04 - 3,10	w - m
30,92 - 30,27	2,89 - 2,95	w - m
31,36 - 30,92	2,85 - 2,89	w - m
32,29 - 31,70	2,77 - 2,82	m
35,60 - 35,02	2,52 - 2,56	w - m
36,50 - 35,45	2,46 - 2,53	w
42,40 - 41,58	2,13 - 2,17	w - m
43,69 - 42,61	2,07 - 2,12	w
49,21 - 48,65	1,85 - 1,87	w
50,98 - 49,79	1,79 - 1,83	w - m
55,30 - 54,23	1,66 - 1,69	w - m

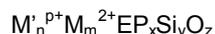
- 5 comprendiendo el procedimiento formar una mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de R, E, P, al menos uno de M y Si, y calentar la mezcla de reacción a una temperatura de 60°C a 200°C durante un tiempo suficiente para formar el metalofosfato, teniendo la mezcla de reacción una composición,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



- 10 en la que "a" tiene un valor de 1 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.

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-59M, 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 SiO_2 , dándose la composición valencia mediante la fórmula empírica:



- 5 en la que M es al menos un catión de metal de +2 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, M' se selecciona del grupo que consiste en NH_4^+ , H^+ , metales alcalinos, metales alcalino-térreos, 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:

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

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:

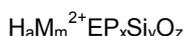
15

Tabla A

2θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,69 - 7,48	11,48 - 11,81	w
9,15 - 8,88	9,66 - 9,95	m - vs
12,55 - 12,25	7,05 - 7,22	m
13,30 - 13,07	6,65 - 6,77	w - s
14,90 - 14,51	5,94 - 6,10	w
16,13 - 15,87	5,49 - 5,58	m
16,75 - 16,37	5,29 - 5,41	w
18,28 - 18,02	4,85 - 4,92	m
19,94 - 19,41	4,45 - 4,57	w - m
20,88 - 20,64	4,25 - 4,30	m - vs
21,34 - 20,79	4,16 - 4,27	m
22,67 - 22,26	3,92 - 3,99	m - vs
23,08 - 22,78	3,85 - 3,90	w - s
25,28 - 24,78	3,52 - 3,59	w
26,11 - 25,43	3,41 - 3,50	s - vs
26,67 - 26,35	3,34 - 3,38	w - m

28,40 - 27,86	3,14 - 3,20	w
29,36 - 28,78	3,04 - 3,10	w - m
30,92 - 30,27	2,89 - 2,95	w - m
31,36 - 30,92	2,85 - 2,89	w - m
32,29 - 31,70	2,77 - 2,82	m
35,60 - 35,02	2,52 - 2,56	w - m
36,50 - 35,45	2,46 - 2,53	w
42,40 - 41,58	2,13 - 2,17	w - m
43,69 - 42,61	2,07 - 2,12	w
49,21 - 48,65	1,85 - 1,87	w
50,98 - 49,79	1,79 - 1,83	w - m
55,30 - 54,23	1,66 - 1,69	w - m

- 5 6. El metalofosfato microporoso cristalino de la reivindicación 1, AlPO-59, 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, comprendiendo dicho AlPO-59C una estructura tridimensional de EO_2^- , PO_2^+ , y al menos una de las unidades tetraédricas de $[\text{M}^{2+}\text{O}_2]^{2-}$ SiO_2 y caracterizado por la fórmula empírica:



- 10 en la que M es al menos un catión de metal de valencia +2 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 espaciamientos d e intensidades expuestos en la Tabla B:

Tabla B

2- Θ	d(Å)	I/I ₀ %
9,42 - 9,02	9,38 - 9,80	m - s
12,95 - 12,49	6,83 - 7,08	m - s
13,68 - 13,20	6,47 - 6,70	vs
15,34 - 14,90	5,77 - 5,94	w - m
16,53 - 15,98	5,36 - 5,54	w - m
18,71 - 18,20	4,74 - 4,87	w - m
21,45 - 20,88	4,14 - 4,25	w - s
21,93 - 21,39	4,05 - 4,15	w - m
23,14 - 22,72	3,84 - 3,91	w - s
25,96 - 25,35	3,43 - 3,51	w - m
26,75 - 26,27	3,33 - 3,39	m - s
27,25 - 26,83	3,27 - 3,32	w - s
29,16 - 28,68	3,06 - 3,11	w - m
30,06 - 29,55	2,97 - 3,02	w - m
31,82 - 31,36	2,81 - 2,85	w - m
33,03 - 32,53	2,71 - 2,75	w - m

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 poner en contacto una mezcla de al menos dos componentes con un material para separar al menos un componente separado, en el que el catalizador o material se selecciona del grupo que consiste en un material AIPO-59 cristalino microporoso, un material AIPO-59M cristalino microporoso, un AIPO-59C cristalino microporoso, o mezclas de los mismos, en el que el AIPO-59 tiene una estructura tridimensional de 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:



- en la que M es al menos un catión de estructura de valencia 2+ 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 etiltrimetilamonio (ETMA⁺), "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:

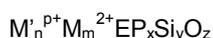
$$z = (2 \cdot m + r + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y) / 2$$

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

Tabla A

2 Θ	d(Å)	I/I ₀ %
7,69 - 7,48	11,48 - 11,81	w
9,15 - 8,88	9,66 - 9,95	m - vs
12,55 - 12,25	7,05 - 7,22	m
13,30 - 13,07	6,65 - 6,77	w - s
14,90 - 14,51	5,94 - 6,10	w
16,13 - 15,87	5,49 - 5,58	m
16,75 - 16,37	5,29 - 5,41	w
18,28 - 18,02	4,85 - 4,92	m
19,94 - 19,41	4,45 - 4,57	w - m
20,88 - 20,64	4,25 - 4,30	m - vs
21,34 - 20,79	4,16 - 4,27	m
22,67 - 22,26	3,92 - 3,99	m - vs
23,08 - 22,78	3,85 - 3,90	w - s
25,28 - 24,78	3,52 - 3,59	w
26,11 - 25,43	3,41 - 3,50	s - vs
26,67 - 26,35	3,34 - 3,38	w - m
28,40 - 27,86	3,14 - 3,20	w
29,36 - 28,78	3,04 - 3,10	w - m
30,92 - 30,27	2,89 - 2,95	w - m
31,36 - 30,92	2,85 - 2,89	w - m
32,29 - 31,70	2,77 - 2,82	m
35,60 - 35,02	2,52 - 2,56	w - m
36,50 - 35,45	2,46 - 2,53	w
42,40 - 41,58	2,13 - 2,17	w - m
43,69 - 42,61	2,07 - 2,12	w
49,21 - 48,65	1,85 - 1,87	w
50,98 - 49,79	1,79 - 1,83	w - m
55,30 - 54,23	1,66 - 1,69	w - m

5 el material AlPO-59M cristalino poroso comprende una estructura tridimensional de EO₂⁻, PO₂⁺ y al menos una de unidades estructurales de [M²⁺O₂]²⁻ y SiO₂, dándose la composición mediante la fórmula empírica:



10 en la que M es al menos un catión de metal de valencia +2 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' se selecciona del grupo que consiste en NH₄⁺, H⁺, metales alcalinos, metales alcalino-térreos, 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

ES 2 635 597 T3

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:

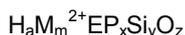
$$z = (p \cdot n + 2 \cdot m + 3 + 5 \cdot x + 4 \cdot y) / 2$$

5 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 %
7,69 - 7,48	11,48 - 11,81	w
9,15 - 8,88	9,66 - 9,95	m - vs
12,55 - 12,25	7,05 - 7,22	m
13,30 - 13,07	6,65 - 6,77	w - s
14,90 - 14,51	5,94 - 6,10	w
16,13 - 15,87	5,49 - 5,58	m
16,75 - 16,37	5,29 - 5,41	w
18,28 - 18,02	4,85 - 4,92	m
19,94 - 19,41	4,45 - 4,57	w - m
20,88 - 20,64	4,25 - 4,30	m - vs
21,34 - 20,79	4,16 - 4,27	m
22,67 - 22,26	3,92 - 3,99	m - vs
23,08 - 22,78	3,85 - 3,90	w - s
25,28 - 24,78	3,52 - 3,59	w
26,11 - 25,43	3,41 - 3,50	s - vs
26,67 - 26,35	3,34 - 3,38	w - m
28,40 - 27,86	3,14 - 3,20	w
29,36 - 28,78	3,04 - 3,10	w - m
30,92 - 30,27	2,89 - 2,95	w - m
31,36 - 30,92	2,85 - 2,89	w - m
32,29 - 31,70	2,77 - 2,82	m
35,60 - 35,02	2,52 - 2,56	w - m
36,50 - 35,45	2,46 - 2,53	w
42,40 - 41,58	2,13 - 2,17	w - m
43,69 - 42,61	2,07 - 2,12	w
49,21 - 48,65	1,85 - 1,87	w
50,98 - 49,79	1,79 - 1,83	w - m
55,30 - 54,23	1,66 - 1,69	w - m

10 y el material AlPO-59C cristalino microporoso comprend euna estructura tridimensional de EO₂⁻, PO₂⁺, SiO₂ y opcionalmente de unidades tetrahédricas de [M²⁺O₂]²⁻, caracterizado por la fórmula empírica:



5 en la que M es al menos un catión de metal de valencia +2 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, 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" ≥ 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

2- Θ	d(Å)	I/I ₀ %
9,42 - 9,02	9,38 - 9,80	m - s
12,95 - 12,49	6,83 - 7,08	m - s
13,68 - 13,20	6,47 - 6,70	vs
15,34 - 14,90	5,77 - 5,94	w - m
16,53 - 15,98	5,36 - 5,54	w - m
18,71 - 18,20	4,74 - 4,87	w - m
21,45 - 20,88	4,14 - 4,25	w - s
21,93 - 21,39	4,05 - 4,15	w - m
23,14 - 22,72	3,84 - 3,91	w - s
25,96 - 25,35	3,43 - 3,51	w - m
26,75 - 26,27	3,33 - 3,39	m - s
27,25 - 26,83	3,27 - 3,32	w - s
29,16 - 28,68	3,06 - 3,11	w - m
30,06 - 29,55	2,97 - 3,02	w - m
31,82 - 31,36	2,81 - 2,85	w - m
33,03 - 32,53	2,71 - 2,75	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, hidro craqueo, 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 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.