(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 702 178**

(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: **25.11.2013** **PCT/US2013/071562**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014** **WO14085279**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2013** **E 13858307 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 2925436**

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

(30) Prioridad:

30.11.2012 US 201213690087
30.11.2012 US 201213690078

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2019

(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 2 702 178 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 INVENCIÓN

Esta invención se refiere a una nueva familia de tamices moleculares a base de metalofosfato cargados denominados AlPO-67, que tiene la topología LEV que se puede utilizar como material compuesto catalítico para reacciones de conversión de hidrocarburos o como un material de separación para procesos de separación. Se representan mediante la fórmula empírica de:

$$R^{+}_{r}M_{m}^{2+}EP_{x}Si_{y}O_{z}$$

en la que M es un metal de estructura divalente tal como magnesio o cinc, R es un catión de organoamonio que consiste en etiltrimetilamonio (ETMA+), dimetilamino (DEDMA+), y mezclas de los mismos, y E es un elemento de estructura trivalente tal como aluminio o galio.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

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.

En 1982, Wilson et. al. desarrollaron tamices moleculares de tipo aluminofosfato, habitualmente denominados AlPOs, que son materiales microporosos que tienen muchas de las mismas propiedades de las zeolitas, pero 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 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 AlPOs vía la introducción de tetraedros de SiO_2 y $[M^{2+}O_2]^{2-}$ en la estructura, dando tamices moleculares MeAPSO como se muestra en los documentos US 4973785 y EP 161489 B1.

En estas patentes innovadoras, se describen materiales de metalofosfato con la topología LEV. MAPO-35, un material de aluminofosfato de magnesio con la topología LEV se describe en el documento US 4567029 en el que se emplea quinuclidina como agente director de la estructura. Asimismo, el documento US 4440871 describe SAPO-35, un silicoaluminofosfato que también se sintetiza utilizando el agente director de la estructura de quinuclidina. En el documento US 4973785 se describe la composición de MeAPSO CoAPSO-35, que contiene tanto cobalto como silicio en la estructura, además de Al y P y utiliza metilquinuclidina como el agente director de la estructura. Después de este trabajo inicial, se preparó SAPO-35 utilizando ciclohexilamina como un agente director de la estructura, véase Lohse et. al, *Crystal Research and Technology* **(1993)**, 28(8), 1101-1107. Posteriormente, SAPO-35 se preparó utilizando hexametilenimina como un agente director de la estructura en una diversidad de condiciones, incluso en etilenglicol, véase Venkatathri et al., *JCS Faraday Transactions* **(1997)**, *93*(18), 3411-3415) y en medios acuosos y fluorados, véase Prakash et al, *Chem. Mater.* **(1998)**, *10*, 932-941. Wang et al. han descrito recientemente materiales de MAPO-35 que contienen Mg y que se sintetizaron utilizando la N-metilpiperidina y 1,2-diaminociclohexano como agentes directores de la estructura, véase *Dalton Transactions* **(2012)**, *41*(22), 6855-6860). Más recientemente, Cao et al. han descrito la preparación de SAPO-35 con el agente director de la estructura de trietilmetilamonio, véase la Publ. de Sol. de Pat. de EE.UU. **(2012)**, US 20120157741 A1.

En contraposición con la técnica anterior de arriba, los solicitantes han sintetizado una diversidad de nuevos materiales y nuevas estructuras utilizando los agentes directores de la estructura, muy simples y comercialmente disponibles, etiltrimetilamonio ($ETMA^+$) y dietildimetilamonio ($DEDMA^+$). Uno de los resultados de esta investigación presentada aquí 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, por ejemplo, magnesio o zinc, y silicio, denominados AlPO-67. Cuando el metal de valencia +3 es Al, este corresponde a composiciones de SAPO, MeAPO, y MeAPSO. Los materiales AlPO-67 tienen la topología LEV que cae en la clase de estructuras conocidas como redes ABC-6, véase American Minerologist, 66, 777-788 (1981). Los materiales

AlPO-67 microporosos se pueden preparar con los agentes sencillos directores de la estructura de etiltrimetilamonio ($ETMA^+$) y dietildimetilamino ($DEDMA^+$).

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Como se señala, la presente invención se refiere a una nueva familia de tamices moleculares de metalofosfato denominados AlPO-67. 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:

$$R^+_rM_m^{2+}EP_xSi_yO_z$$

en la que M es al menos un cátion metálico de valencia +2 seleccionado del grupo que consiste en B_e^{2+}, Mg^{2+}, Z_n^{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 un cátion de organoamonio seleccionado del grupo que consiste en etiltrimetilamonio ($ETMA^+$), dietildimetilamino ($DEDMA^+$) y mezclas de los mismos, “r” es la relación en moles de R a E y tiene un valor de 0,1 a 2,0, E es un elemento de valencia +3 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” ≥ 0,02, y “z” es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

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

y se caracteriza por que tiene un patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamientos d y las intensidades expuestas en la Tabla A1:

Tabla A1

2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,86-8,39	9,97-10,53	a-m
11,21-10,51	7,89-8,41	m-c
13,65-13,16	6,48-6,72	m-mc
17,72-16,91	5,00-5,24	m-mc
21,29-20,69	4,17-4,29	m-c
22,43-21,5	3,96-4,13	c-mc
23,84-22,84	3,73-3,89	a-mc
27,51-26,51	3,24-3,36	a-m
29,06-27,95	3,07-3,19	a-m
32,90-31,59	2,72-2,83	m
35,02-33,93	2,56-2,64	a-m
36,65-35,31	2,45-2,54	a-m
52,23-50,67	1,75-1,80	a-m

y en otra realización, el material se puede caracterizar por un patrón de rayos x que tiene al menos los espaciamientos d y las intensidades expuestas en la Tabla A2:

Tabla A2

2Θ	d(Å)	I/I_0%
8,86 - 8,39	9,97 - 10,53	a - m
11,21 - 10,51	7,89 - 8,41	m - c
11,90 - 11,44	7,43 - 7,73	a
13,65 - 13,16	6,48 - 6,72	m - mc
16,31 - 15,64	5,43 - 5,66	a - m
17,72 - 16,91	5,00 - 5,24	m - mc
18,09 - 17,51	4,90 - 5,06	a - m
21,29 - 20,69	4,17 - 4,29	m - c
22,43 - 21,50	3,96 - 4,13	c - mc
23,84 - 22,84	3,73 - 3,89	a - mc
25,43 - 24,57	3,50 - 3,62	a
27,51 - 26,51	3,24 - 3,36	a - m
29,06 - 27,95	3,07 - 3,19	a - m
29,76 - 28,59	3,00 - 3,12	a - m
32,90 - 31,59	2,72 - 2,83	m
35,02 - 33,93	2,56 - 2,64	a - m
36,65 - 35,31	2,45 - 2,54	a - m
42,40 - 41,38	2,13 - 2,18	a
49,21 - 47,83	1,85 - 1,90	a
52,23 - 50,67	1,75 - 1,80	a - m

Un procedimiento para preparar el tamiz molecular de metalofosfato microporoso cristalino descrito anteriormente 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 60ºC a 200ºC 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:

$$aR_2O : bMO : E_2O_3 : cP_2O_5 : dSiO_2 : eH_2O$$

en la que “a” tiene un valor de 0,25 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 y en donde la suma de los valores de "b" y "d" es mayor que 0,01.

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.

Todavía otra realización de la invención es un procedimiento de separación que usa el material AlPO-67 cristalino. El procedimiento puede implicar separar mezclas de especies moleculares o eliminar contaminantes poniendo en contacto un fluido con el tamiz molecular AlPO-67. 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 INVENCIÓN

Los solicitantes han preparado una familia de materiales de metalofosfato con los agentes directores de la estructura de $ETMA^+$ y $DEDMA^+$ cuya estructura topológica es LEV, véase http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=LEV&-find. 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 13.0 ± 0,3 Å y c p x (2,6 ± 0,1 Å)", véase American Minerologist, 66, 777-788 (1981). El índice de materiales AlPO-67 en dichas celdas unitarias hexagonales como un material SAPO-67 tiene parámetros de red a = 13,155 Å y c = 22,813 Å, lo que sugiere una estructura de red ABC-6 con la secuencia de apilamiento repitiéndose cada 9 capas a lo largo del eje c (p = 22,813/2,5 = 9,12), una característica de la topología LEV. AlPO-67 es la cuarta topología ABC 6-net aislada en la investigación de los autores de la invención de las propiedades directoras de la estructura de $ETMA^+$ y $DEDMA^+$. El actual material cristalino microporoso (AlPO-67) tiene una composición empírica en la forma tal como se sintetiza y en una base anhidra expresada mediante la fórmula empírica:

$$R^+_r M_m^{2+} E P_x Si_y O_z$$

en la que M es al menos un catión 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 un catión de organoamonio, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, etiltrimetilamonio ($ETMA^+$), y dietildimetilamonio ($DEDMA^+$) y mezclas de los mismos, 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" ≥ 0,02. 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:

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

El metalofosfato cristalino poroso, AlPO-67, 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 AlPO-67 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 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 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 un catión de organoamonio seleccionado del grupo que consiste en $ETMA^+$ y $DEDMA^+$, y mezclas de los mismos, y las fuentes incluyen los compuestos de hidróxido, cloruro, bromuro, yoduro y fluoruro. Los ejemplos específicos incluyen, sin limitación, hidróxido de etiltrimetilamonio, cloruro de etiltrimetilamonio, cloruro de dietildimetilamonio e hidróxido de dietildimetilamonio. En una realización, R es $ETMA^+$. En otra realización, R es $DEDMA^+$. En aún otra realización, R es una combinación de $ETMA^+$ y $DEDMA^+$.

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:

$$aR_2O : bMO : E_2O_3 : cP_2O_5 : dSiO_2 : eH_2O$$

en la que "a" varía de 0,25 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 y en donde la suma de los valores de "b" y "d" es mayor que 0,01. Si se usan alcóxidos, se puede 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 60ºC a 200ºC, y en otra realización de 125ºC a 175ºC, durante un período de 1 día a 3 semanas, y en otra realización durante un período 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 100ºC. Opcionalmente se pueden añadir semillas de AlPO-67 a la mezcla

de reacción a fin de acelerar la formación de la composición microporosa deseada.

El material a base de metalofosfato AlPO-67, que se obtiene del procedimiento descrito anteriormente, se caracteriza por el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamientos de intensidades relativas expuestas en la Tabla A1 a continuación:

Tabla A1

2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,86-8,39	9,97-10,53	a-m
11,21-10,51	7,89-8,41	m-c
13,65-13,16	6,48-6,72	m-mc
17,72-16,91	5,00-5,24	m-mc
21,29-20,69	4,17-4,29	m-c
22,43-21,5	3,96-4,13	c-mc
23,84-22,84	3,73-3,89	a-mc
27,51-26,51	3,24-3,36	a-m
29,06-27,95	3,07-3,19	a-m
32,90-31,59	2,72-2,83	m
35,02-33,93	2,56-2,64	a-m
36,65-35,31	2,45-2,54	a-m
52,23-50,67	1,75-1,80	a-m

En otra realización de la invención, metalofosfato AlPO-67, que se obtiene del procedimiento descrito anteriormente, se caracteriza por el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamientos de intensidades relativas expuestas en la Tabla A2 a continuación:

Tabla A2

2Θ	d(Å)	I/I_0%
8,86 - 8,39	9,97 - 10,53	a - m
11,21 - 10,51	7,89 - 8,41	m - c
11,90 - 11,44	7,43 - 7,73	a
13,65 - 13,16	6,48 - 6,72	m - mc
16,31 - 15,64	5,43 - 5,66	a - m
17,72 - 16,91	5,00 - 5,24	m - mc
18,09 - 17,51	4,90 - 5,06	a - m
21,29 - 20,69	4,17 - 4,29	m - c
22,43 - 21,50	3,96 - 4,13	c - mc
23,84 - 22,84	3,73 - 3,89	a - mc
25,43 - 24,57	3,50 - 3,62	a
27,51 - 26,51	3,24 - 3,36	a - m
29,06 - 27,95	3,07 - 3,19	a - m
29,76 - 28,59	3,00 - 3,12	a - m
32,90 - 31,59	2,72 - 2,83	m
35,02 - 33,93	2,56 - 2,64	a - m
36,65 - 35,31	2,45 - 2,54	a - m
42,40 - 41,38	2,13 - 2,18	a
49,21 - 47,83	1,85 - 1,90	a
52,23 - 50,67	1,75 - 1,80	a - m

En una realización de la invención, el AlPO-67 es térmicamente estable hasta una temperatura de al menos 400ºC, y en otra realización, el AlPO-67 es térmicamente estable hasta una temperatura de al menos 500ºC.

El AlPO-67 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 puede modificar incluyen porosidad, adsorción, composición de la estructura, acidez, estabilidad térmica, etc.

Como se sintetiza, el material AlPO-67 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. En una realización, el método 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 2-5ºC/min. hasta 500ºC y se mantiene a esa temperatura durante un tiempo que oscila de 5 minutos hasta 5 horas. La forma de amonio resultante de AlPO-67 tiene esencialmente el patrón de difracción de la Tabla A1. La forma de amonio de AlPO-67 se puede intercambiar entonces con iones a cualquier otra forma, dando como resultado un material con una composición modificada, AlPO-67M, dada por la fórmula empírica:

$M'_n{}^{p+}M_m{}^{2+}EP_xSi_yO_z$

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' y varía de 1 a 3, 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" ≥ 0,02, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

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

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 A1:

Tabla A1

2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,86-8,39	9,97-10,53	a-m
11,21-10,51	7,89-8,41	m-c
13,65-13,16	6,48-6,72	m-mc
17,72-16,91	5,00-5,24	m-mc
21,29-20,69	4,17-4,29	m-c
22,43-21,5	3,96-4,13	c-mc
23,84-22,84	3,73-3,89	a-mc
27,51-26,51	3,24-3,36	a-m
29,06-27,95	3,07-3,19	a-m
32,90-31,59	2,72-2,83	m
35,02-33,93	2,56-2,64	a-m
36,65-35,31	2,45-2,54	a-m
52,23-50,67	1,75-1,80	a-m

Cuando AlPO-67 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-67 según se sintetiza, véase Studies in Surface Science, (2004) vol. 154, p. 1324 - 1331. Algunas composiciones de AlPO-67 pueden no ser estables a la calcinación con aire y exposición subsiguiente a agua. Los materiales AlPO-67 calcinados con aire estables, AlPO-67C, se caracterizan en una base anhidra por la fórmula empírica:

$$H_aM_m{}^{2+}EP_xSi_yO_z$$

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 0,0 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,02, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

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

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 B:

Tabla B

2-Θ	d(Å)	I/I_0%
9,02-8,33	9,80-10,6	a-m
11,09-10,79	7,97-8,19	mc
13,74-13,32	6,44-6,64	c-mc
17,58-16,97	5,04-5,22	m
21,19-20,69	4,19-4,29	m
22,32-21,87	3,98-4,06	m-c
28,78-28,13	3,10-3,17	m
32,78-32,05	2,73-2,79	a-m

Los materiales AlPO-67 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. La separación implica poner en contacto la mezcla que se ha de separar con el material AlPO-67. Puede estar procesamiento adicional.

Las composiciones de AlPO-67 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, hidrotratamiento, hidrodesnitrogenación, hidrodesulfuración, 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 hidrotratamiento o hidrorrefinado, hidrogenación, hidrocraqueo, hidrodesnitrogenación, hidrodesulfuración, etc.

Las condiciones de hidrocraqueo incluyen típicamente una temperatura en el intervalo de 400º a 1200ºF (204-649ºC), preferiblemente entre 600º y 950ºF (316-510ºC). 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. m^3/m^3), preferiblemente entre 2.000 y 30.000 scf por barril de carga (355-5.333 std. m^3/m^3). Las condiciones de hidrotratamiento 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 AlPO-67 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 850º a 1100ºF, 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 (C_2 a C_{12}), 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 100º a 250ºC, y presiones de 200 a 1000 psig. Otros

detalles sobre el aparato se pueden encontrar en el documento US 4.870.222.

La alquilación de isoparafinas con olefinas para producir alquilatos adecuados como componentes de combustibles para motores se lleva a cabo a temperaturas de -30º a 40ºC, 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 AlPO-67 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 AlPO-67 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 AlPO-67 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 300ºC a 600ºC, preferiblemente de 400ºC a 550ºC, y lo más preferible de 450ºC a 525ºC. 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 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 AlPO-67. Cuando se usan múltiples zonas de reacción, se puede usar uno o más catalizadores de AlPO-67 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 AlPO-67 que se pueda requerir. Si se requiere la regeneración, el catalizador de AlPO-67 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 “-67”, para indicar la estructura de “-67”, y el prefijo que refleja la naturaleza composicional del producto, tal como “SAPO” para un silicoaluminofosfato, MAPO para un metaloaluminofosfato, y MAPSO para un silicometaloaluminofosfato, etc.

La estructura de las composiciones de AlPO-67 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 2º hasta 56º (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.

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 ±0,4º 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 y vs = 80-100

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.

EJEMPLO 1

En un vaso de precipitados de teflón, se introdujeron 15,15 g de H_3PO_4 (al 85%) al que se añadieron 13,23 g de agua desionizada con agitación. Por separado, 5,00 g de $Zn(OAc)_2*2H_2O$ se disolvieron en 50,00 g de agua desionizada. Esta solución se añadió al H_3PO_4 con agitación vigorosa. A continuación, 11,1 g de $Al(OH)_3$ (80,0%) se añadieron lenta e intermitentemente para permitir la formación de una suspensión lechosa. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se homogeneizó durante 2 horas. A lo largo de un período de 3 minutos, se añadieron 40,75 g de DEDMAOH (al 20%) en 5 vertidos. La mezcla se agitó durante 20 minutos. Porciones de la mezcla de reacción se distribuyeron entre 7 autoclaves revestidos con Teflon y se digirieron a presión autógena en el intervalo de temperaturas durante diferentes periodos de tiempo. Los productos se aislaron por centrifugación y se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Los productos de las reacciones de 100°C y 125°C que se digirieron durante 36 horas se identificaron como AlPO-67 mediante difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción representativas del producto a 125°C se muestran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,70	10,16	m
11,00	8,04	c
11,78	7,50	a
13,38	6,61	m
15,98	5,54	a
17,38	5,10	c
17,88	4,96	a
21,10	4,21	m
21,94	4,05	mc
23,28	3,82	m
25,16	3,54	a
26,90	3,31	m
28,56	3,12	m
29,39	3,04	a
32,12	2,78	m
34,48	2,60	a
35,82	2,50	a
42,02	2,15	a
42,40	2,13	a
42,78	2,11	a

44,62	2,03	a
48,54	1,87	a
51,32	1,78	a

EJEMPLO 2

Un vaso de precipitados de Teflon se cargó con 97,76 g de DEDMAOH (al 20%) y se colocó en un mezclador de alta velocidad. A esta solución se añadieron 4,60 g de $Al(OH)_3$ (al 26,7%) en tres porciones y esto se disolvió para formar una solución transparente. A continuación, se añadieron gota a gota 13,12 g de H_3PO_4 (al 85%), dando como resultado una solución transparente. Por separado, 2,23 g de $Mn(OAc)_2$* $4H_2O$ se disolvieron en 10,00 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota e inmediatamente se introdujo cierta turbidez en la mezcla de reacción, por lo que se terminó la adición. Después, 1,01 g de H_3PO_4 (al 85%) se diluyeron con 1,00 g de agua desionizada y se añadieron a la mezcla de reacción en un solo vertido. La mezcla de reacción se agitó hasta que estuvo transparente. Luego se continuó la adición de la solución de acetato de Mn. La mezcla de reacción se homogeneizó durante 30 minutos adicionales después de completar la adición, momento en el que era una solución transparente. La mezcla de reacción se distribuyó entre varios autoclaves revestidos con Teflon y se digirió a presión autógena a una diversidad de temperaturas y períodos de tiempo. Los productos se aislaron por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. La porción de la mezcla de reacción digerida a 175°C durante 36 horas proporcionó MAPO-67, que se identificó por difracción de rayos X en polvo. Las líneas representativas en el patrón de difracción para el producto MAPO-67 se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,58	10,30	a
10,86	8,14	m
11,58	7,64	a
13,28	6,66	m
15,81	5,60	a
17,20	5,15	C
17,66	5,02	A
20,82	4,26	M
21,80	4,07	Mc
23,12	3,84	M
24,80	3,59	A
26,76	3,33	m
28,24	3,16	M
28,96	3,08	A
31,40	2,85	A
32,02	2,79	M
34,24	2,62	A
34,81	2,58	A
35,22	2,55	A
35,68	2,51	A
36,80	2,44	A

41,74	2,16	A
44,52	2,03	A
47,56	1,91	A
48,21	1,89	A
49,40	1,84	A
50,96	1,79	A
54,87	1,67	A
55,16	1,66	A

EJEMPLO 3

Se cargó un vaso de precipitados de Teflon con 100,00 g de DEDMAOH (al 20%) que se colocó bajo un agitador de alta velocidad. Luego se añadieron intermitentemente 4,65 g de Al(OH)3 (al 78,1%) con agitación hasta que casi todo se disolvió. Se añadió continuamente gota a gota ácido fosfórico (al 85%), 19,34 g, hasta que se completó la adición, tiempo durante el cual la mezcla de reacción se convirtió en una solución transparente. Por separado, 2,05 g de Zn(OAc)2*2H2O se disolvieron en 10,00 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción, que era turbia, pero que se aclaró con homogeneización. La mezcla de reacción se distribuyó entre 7 autoclaves revestidos con Teflon y se digirió a presión autógena a una diversidad de temperaturas y períodos de tiempo. Los productos se aislaron por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. A lo largo de toda la gama de condiciones examinadas, 95°C a 175°C durante 61 - 159 horas, las reacciones produjeron MAPO-67 como el producto, que se identificaron mediante difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características para el producto de 150°C/61 horas se dan a continuación en la Tabla 3. El análisis elemental de este mismo producto muestra que la composición consiste en las relaciones elementales N/Al = 0,25, Zn/Al = 0,26 y P/Al = 1,22, mientras que C/N = 6,32. Una porción de este material se calcinó a 500ºC, utilizando una velocidad de rampa de 2°C/min en una atmósfera de nitrógeno, calcinando en nitrógeno durante 4 horas antes de cambiar a aire seco y calcinando durante 2 horas adicionales a 500ºC. El material se identificó como AlPO-67C por difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción para el material calcinado se muestran en la tabla 3 que figura a continuación.

Tabla 3

Ejemplo 3			Ejemplo 3 calcinado		
2-Θ	d(Å)	I/I_0%	2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,50	10,39	a	8,49	10,41	a
10,68	8,28	m	10,88	8,13	mc
13,28	6,66	m	13,62	6,50	mc
17,10	5,18	m	17,14	5,17	m
20,85	4,26	m	20,96	4,23	m
20,90	4,25	m	21,5	4,13	m
21,72	4,09	mc	22,14	4,01	m
23,10	3,85	m	28,34	3,15	m
26,82	3,32	m	32,54	2,75	m
28,70	3,11	m			
31,98	2,80	m			
32,69	2,74	a			
34,56	2,59	a			

35,60	2,52	a
42,01	2,15	a
42,21	2,14	a
48,68	1,87	a
51,16	1,78	a
55,13	1,66	a

EJEMPLO 4

En un vaso de precipitados de teflón, se introdujeron 130,00 g de ETMAOH (20%) y se colocó bajo un agitador de alta velocidad. A continuación, se añadieron 3,71 g de sílice coloidal LUDOX AS-40™ (40% de SiO_2), se agitó brevemente y la mezcla de reacción se transfirió a una botella de Teflon, se selló y se colocó en un horno a 100ºC durante una hora. La solución resultante se devolvió al vaso de precipitados de Teflon y se añadieron 12,34 g de $Al(OH)_3$ (al 78,1%) con agitación vigorosa, agitando durante una hora después de que se completó la adición. Luego se añadieron gota a gota e intermitentemente 35,62 g de H_3PO_4 (al 85%). Al final de la adición, la solución era casi transparente. Después de homogeneizar durante otra hora, la mezcla de reacción se distribuyó entre 8 autoclaves revestidos con Teflon y se digirió a presión autógena a una diversidad de temperaturas y períodos de tiempo. Los productos se aislaron por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Todos los productos, digeridos en condiciones que oscilan entre 24 - 209 horas y 150 – 200ºC, se identificaron como SAPO-67 mediante difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción representativas para el producto de la digestión a 175ºC/109 horas se muestran a continuación en la Tabla 4. El análisis elemental en este producto mostró que la composición consistía en relaciones elementales N/Al = 0,17, Na/Al = 0,02 (de Ludox AS-40™), Si/Al = 0,22, P/Al = 0,81, mientras que C/N = 5,21.

Tabla 4

2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,64	10,22	a
10,96	8,07	m
11,63	7,60	a
13,40	6,60	m
15,98	5,54	a
17,36	5,11	c
17,79	4,98	a
20,96	4,24	m
21,98	4,04	mc
23,32	3,81	m
24,96	3,56	a
27,00	3,30	m
28,44	3,14	m
29,22	3,05	a
31,60	2,83	a
32,24	2,77	m
34,42	2,60	a

35,11	2,55	a
35,96	2,50	a
37,79	2,38	a
41,03	2,20	a
41,98	2,15	a
42,76	2,11	a
44,79	2,02	a
47,82	1,90	a
48,58	1,87	a
49,00	1,86	a
49,74	1,83	a
51,32	1,78	a
55,20	1,66	a
55,60	1,65	a

EJEMPLO 5

Un vaso de precipitados de Teflon se cargó con 100,00 g de ETMAOH (al 20%) y se colocó en un mezclador de alta velocidad. Luego, 7,61 g de sílice coloidal Ludox AS-40™ (40% de SiO_2) se añadieron a la mezcla de reacción, la cual se agitó brevemente, se transfirió a una botella de Teflon, se selló y se digirió en un horno a 95ºC durante 1 hora. La solución resultante fue transferida de nuevo al vaso de precipitados colocado bajo el agitador, y se añadieron 25,31 g de $Al(OH)_3$ (al 78,1%) en pequeñas porciones. Después de la disolución inicial, finalmente se formó una suspensión blanca. La mezcla de reacción se homogeneizó durante 20 minutos después de la adición. Por separado, 43,84 g de H_3PO_4 (al 85%) se diluyeron con 22,83 g de agua desionizada. Esto se añadió gota a gota a la mezcla de reacción, de manera intermitente, permitiendo que la mezcla se agitara entre adiciones. En un cierto punto durante la adición, la mezcla de reacción se volvió muy espesa y se requirió un poco de mezcladura a mano antes de ir a la mezcladura a alta velocidad al tiempo que se sostenía el vaso de precipitados. El resto de la solución de ácido fosfórico se añadió mientras se mezclaba vigorosamente. La mezcla de reacción resultante fue un gel blanco viscoso homogéneo húmedo. La mezcla de reacción se distribuyó entre 8 autoclaves revestidos con Teflon y se digirió a presión autógena a una diversidad de temperaturas y tiempos. Los productos se aislaron por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. El análisis de difracción de rayos X identificó los productos de las digestiones a 150 y 175ºC como SAPO-67, mientras que las digestiones a 200ºC comenzaron a mostrar SAPO-67 con impurezas después de 2 días. Las líneas de difracción características para el producto que resultan de una digestión de 150ºC/108 horas se muestran a continuación en la Tabla 5. Una porción de este material se calcinó a 500ºC, utilizando una tasa de rampa de 2ºC/min en una atmósfera de nitrógeno, calcinando en nitrógeno durante 4 horas antes de cambiar a aire seco y calcinando durante 2 horas adicionales a 500ºC. El material se identificó como AlPO-67C por difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción para el material calcinado se muestran en la tabla 5 que figura a continuación..

Tabla 5

Ejemplo 5			Ejemplo 5 calcinado		
2-Θ	d(Å)	I/I_0%	2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,74	10,11	m	8,64	10,23	m
11,02	8,02	m	10,92	8,10	mc
11,70	7,56	a	11,57	7,64	a
13,52	6,54	m	13,42	6,59	mc

16,12	5,50	a	16,02	5,53	a
17,50	5,07	c	17,34	5,11	m
17,92	4,95	a	17,74	5,00	a
21,10	4,21	m	20,86	4,26	m
22,16	4,01	mc	22,00	4,04	m
23,54	3,78	m	23,38	3,80	a
25,12	3,54	a	24,90	3,57	a
27,22	3,27	m	27,08	3,29	a
28,66	3,11	m	28,36	3,14	m
29,45	3,03	a	29,24	3,05	a
31,82	2,81	a	31,46	2,84	a
32,54	2,75	m	32,32	2,77	m
34,70	2,58	a	34,36	2,61	a
35,36	2,54	a	35,18	2,55	a
36,26	2,48	a	36,12	2,49	a
42,36	2,13	a	42,02	2,15	a
43,10	2,10	a	42,72	2,12	a
44,64	2,03	a	44,90	2,02	a
45,20	2,00	a	47,54	1,91	a
48,16	1,89	a	48,58	1,87	a
49,05	1,86	a	49,24	1,85	a
50,23	1,81	a	49,96	1,82	a
51,80	1,76	a	51,30	1,78	a
55,68	1,65	a			

EJEMPLO 6

Un vaso de precipitados de Teflon se cargó con 130,00 g de DEDMAOH (al 20%), a lo que se añadieron 7,46 g de sílice coloidal Ludox AS-40™ (40% de sílice). La mezcla se colocó en una botella de Teflon, se selló y se digirió en un horno a 95ºC durante 1,5 horas. La solución resultante se transfirió a un vaso de precipitados, se colocó bajo un mezclador de alta velocidad y, con agitación vigorosa, se añadieron 44,63 g de Al(O*sec*Bu)$_3$ (al 97%) en 5 vertidos. La solución transparente se agitó durante una hora. A continuación, se añadieron gota a gota e intermitentemente 25,15 g de H_3PO_4 (al 85%). La solución se volvió cálida y un poco turbia. Después de 90 minutos de agitación posterior a la adición, la mezcla de reacción se distribuyó entre 6 autoclaves revestidos con Teflon y se digirió a presión autógena a una diversidad de temperaturas y períodos de tiempo. Los productos se aislaron por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Todos los productos se identificaron como SAPO-67 según sus patrones de difracción de rayos X. Las líneas de difracción características para el producto aislado de la digestión a 175ºC/38 horas se muestran en la Tabla 6 que figura a continuación.

Tabla 6

2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,58	10,30	a

10,90	8,11	m
11,60	7,62	a
13,28	6,66	m
15,84	5,59	a
17,24	5,14	c
17,68	5,01	a
20,94	4,24	m
21,82	4,07	mc
22,62	3,93	a
23,15	3,84	m
23,38	3,80	a
24,90	3,57	a
26,80	3,32	m
28,48	3,13	m
29,02	3,07	a
31,56	2,83	a
32,04	2,79	m
34,38	2,61	a
34,86	2,57	a
35,42	2,53	a
35,71	2,51	a
36,91	2,43	a
37,66	2,39	a
39,27	2,29	a
40,69	2,22	a
41,89	2,15	a
42,28	2,14	a
42,78	2,11	a
47,90	1,90	a
48,40	1,88	a
49,42	1,84	a
51,20	1,78	a
55,03	1,67	a
55,25	1,66	a

EJEMPLO 7

Un vaso de precipitados de Teflon se cargó con 130,00 g de ETMAOH (al 20%) y se colocó bajo un agitador de alta velocidad. Con agitación vigorosa, se añadieron lentamente 6,29 g de $Al(OH)_3$ (al 85,1%), formando una suspensión turbia. A esto le siguió la adición gota a gota de 33,25 g de H_3PO_4 (al 85%) y una homogeneización adicional que proporcionó una mezcla de reacción homogénea blanca. Por separado, 2,94 g de $Mg(OAc)_2*4H_2O$ se disolvieron en 10,30 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota. Cerca del final de la adición, la mezcla de reacción se convirtió en un gel espeso. El gel se diluyó con agitación a muy alta velocidad y el gel blanco suave resultante se homogeneizó adicionalmente con agitación normal. La mezcla de reacción se distribuyó entre 8 autoclaves revestidos con Teflón y se digirió a presión autógena a una diversidad de temperaturas y períodos de tiempo. Los productos de reacción se aislaron por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Las mezclas de reacción digeridas a 125 y 150ºC produjeron productos identificados como MAPO-67 por difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características para el producto de una digestión de 125ºC/155 horas se dan a continuación en la Tabla 7. Una porción de este material se calcinó a 500ºC, utilizando una tasa de rampa de 2ºC/min en una atmósfera de nitrógeno, calcinando en nitrógeno durante 4 horas antes de cambiar a aire seco y calcinando durante 2 horas adicionales a 500ºC. El material se identificó como AlPO-67C por difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción para el material calcinado se muestran en la tabla 7 que figura a continuación.

Tabla 7

Ejemplo 7			Ejemplo 7 calcinado		
2-Θ	d(Å)	I/I_0%	2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,65	10,22	a	8,68	10,18	8,68
10,91	8,11	m	10,96	8,07	10,96
11,55	7,66	a	11,56	7,65	11,56
13,42	6,59	m	13,5	6,55	13,5
15,98	5,54	a	16,11	5,5	16,11
17,33	5,11	c	17,4	5,09	17,4
17,75	4,99	a	20,9	4,25	20,9
20,82	4,26	m	22,14	4,01	22,14
21,98	4,04	mc	23,28	3,82	23,28
22,74	3,91	a	23,59	3,77	23,59
23,36	3,81	m	24,98	3,56	24,98
24,88	3,58	a	27,16	3,28	27,16
27,02	3,30	a	28,38	3,14	28,38
28,34	3,15	m	31,57	2,83	31,57
29,25	3,05	a	32,46	2,76	32,46
31,44	2,84	a	34,47	2,6	34,47
32,30	2,77	m			
34,34	2,61	a			
35,13	2,55	a			
36,04	2,49	a			
39,65	2,27	a			
41,94	2,15	a			
42,64	2,12	a			

44,88	2,02	a			
47,55	1,91	a			
48,53	1,87	a			
49,16	1,85	a			
49,85	1,83	a			
51,18	1,78	a			
55,10	1,67	a			
55,77	1,65	a			

EJEMPLO 8

Una botella de Teflon se cargó con 130,00 g de ETMAOH (al 20%) y 6,19 g LUDOX AS-40™ de sílice coloidal (40% de SiO_2), se agitó brevemente, se selló y se colocó en un horno de 95°C durante 2 horas. La solución resultante se colocó en un vaso de precipitados de Teflon bajo un agitador de alta velocidad. Se comenzó a añadir 6,29 g de $Al(OH)_3$ (al 85,1%) lentamente con agitación vigorosa. La suspensión turbia resultante se homogeneizó durante 45 minutos adicionales y se completó la adición. Luego se añadieron gota a gota 28,50 g de H_3PO_4 (al 85%) e intermitentemente en 5 porciones separadas, dando como resultado una mezcla de reacción homogénea semitransparente. Por separado, 3,01 g de $Zn(OAc)_2*2H_2O$ se disolvieron en 12,0 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota de manera intermitente en tres porciones separadas. La mezcla de reacción opaca se distribuyó entre 7 autoclaves revestidos con Teflon y se digirió a presión autógena a una diversidad de temperaturas y períodos de tiempo. Los productos de reacción se aislaron por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Los productos de las digestiones a 125, 150 y 175ºC se identificaron como MAPSO-67 a través de difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características para el producto de la digestión de 175ºC/182 horas se dan en la Tabla 8 que figura a continuación.

Tabla 8

2-Θ	d(Å)	I/I_0%	
8,52	10,37	a	br
10,67	8,29	m	br
13,32	6,64	mc	
17,26	5,13	m	br
21,00	4,23	m	sh
21,82	4,07	c	br
23,18	3,83	c	
26,82	3,32	m	
28,49	3,13	m	br
28,88	3,09	m	sh
32,06	2,79	m	br
49,44	1,84	a	
50,94	1,79	a	
br = ancho, sh = hombro			

EJEMPLO 9

Una botella de Teflon se cargó con 130,00 g de ETMAOH (al 20%) y 6,19 g de LUDOX AS-40™ de sílice coloidal (40% de SiO_2), se agitó brevemente, se selló y se colocó en un horno de 95ºC durante 90 minutos. La solución resultante se colocó en un vaso de precipitados de Teflon bajo un agitador de alta velocidad. Se comenzó a añadir 6,29 g de $Al(OH)_3$ (al 85,1%) lenta e intermitentemente en 5 porciones separadas. La suspensión turbia resultante se homogeneizó. Luego se añadieron gota a gota e intermitentemente 28,50 g de H_3PO_4 (al 85%), dando como resultado una mezcla de reacción opalescente homogénea. Por separado, se disolvieron 1,51 g de $Zn(OAc)_2$*$2H_2O$ en 6,00 g de agua desionizada. Esta solución se añadió gota a gota de manera intermitente en tres porciones separadas. La mezcla de reacción opaca se distribuyó entre 7 autoclaves revestidos con Teflon y se digirió a presión autógena a una diversidad de temperaturas y períodos de tiempo. Los productos de reacción se aislaron por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Los productos de las digestiones a 125, 150 y 175ºC se identificaron como MAPSO-67 a través de difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características para el producto de la digestión a 175ºC/42 horas se dan en la Tabla 9 que figura a continuación.

Tabla 9

2-Θ	d(Å)	I/I_0%	
8,52	10,37	a	br
10,92	8,10	m	br
13,36	6,62	mc	
15,84	5,59	a	sh
17,26	5,13	c	
20,88	4,25	m	sh
21,96	4,04	mc	br
23,26	3,82	c	
26,86	3,32	m	
28,48	3,13	m	br
28,96	3,08	m	sh
32,22	2,78	m	
34,50	2,60	a	
35,82	2,50	a	
42,51	2,12	a	
51,01	1,79	m	
55,56	1,65	a	
br = ancho, sh = hombro			

EJEMPLO 10

Una botella de Teflon se cargó con 150,00 g de DEDMAOH (al 20%) y 7,56 g de LUDOX AS-40™ de sílice coloidal (40% de SiO_2), se agitó brevemente, se selló y se colocó en un horno de 95ºC durante 2 horas. La solución resultante se colocó en un vaso de precipitados de Teflon bajo un agitador de alta velocidad. Se comenzó a añadir 41,83 g de $Al(O\textit{sec}Bu)_3$ (10,9% Al) lentamente, dando como resultado una solución transparente de inmediato. Después, 23,98 g de H_3PO_4 (al 85,7%) se añadieron gota a gota e intermitentemente, dando como resultado una solución transparente con cierta separación de *sec*-BuOH formado durante la hidrólisis. La mezcla de reacción se dejó homogeneizar adicionalmente. La mezcla de reacción se distribuyó luego entre dos autoclaves revestidos con Teflon y se digirió a presión autógena a 175ºC durante 61 horas. Los productos de reacción se aislaron por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Los productos se identificaron como SAPO-67 mediante difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características para el producto se dan en la Tabla 10 que figura a continuación. Una porción de este material se calcinó a 500ºC primero

en nitrógeno y luego en aire. La muestra se elevó a 500ºC a razón de 2ºC/min en nitrógeno y luego se calcinó durante 4 horas en nitrógeno. Al tiempo que la temperatura se mantenía en 500ºC, la atmósfera se cambió a aire y el material se calcinó durante otras dos horas. El material se identificó como AlPO-67C mediante difracción de rayos X en polvo. Las líneas de difracción características del producto se muestran en la Tabla 10 que figura a continuación.

Tabla 10

Ejemplo 10			Ejemplo 10 calcinado		
2-Θ	d(Å)	I/I_0%	2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,58	10,30	a	8,82	10,01	a
10,84	8,16	m	11,00	8,04	mc
13,32	6,64	m	13,60	6,51	mc
15,86	5,58	a	17,38	5,1	m
17,20	5,15	c	21,04	4,22	m
17,80	4,98	a	22,1	4,02	c
21,10	4,21	m	23,53	3,78	m
21,80	4,07	mc	25,13	3,54	a
23,14	3,84	m	27,12	3,29	m
25,01	3,56	a	28,58	3,12	m
26,78	3,33	m	29,36	3,04	a
28,52	3,13	m	31,64	2,83	a
28,94	3,08	a	32,30	2,77	m
30,98	2,88	a	34,54	2,6	a
31,62	2,83	a	35,28	2,54	a
31,98	2,80	m	42,72	2,11	a
34,42	2,60	a	51,28	1,78	a
34,74	2,58	a			
35,40	2,53	a			
35,66	2,52	a			
40,64	2,22	a			
41,90	2,15	a			
42,70	2,12	a			
44,17	2,05	a			
44,42	2,04	a			
48,33	1,88	a			
48,66	1,87	a			
49,34	1,85	a			
51,10	1,79	a			
55,18	1,66	a			

Una realización implica un material de metalofosfato cristalino poroso 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:

$$R_rM^{2+}{}_mEP_xSi_yO_z$$

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 un catión de organoamonio seleccionado del grupo que consiste en etiltrimetilamonio ($ETMA^+$), dietildimetilamino ($DEDMA^+$), y mezclas de los mismos, “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” ≥ 0,02, y “z” es la relación en moles de O a (Al + E) y tiene un valor determinado por la ecuación:

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

y se caracteriza por que tiene un patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamientos d y las intensidades expuestas en la Tabla A1 anterior. M se puede seleccionar del grupo que consiste en berilio, magnesio, cinc, cobalto, manganeso, hierro (II), níquel y mezclas de los mismos. E puede ser aluminio, "y" puede ser cero, "m" puede ser cero, "m" e "y" pueden ser cada uno mayor que cero y "m" + "y" ≥ 0,02. El material de metalofosfato puede ser térmicamente estable hasta una temperatura de al menos 400ºC. El material de metalofosfato puede ser térmicamente estable hasta una temperatura de al menos 500ºC. R puede ser $ETMA^+$ o $DEDMA^+$, o puede ser una mezcla de ETMA y $DEDMA^+$.

Una realización implica procedimiento para preparar un metalofosfato cristalino microporoso 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, y una composición en base a según se sintetiza y en base anhidra expresada mediante una fórmula empírica de:

$$R_rM_m{}^{2+}EP_xSi_yO_z$$

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 un catión de organoamonio seleccionado del grupo que consiste en etiltrimetilamonio ($ETMA^+$), dietildimetilamonio ($DEDMA^+$), y mezclas de los mismos, “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” ≥ 0,02, y “z” es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

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

y se caracteriza por que tiene un patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciamientos d y las intensidades expuestas en la Tabla A1 anterior y en la que el procedimiento comprende 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 60ºC a 200ºC 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:

$$aR_2O : bMO : E_2O_3 : cP_2O_5 : dSiO_2 : eH_2O$$

en la que “a” tiene un valor de 0,25 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 y en el que la suma de los valores de "b" y "d" es mayor que 0,01. M puede seleccionarse del grupo que consiste en berilio, magnesio, zinc, cobalto, manganeso, níquel, hierro (II) y mezclas de los mismos. La fuente de M puede seleccionarse del grupo que consiste en sales haluro, sales nitrato, sales acetato, sales sulfato y mezclas de las mismas. La fuente de E puede seleccionarse del grupo que consiste en isopropóxido de aluminio, sec-butóxido de aluminio, alúmina precipitada, $Al(OH)_3$, aluminio metálico, sales de aluminio, ácido bórico, oxihidróxido de galio precipitado, sulfato de galio, sulfato férrico, cloruro férrico y mezclas de los mismos. La fuente de silicio se puede seleccionar del grupo que consiste en tetraetiortilsilicato, sílice pirógena, sílice coloidal y sílice precipitada. La mezcla de reacción se puede hacer reaccionar a una temperatura de 125ºC a 175ºC durante un tiempo de 1 día a 10 días. R puede ser $ETMA^+$. R puede ser $DEDMA^+$. R puede ser una combinación de $ETMA^+$ y $DEDMA^+$. Se pueden añadir semillas de AlPO-67 a la mezcla de reacción.

Otra realización es una forma modificada del metalofosfato anterior, en la que la modificación comprende calcinación con amoníaco en condiciones de calcinación con amoníaco, y opcionalmente un intercambio iónico adicional, para formar un metalofosfato microporoso modificado, AlPO-67M, 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 valencia mediante la fórmula empírica:

$$M'_{n}{}^{p+}M_{m}{}^{2+}EP_{x}Si_{y}O_{z}$$

en la que M es al menos un catión de metal de +2 seleccionado del grupo que consiste en B_e^{2+}, Mg^{2+}, Z_n^{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' y varía de 1 a 3, 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" ≥ 0,02, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

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

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 A1 anterior.

Otra realización es una forma calcinada estable del metalofosfato microporoso cristalino, AlPO-67C, que comprende calentando el metalofosfato en condiciones de calcinación para eliminar los cationes orgánicos en presencia de aire y vapor de agua ambiental, comprendiendo dicho AlPO-67C una estructura tridimensional de EO_2^-, PO_2^+, y al menos una de las unidades tetraédricas de $[M^{2+}O_2]^{2-}$ SiO_2 y caracterizado por la fórmula empírica:

$$H_aM_m{}^{2+}EP_xSi_yO_z$$

en la que M es al menos un catión de metal de valencia +2 seleccionado del grupo que consiste en B_e^{2+}, Mg^{2+}, Z_n^{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 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,02, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

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

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 B anterior.

Otra realización implica un procedimiento de conversión de hidrocarburo, que comprende poner en contacto una corriente que comprende al menos un hidrocarburo con un catalizador en condiciones de conversión de hidrocarburo para generar al menos un producto convertido, en el que el catalizador o material se selecciona del grupo que consiste en un material AlPO-67 cristalino microporoso, un material AlPO-67M cristalino microporoso, un AlPO-67C cristalino microporoso, o mezclas de los mismos, en el que el AlPO-67 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, y una composición empírica en base a según se sintetiza y en base anhidra expresada mediante una fórmula empírica de:

$$R_rM_m{}^{2+}EP_xSi_yO_z$$

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 un catión de organoamonio seleccionado del grupo de etiltrimetilamonio ($ETMA^+$), dietildimetilamonio ($DEDMA^+$), y mezclas de los mismos, "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" ≥ 0,02, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

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

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 A1 anterior, en la que el material AlPO-67M cristalino poroso comprende una estructura tridimensional de EO_2^-, PO_2^+ y al menos una de unidades estructurales de $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y SiO_2, dándose la composición mediante la fórmula empírica:

$$M'_{n}{}^{p+}M_{m}{}^{2+}EP_{x}Si_{y}O_{z}$$

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, 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' y varía de 1 a 3, 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" ≥ 0,02, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

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

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 A1 anterior y el material AlPO-67C cristalino microporoso comprende una estructura tridimensional de EO_2^-, PO_2^+, SiO_2 y opcionalmente de unidades tetrahédricas de $[M^{2+}O_2]^{2-}$, caracterizado por la fórmula empírica:

$$H_aM_m^{2+}EP_xSi_yO_z$$

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 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,02, y "z" es la relación en moles de O a E y tiene un valor determinado por la ecuación:

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

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 B anterior. El procedimiento de conversión de hidrocarburo se puede seleccionar del grupo que consiste en craqueo, hidrocraqueo, alquilación, isomerización, polimerización, reformado, hidrogenación, deshidrogenación, transalquilación, desalquilación, hidratación, deshidratación, hidrotratamiento, hidrorrefinado, hidrodesnitrogenación, hidrodesulfuración, metanol a olefinas, metanación, procedimiento de desplazamiento de gas de síntesis, dimerización de olefinas, oligomerización, desparafinado, y combinaciones de los mismos. El proceso de conversión de hidrocarburos puede ser hidrocraqueo o hidrotratamiento y en el que el hidrocraqueo o hidrotratamiento se hace funcionar a una temperatura en el intervalo de 400º a 1200ºF (204-649ºC) y una presión en el intervalo de la atmosférica a 3.500 psig (24.132 kPa g). El proceso puede ser hidrocraqueo o hidrotratamiento hecho funcionar a velocidades espaciales horarias líquidas (LHSV) en el intervalo de 0,1 h^{-1} a 15 h^{-1}. El proceso puede ser hidrocraqueo o hidrotratamiento hecho funcionar a las velocidades de circulación de hidrógeno en el intervalo de 1.000 a 50.000 pies cúbicos estándar (scf) por barril de carga (178-8.888 std. m^3/m^3). El proceso puede comprender, además, eliminar un efluente que comprende al menos un producto convertido, fraccionar el efluente y recuperar al menos un producto convertido. El proceso puede comprender, además, someter el efluente a condensación parcial y separación vapor-líquido antes del fraccionamiento. El proceso puede comprender además reciclar al menos una porción del efluente al catalizador. El proceso puede comprender una operación en dos etapas y el catalizador está presente en al menos una de las dos etapas. El proceso de conversión de hidrocarburos puede ser un craqueo catalítico hecho funcionar a una temperatura en el intervalo de 850º a 1100ºF, valores de LHSV de 0,5 a 10 y una presión en el intervalo de 0 a 50 psig. La corriente que comprende al menos un hidrocarburo puede seleccionarse del grupo que consiste en gasóleos, naftas pesadas y residuos de petróleo crudo desasfaltado. El proceso de conversión de hidrocarburos puede ser alquilación de compuestos aromáticos y el producto convertido puede ser al menos un compuesto aromático sustituido con alquilo lineal cuando el proceso se hace funcionar a una relación molar aromática:olefina de entre 5:1 y 30:1, una LHSV de 0,3 a 6 h^{-1}, una temperatura de 100º a 250ºC y una presión de 200 a 1000 psig. El proceso de conversión de hidrocarburos puede ser alquilación de isoparafinas con olefinas y el producto convertido puede ser al menos un producto alquilado adecuado como componente de combustible de motor, y el proceso puede hacerse funcionar a una temperatura de -30º a 40ºC, una presión atmosférica a 6.894 kPa (1.000 psig) y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1 a 120. El proceso de conversión de hidrocarburos puede ser la conversión de metanol a olefinas, en donde el proceso se hace funcionar a una temperatura de 300ºC a 600ºC y una presión de 0 kPa (0 psig) a 1724 kPa (250 psig). El metanol puede estar en fase líquida o de vapor y el funcionamiento puede realizarse en modo continuo o por tandas. El metanol puede diluirse con un diluyente seleccionado del grupo que consiste en helio, argón, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, vapor, al menos un hidrocarburo parafínico, al menos un hidrocarburo aromático y mezclas de los mismos. El catalizador puede estar ubicado en una o más zonas de catalizador dispuestas en serie o en configuración paralela, y en donde el catalizador puede estar en lechos fijos o lechos fluidizados. El proceso puede comprender, además, regenerar el catalizador.

Otra realización implica un proceso de separación, que comprende poner en contacto una mezcla de al menos dos componentes con un material para generar al menos un componente separado, en donde el material se selecciona del grupo que consiste en un material microporoso cristalino de AlPO-67, un material cristalino microporoso de AlPO-67M, un material microporoso cristalino de AlPO-67-C, o mezclas de los mismos, en donde AlPO-67 tiene un marco tridimensional de EO_2^-, PO_2^+ y al menos una de $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y unidades tetraédricas de SiO_2 y una composición empírica en la forma sintetizada y anhidra expresada por una fórmula empírica de:

$$R_rM_m^{2+}EP_xSi_yO_z$$

en donde M es al menos un catión marco de valencia 2+ seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinotérreos y de transición, "m" es la relación molar de M a E y varía de 0 a 1,0, R es un catión de organoamonio seleccionado del grupo de etiltrimetilamonio ($ETMA^+$), dietildimetilamonio ($DEDMA^+$) y mezclas de los mismos, "r" es la relación molar 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 molar de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación molar de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,02 y "z" es la relación molar 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 porque tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciados d y las intensidades expuestas en la Tabla A1 anterior y el material microporoso cristalino de AlPO-67M comprende un marco tridimensional de EO_2^-, PO_2^+ y al menos una de las unidades tetraédricas $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y SiO_2 de la composición dada por la fórmula empírica:

$$M'_n{}^{p+}M_m{}^{2+}EP_xSi_yO_z$$

en donde M es al menos un catión metálico 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 molar 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 alcalinotérreos, metales de tierras raras y mezclas de los mismos, "n" es la relación molar de M' a E y tiene un valor de 0,03 a 2,0, "p" es la valencia promedio ponderada de M' y varía de 1 a 3, E es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro, boro y sus mezclas, "x" es la relación molar de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación molar de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,02, y "z" es la relación molar 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 porque tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciados d y las intensidades expuestas en la Tabla A1 anterior y el material microporoso cristalino de AlPO-67C comprende un marco tridimensional de EO_2^-, PO_2^+ y al menos una de las unidades tetraédricas $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y SiO_2 caracterizadas por la fórmula empírica:

$$H_aM_m{}^{2+}EP_xSi_yO_z$$

en donde M es al menos un catión metálico 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 molar de M a E y varía de 0 a 1,0, H es un protón, "a" es la relación molar 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 molar de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación molar de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,02, y "z" es la relación molar 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 porque tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos las separaciones d y las intensidades expuestas en la Tabla B anterior. La separación puede basarse en el tamaño molecular de los componentes, el grado de polaridad de los componentes o el intercambio iónico de los componentes con el material.

REIVINDICACIONES

1. Un material de metalofosfato cristalino microporoso, designado AlPO-67, que tiene un marco tridimensional de EO_2^- y PO_2^+ y al menos una de las unidades tetraédricas de $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y SiO_2 y una composición empírica como en la base sintetizada y anhidra expresada por una fórmula empírica de:

$$R_rM^{2+}{}_mEP_xSi_yO_z$$

en donde M es al menos un catión estructural de valencia +2 seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinotérreos y de transición, "m" es la relación molar de M a E y varía de 0 a 1,0, R es un catión de organoamonio seleccionado del grupo formado por etiltrimetilamonio ($ETMA^+$), dietildimetilamonio ($DEDMA^+$), y mezclas de los mismos, "r" es la relación molar 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 molar de P a E y tiene un valor de 0,5 a 2,0, "y" es la relación molar de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,02, y "z" es la relación molar 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 porque tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciados d y las intensidades expuestas en la Tabla A1:

Tabla A1

2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,86-8,39	9,97-10,53	a-m
11,21-10,51	7,89-8,41	m-c
13,65-13,16	6,48-6,72	m-mc
17,72-16,91	5,00-5,24	m-mc
21,29-20,69	4,17-4,29	m-c
22,43-21,5	3,96-4,13	c-mc
23,84-22,84	3,73-3,89	a-mc
27,51-26,51	3,24-3,36	a-m
29,06-27,95	3,07-3,19	a-m
32,90-31,59	2,72-2,83	m
35,02-33,93	2,56-2,64	a-m
36,65-35,31	2,45-2,54	a-m
52,23-50,67	1,75-1,80	a-m

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

3. El material de metalofosfato de la reivindicación 1, en el que el material de metalofosfato es térmicamente estable hasta una temperatura de al menos 400ºC.

4. El material de metalofosfato de la reivindicación 1, después de la modificación que comprende calcinación con amoníaco en condiciones de calcinación con amoníaco y, opcionalmente, un intercambio iónico adicional para formar un metalofosfato microporoso modificado, AlPO-67M, que tiene un marco tridimensional de EO_2^-, PO_2^+ y al menos una de las unidades tetraédricas $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y SiO_2 de la composición dada por la fórmula empírica:

$$M'_n{}^{p+}M_m{}^{2+}EP_xSi_yO_z$$

en donde M es al menos un catión metálico 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 molar 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 alcalinotérreos, metales de tierras raras y mezclas de los mismos, "n" es la relación molar de M' a E y tiene un valor de 0,03 a 2,0, "p" es la valencia promedio ponderada de M' y varía de 1 a 3,

E es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro, boro y sus mezclas, "x" es la relación molar de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación molar de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,02, y "z" es la relación molar 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 porque tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciados d y las intensidades expuestas en la Tabla A1:

Tabla A1

2-Θ	d(Å)	I/I_0%
8,86-8,39	9,97-10,53	a-m
11,21-10,51	7,89-8,41	m-c
13,65-13,16	6,48-6,72	m-mc
17,72-16,91	5,00-5,24	m-mc
21,29-20,69	4,17-4,29	m-c
22,43-21,5	3,96-4,13	c-mc
23,84-22,84	3,73-3,89	a-mc
27,51-26,51	3,24-3,36	a-m
29,06-27,95	3,07-3,19	a-m
32,90-31,59	2,72-2,83	m
35,02-33,93	2,56-2,64	a-m
36,65-35,31	2,45-2,54	a-m
52,23-50,67	1,75-1,80	a-m

5. El material de metalofosfato de la reivindicación 1, después de la calcinación que comprende calentar el metalofosfato de la reivindicación 1 en condiciones de calcinación para eliminar los cationes orgánicos en presencia de aire y vapor de agua ambiente, para formar AlPO-67C que comprende un marco tridimensional de EO_2^-, PO_2^+ y al menos una de las unidades tetraédricas $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y SiO_2 caracterizadas por la fórmula empírica:

$$H_aM_m^{2+}EP_xSi_yO_z$$

en donde M es al menos un catión metálico 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 molar de M a E y varía de 0 a 1,0, H es un protón, "a" es la relación molar 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 molar de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación molar de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,02, y "z" es la relación molar 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 porque tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciados d y las intensidades expuestas en la Tabla B:

Tabla B

2-Θ	d(Å)	I/I_0%
9,02-8,33	9,80-10,6	a-m
11,09-10,79	7,97-8,19	mc
13,74-13,32	6,44-6,64	c-mc

17,58-16,97	5,04-5,22	m
21,19-20,69	4,19-4,29	m
22,32-21,87	3,98-4,06	m-c
28,78-28,13	3,10-3,17	m
32,78-32,05	2,73-2,79	a-m

6. Un proceso de poner en contacto una alimentación con cualquiera de los metalofosfatos cristalinos microporosos de las reivindicaciones 1, 4 o 5, en el que el proceso es un proceso de conversión de hidrocarburos o un proceso de separación.

7. El proceso de la reivindicación 6, en el que el proceso de conversión de hidrocarburos se selecciona del grupo que consiste en craqueo, hidrocraqueo, alquilación, isomerización, polimerización, reformado, hidrogenación, deshidrogenación, transalquilación, desalquilación, hidratación, deshidratación, hidrotratamiento, hidrofinado, hidrogenitrificación, hidrodesulfuración, metanol a olefinas, metanización, proceso de desplazamiento de gas de síntesis, dimerización de olefinas, oligomerización, desparafinado y combinaciones de los mismos.

8. El proceso de la reivindicación 6, en el que el proceso de separación se basa en el tamaño molecular de los componentes, el grado de polaridad de los componentes o el intercambio iónico de los componentes con el material.

9. Un procedimiento para preparar AIPO-67C que comprende un marco tridimensional de EO_2^-, PO_2^+ y al menos una de las unidades tetraédricas $[M^{2+}O_2]^{2-}$ y SiO_2 caracterizadas por la fórmula empírica:

$$H_aM_m^{2+}EP_xSi_yO_z$$

en donde M es al menos un catión metálico 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 molar de M a E y varía de 0 a 1,0, H es un protón, "a" es la relación molar 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 molar de P a E y varía de 0,5 a 2,0, "y" es la relación molar de Si a E y varía de 0 a 1,0, "m" + "y" ≥ 0,02, y "z" es la relación molar 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 porque tiene el patrón de difracción de rayos X que tiene al menos los espaciados d y las intensidades expuestas en la Tabla B:

Tabla B

2-Θ	d(Å)	I/I_0%
9,02-8,33	9,80-10,6	a-m
11,09-10,79	7,97-8,19	mc
13,74-13,32	6,44-6,64	c-mc
17,58-16,97	5,04-5,22	m
21,19-20,69	4,19-4,29	m
22,32-21,87	3,98-4,06	m-c
28,78-28,13	3,10-3,17	m
32,78-32,05	2,73-2,79	a-m

comprendiendo el proceso calentar el material de metalofosfato de la reivindicación 1 en condiciones de calcinación para eliminar los cationes orgánicos con la presencia de aire y vapor de agua ambiente para formar AIPO-67C.