(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
10 de diciembre de 2015 (10.12.2015)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2015/185781 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01B 39/54 (2006.01) *B01J 29/85* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2015/070438

(22) Fecha de presentación internacional:
3 de junio de 2015 (03.06.2015)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 201430852 3 de junio de 2014 (03.06.2014) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES). **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA** [ES/ES]; Ctro. Apoyo a la Innovación, la Investigación y la, Transferencia de Tecnología, CTT, Edf. 6G, Camino de la Vera, s/n, 46022 Valencia (ES).

(72) Inventores: **CORMA CANÓS, Avelino**; Instituto De Tecnologia Quimica (itq), Campus UPV, Avda. de los Naranjos, s/n, Edificio 6C, 46022 Valencia (ES). **MOLINER MARÍN, Manuel**; Instituto De Tecnologia Quimica (itq), Campus UPV, Avda. de los Naranjos, s/n, Edificio 6C, 46022 Valencia (ES). **MARTÍNEZ FRANCO, Raquel**; Instituto De Tecnologia Quimica (itq), Campus UPV, Avda. de los Naranjos, s/n, Edificio 6C, 46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

WO 2015/185781 A1

(54) **Title**: SYNTHESIS OF SAPO-18 AND THE CATALYTIC APPLICATIONS THEREOF

(54) **Título** : SÍNTESIS DE SAPO-18 Y SUS APLICACIONES CATALÍTICAS

(57) **Abstract**: The invention relates to the synthesis of silicoaluminophosphate and metal silicoaluminophosphate polymorphs of the molecular sieve SAPO-18 using cyclic quaternary ammoniums as organic structure-directing agents (OSDA), and to the use thereof as a catalyst.

(57) **Resumen**: Síntesis de los polimorfos silicoaluminofosfato y metalosilicoaluminofosfato del tamiz molecular SAPO-18 utilizando amonios cuaternarios cíclicos como agentes directores de estructura orgánicos (ADEO), y su uso como catalizador.

SÍNTESIS DE SAPO-18 Y SUS APLICACIONES CATALÍTICAS

DESCRIPCION

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis del tamiz molecular SAPO-18 en su forma silicoaluminofosfato y metalosilicoaluminofosfato (Me-SAPO-18), utilizando amonios cuaternarios cíclicos como agentes directores de estructura. Este procedimiento, implica la combinación de las diversas fuentes que se requieren para la preparación de un silicoaluminofosfato (SAPO), tales como silicio, aluminio, y fósforo; junto a un amonio cuaternario cíclico, y una fuente de un metal, en el caso de la preparación de Me-SAPO-18. La presente invención además de referirse al método de síntesis, también se refiere a la aplicación de dichos materiales como catalizadores.

Antecedentes de la Invención

En 1982, UOP describió por primera vez la preparación de una familia de tamices moleculares, llamados aluminofosfatos (AlPOs) (Wilson, S. T., et al. J. Am Chem. Soc. 1982, 104, 1146). La composición de la estructura cristalina microporosa de estos materiales está formada por tetraedros de Al y P que comparten los vértices a través de átomos de O. Los silicoaluminofosfatos (SAPOs) son un caso particular de AlPOs, donde algunos de los átomos de la estructura son parcialmente sustituidos por átomos de silicio (Chen, J. S. et al. J. Phys.Chem., 1994, 98, 10216). Esta sustitución puede tener lugar a través de dos mecanismos diferentes: a) sustitución de un átomo de P por un átomo de Si, generando una carga negativa en la estructura (silicio aislado), o b) sustitución de un átomo de Al y un átomo de P por dos átomos de Si, dando lugar a la formación de dominios ricos en silicio (islas de silicio). Solamente cuando el silicio se encuentra de forma aislada, los SAPOs exhiben una excelente capacidad de intercambio catiónico que permite la presencia de diferentes especies activas, idóneas para diversas aplicaciones catalíticas. Posiblemente, los SAPOs más comunes se encuentran en forma protonada. Los protones asociados con la sustitución del Si de la estructura, les confiere a estos materiales una elevada acidez, que permite su

aplicación como catalizadores en procesos catalíticos ácidos, tal como en la síntesis de metanol a olefinas (S.W. Kaiser, U.S. Patent 4,499,327; 1985).

Así pues, la distribución del silicio en las paredes de los SAPOs es posiblemente el factor más importante para controlar la acidez de estos materiales. El agente director de estructura orgánico (ADEO) utilizado en la preparación de los SAPOs, no sólo influye en la cristalización de una determinada estructura, sino también en el posicionamiento y coordinación de los átomos de silicio en la estructura cristalina del tamiz molecular.

El silicoaluminofosfato SAPO-18 es un tamiz molecular tridimensional de poro pequeño (aperturas de canales de 8 átomos con diámetros de poro de unos 3.8 Å) con grandes cavidades en su interior. Tal y como se observa en la literatura, la preparación convencional del SAPO-18 se lleva a cabo utilizando como ADEO la molécula orgánica N,N-diisopropiletilamina (Chen et al. Catal. Lett.,1994, 28, 241; Chen et al. J. Phys. Chem., 1994, 98, 10216; Hunger et al., Catal. Lett., 2001, 74, 61; Wragg et al. J. Catal., 2011, 397). Este procedimiento de síntesis del SAPO-18 permite obtener silicoaluminofosfatos con mezclas de silicio aislado e islas de silicio. La presencia de islas de silicio confiere una menor acidez Brönsted a dichos SAPO-18 (Chen et al. J. Phys. Chem., 1994, 98, 10216; Hunger et al., Catal. Lett., 2001, 74, 61; Wragg et al. J. Catal., 2011, 397). Recientemente, se ha descrito la síntesis del SAPO-18 utilizando tetraetilamonio como ADEO, pero este procedimiento de síntesis también muestra grandes entornos de silicio formando islas (Fan et al., J. Mater. Chem., 2012, 22, 6568), y por tanto, menor acidez Brönsted.

Otros cationes, diferentes de los protones, también pueden ser introducidos en los SAPOs. Convencionalmente, la introducción de las especies catiónicas metálicas en los SAPOs (Me-SAPO), se realiza a través de procedimientos post-sintéticos de intercambio catiónico. No obstante, dicho procedimiento post-sintético, requiere de numerosas etapas intermedias para obtener el Me-SAPO: síntesis hidrotermal del SAPO, calcinación, transformación en la forma amónica (si se requiere), intercambio catiónico del metal, y finalmente, calcinación para conseguir el Me-SAPO final. Todo este número de pasos intermedios se traduce en un aumento del coste de la síntesis del correspondiente Me-SAPO.

Además, cuando se quiere introducir un metal catiónico en posiciones extra-red en un SAPO, es muy importante que las especies de silicio se encuentren aisladas en la red cristalina, porque son las que generarán las cargas negativas que permitirán compensar y estabilizar las cargas positivas de los metales catiónicos.

En los últimos años, la preparación de tamices moleculares sustituidos con metales, y particularmente, tamices moleculares de tamaño de poro pequeño con grandes cavidades en su estructura sustituidos con cobre catiónico, han recibido una gran atención debido a su alta actividad y estabilidad para la reducción catalítica selectiva (RCS) de óxidos de nitrógeno (NOx) con amoniaco o hidrocarburos en presencia de oxigeno (I. Bull, et al., U.S. Patent 0,226,545, 2008). En este sentido, la formación de NOx durante la combustión de combustibles fósiles, especialmente en transporte, es uno de los grandes desafíos medioambientales actuales.

Recientemente, se ha descrito la introducción de especies Cu catiónicas en la estructura del material SAPO-18 por intercambio catiónico post-sintético (Li et al. WO2008/118434; Ye et al. Appl. Catal. A, 2012, 427, 34; Ye et al., CN102626653). No obstante, la síntesis del tamiz molecular Cu-SAPO-18 requiere un número considerable de pasos para la obtención final del catalizador: síntesis hidrotermal del SAPO-18, eliminación por tratamiento térmico de la materia orgánica recluida en el interior de los poros/cavidades durante la síntesis, intercambio catiónico previo con cationes amonio, intercambio catiónico con cobre, y finalmente, calcinación para conseguir el Cu-SAPO-18. Este material muestra una buena actividad catalítica para la RSC de NOx, pero menor estabilidad hidrotermal que otros catalizadores, tales como Cu-SSZ-13 ó Cu-SAPO-34 (Ye et al. Appl. Catal. A, 2012, 427, 34). El hecho de que la síntesis del SAPO-18 original se realice según el procedimiento descrito en la referencia (Chen et al. J. Phys. Chem., 1994, 98, 10216), donde parte del silicio se encuentra agregado en formas de islas, evita una buena estabilización de los cationes extra-red, y por tanto, el Cu-SAPO-18 correspondiente muestra una menor estabilidad.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis del SAPO-18, que puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

i) Preparación de una mezcla que contenga, al menos agua, al menos una fuente de silicio, al menos una fuente de aluminio, al menos una fuente de fósforo, uno o más ADEOs donde al menos uno de ellos es un amonio cuaternario cíclico y donde la mezcla final de síntesis tiene la siguiente composición molar:

$$a\ Si : 0.5\ Al : b\ P : c\ ADEO : d\ H_2O$$

donde a está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 0.3, preferentemente entre 0.03 a 0.3, y más preferentemente entre 0.05 a 0.3;

donde b está comprendido entre el intervalo de 0.2 a 0.49, preferentemente entre 0.2 a 0.47, y más preferentemente entre 0.2 a 0.45;

donde c está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 2, preferentemente entre 0.1 a 1, y más preferentemente entre 0.2 a 0.7;

donde d está comprendido entre el intervalo de 1 a 200, preferentemente entre 2 a 100, y más preferentemente entre 3 a 50.

ii) Etapa de cristalización en la que la mezcla se trata hidrotermalmente a una temperatura comprendida entre 80-200ºC hasta que la formación del material sea cristalino.

iii) Recuperación del material cristalino.

Los principales objetivos de la presente invención serán llevar a cabo un procedimiento eficiente de síntesis que permita por un lado la síntesis de la forma silicoaluminofosfato del SAPO-18 con una buena distribución de silicio en posiciones aisladas para mejorar su acidez Brönsted, y por otro lado, la síntesis en una única etapa (síntesis directa) de la forma metalosilicoaluminofosfato del SAPO-18 (Me-SAPO-18) con especies catiónicas metálicas en posiciones extra-red y silicio aislado en la red cristalina. De esta manera, se conseguirá no sólo reducir el elevado número de etapas requeridas para la síntesis del Me-SAPO-18, sino también mejorar la estabilidad hidrotermal de las especies metálicas catiónicas, y por tanto, la estabilidad hidrotermal del material.

Este procedimiento de síntesis se lleva a cabo empleando las diferentes fuentes requeridas en la preparación de un SAPO convencional tales como cualquier fuente de silicio, aluminio y fósforo, junto con al menos un ADEO, siendo al menos uno de ellos un amonio cuaternario cíclico preferentemente seleccionado entre N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMDMP), N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (DEDMP), N,N-dimetil-2,6-

dimetilpiperidinio, N-etil-N-metil-2,6-dimetilpiperidinio y combinaciones de los mismos, así como cualquier variación de los mismos. El otro ADEO en el caso de que lo haya, puede ser otro amonio cuaternario cíclico o cualquier otra molécula orgánica, como por ejemplo, cualquier amina, amonio cuaternario, fosfina, fosfonio, fosfaceno y combinaciones de los mismos.

Según una realización particular, la etapa de cristalización descrita en (ii) se puede llevar a cabo en autoclaves bajo condiciones tanto estáticas como dinámicas. Además, la temperatura del proceso de cristalización puede estar comprendida, de manera preferente, en el rango de temperaturas entre 100 y 200ºC, más preferentemente entre 130 y 190°C, y más preferentemente entre 150 y 190°C y el tiempo de cristalización puede estar comprendido entre 1 hora y 50 días, preferentemente entre 1 y 10 días, y más preferentemente entre 2 y 8 días. Es importante tener en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden proceder de diversas fuentes, y dependiendo de esto, el tiempo y las condiciones de cristalización pueden variar.

Según el procedimiento de la presente invención, a la mezcla de síntesis final de "i" se le puede añadir cristales de SAPO-18 como siembra, pudiendo alcanzar hasta un 25% en peso del total de los óxidos introducidos en la síntesis.

Después del proceso de cristalización, los cristales del material SAPO-18 se separan de las aguas madre, y se recuperan. El sólido puede ser lavado y separado de las aguas madre por diferentes técnicas, preferentemente se puede usar la técnica de decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación, o otras técnicas de separación sólido-líquido y combinaciones de las mismas.

Según una realización particular, el objetivo puede ser producir el material cristalino calcinado. En este caso, el procedimiento descrito según la presente invención comprende, además, un paso de eliminación de la materia orgánica ocluida en el interior del material, la cual puede realizarse por una técnica seleccionada entre extracción, tratamiento térmico y combinaciones de las mismas a temperaturas superiores a 25ºC, durante periodos comprendidos entre 2 minutos y 25 horas.

El material producido a través de la presente invención, puede ser peletizado de acuerdo con técnicas conocidas.

Según una realización preferida, el procedimiento de síntesis descrito anteriormente puede comprender, además, al menos una fuente de metal, donde el gel de síntesis final tendría la siguiente composición molar:

a Si : 0.5 Al : b P : e X : c ADEO : d H_2O

donde a está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 0.3; preferentemente entre 0.03 a 0.3, y más preferentemente entre 0.05 a 0.3;

donde b está comprendido entre el intervalo de 0.2 a 0.49; preferentemente entre 0.2 a 0.47, y más preferentemente entre 0.2 a 0.45;

donde c está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 2; preferentemente entre 0.1 a 1, y más preferentemente entre 0.2 a 0.7;

donde d está comprendido entre el intervalo de 1 a 200, preferentemente entre 2 a 100, y más preferentemente entre 3 a 50

donde e está comprendido entre el intervalo de 0.00 a 0.6; preferentemente entre 0.01 a 0.4, y más preferentemente de 0.015 a 0.2.

En esta realización describe un procedimiento de síntesis directa en el que se obtiene el producto Me-SAPO-18 donde Me es un metal. De manera preferente dicho metal está seleccionado entre Cu, Ni, Fe, Pt, Pd, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Co, Ti, Sn, y combinaciones de los mismos. De manera preferente dicho metal es Cu.

Además, la presente invención también se refiere al producto obtenido según el procedimiento descrito anteriormente que puede tener la siguiente composición molar:

$$X_{0.0\text{-}0.6}Si_{0.01\text{-}0.3}Al_{0.40\text{-}0.55}P_{0.20\text{-}0.49}O_2$$

Según una realización particular, el producto obtenido según el procedimiento de la presente invención puede tener la siguiente composición molar:

$$X_{0.005\text{-}0.6}Si_{0.01\text{-}0.3}Al_{0.40\text{-}0.55}P_{0.20\text{-}0.49}O_2$$

Según la presente invención, X es un metal seleccionado entre Cu, Ni, Fe, Pt, Pd, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Co, Ti, Sn y combinaciones de los mismos, y según una realización particular X es Cu.

La fuente de metal puede ser cualquier precursor de los mismos, como por ejemplo, nitratos, oxalatos, sulfatos, complejos organometálicos así como combinaciones de los mismos entre otros.

De manera particular, el procedimiento de síntesis directa del Me-SAPO-18 descrito anteriormente, utiliza Cu como metal para la síntesis directa del Me-SAPO-18. De acuerdo con dicho procedimiento, cualquier fuente de cobre puede ser empleada para la preparación del Cu-SAPO-18, incluyendo el uso de complejos organometálicos de Cu. En este sentido, cualquier amina o mezclas de aminas, capaces de formar complejos organometálicos con el cobre, pueden ser empleadas independientemente del número de átomos de N que tengan en su estructura, independientemente de su forma (cíclica, linear, ramificada...), e independientemente de la naturaleza de la amina (primaria, secundaria, terciaria). Algunos ejemplos de aminas pueden ser tetraetilenpentamina (TEPA), trietilentetramina (TETA), 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano o 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano y combinaciones de las mismas entre otras.

Según una realización particular, el producto que se obtiene presenta el metal en posiciones extra-red de manera directa y en una sola etapa, evitando el uso de etapas post-sintéticas sucesivas. La combinación de los ADEOs descritos, al menos un amonio cuaternario cíclico, permite una excelente distribución de los centros de silicio en forma aislada en la estructura del SAPO-18, permitiendo compensar y estabilizar las cargas positivas de los metales catiónicos o extra-red.

La presente invención también se refiere al uso de los materiales descritos anteriormente y obtenidos según el procedimiento de la presente invención como catalizadores para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o para su eliminación/separación de la corriente reactiva poniendo en contacto dicha alimentación con el material descrito en su forma activa.

Según una realización particular, el Me-SAPO-18 se puede usar como catalizadores en reacciones de reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx (óxido de nitrógenos) en una corriente de gas. Se ha comprobado que el Cu-SAPO-18 da muy buenos resultados en este tipo de reacciones. En particular, los tamices moleculares Cu-

SAPO-18, de acuerdo con la presente invención, se emplean como catalizadores en la RCS de NOx en presencia de un reductor como amonio, urea y/o hidrocarburos.

Según una realización preferida, según el procedimiento de la presente invención, se consigue sintetizar Cu-SAPO-18 en una sola etapa posicionando preferentemente el Cu catiónico en posiciones extra-red, lo que le confiere al material unas cualidades específicas, tanto de actividad como de estabilidad hidrotermal, para la reacción de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Patrones de difracción de Rayos X de los sólidos sintetizados en los ejemplos 3 y 6 descritos en la presente invención.

Figura 2: Espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos de ^{29}Si de las muestras sintetizadas de acuerdo a los ejemplos 3 y 6.

Figura 3: Espectros de UV-Vis de la muestra sintetizada en el ejemplo 6 de la presente invención en su forma sin calcinar, y del complejo Cu-TETA en disolución acuosa.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Ejemplo 1: Síntesis del ADEO yoduro de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMDMP)

Se mezclan 10 g de 3,5-dimetilpiperidina (Sigma-Aldrich, ≥ 96 % en peso) con 19.51 g de bicarbonato potásico ($KHCO_3$, Sigma-Aldrich; 99.7% en peso) y se disuelven en 140 ml de metanol. A continuación se añaden 54 ml de yoduro de metilo (CH_3I, Sigma-Aldrich, ≥ 99% en peso), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 5 días a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la mezcla reactiva se filtra para eliminar el bicarbonato potásico. La disolución filtrada se concentra parcialmente mediante rotavapor. Una vez evaporado parcialmente el metanol, la disolución se lava con cloroformo varias veces y se le añade sulfato magnésico ($MgSO_4$, Sigma-Aldrich, ≥ 99.5 % en peso). Seguidamente la mezcla se filtra para eliminar el sulfato magnésico. La sal del amonio se obtiene por precipitación con dietileter y posterior filtración. El rendimiento final del yoduro de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio es del 85%.

Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 10.13 g de la sal orgánica en 75.3 g de agua. A continuación se añaden con 37.6 g de una resina de intercambio aniónico (Dower SBR), y la mezcla resultante se mantiene en agitación

durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (con un porcentaje de intercambio del 94 %).

Ejemplo 2: Síntesis del ADEO yoduro de N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (DEDMP)

Se mezclan 36 g de cis-2,6-dimetilpiperidine (Sigma-Aldrich, 98 % en peso) con 320 ml de metanol y 64 g de bicarbonato potásico ($KHCO_3$, Sigma-Aldrich; 99.7% en peso). Posteriormente, se añaden 200 g de yoduro de etilo (Sigma-Aldrich, 99 % en peso), y la mezcla resultante se mantiene a reflujo en durante 5 días. Transcurrido este tiempo, la mezcla reactiva se filtra para eliminar el bicarbonato potásico. La disolución filtrada se concentra parcialmente mediante rotavapor. Una vez evaporado parcialmente el metanol, la disolución se lava con cloroformo varias veces y se le añade sulfato magnésico ($MgSO_4$, Sigma-Aldrich, ≥ 99.5 % en peso). Seguidamente la mezcla se filtra para eliminar el sulfato magnésico. La sal del amonio se obtiene por precipitación con dietileter y posterior filtración. El rendimiento final del yoduro de N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio es del 75%.

Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 10 g de la sal orgánica en 75 g de agua. A continuación se añaden con 40 g de una resina de intercambio aniónico (Dower SBR), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (con un porcentaje de intercambio del 90 %).

Ejemplo 3: Síntesis del material SAPO-18 utilizando DMDMP como ADEO

Primero se mezclan 1324.3 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich) con 6287.0 mg de una disolución acuosa al 19% en peso de hidróxido de DMDMP y se mantiene en agitación durante 10 minutos. A continuación, se introducen 1043.8 mg de alumina (75%wt, Condea) y 304.2 mg de una suspensión coloidal de sílice (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene en agitación el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:

$$0.066\ SiO_2 : 0.19\ P_2O_5 : 0.25\ Al_2O_3 : 0.24\ DMDMP : 4.6\ H_2O$$

El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 190ºC durante dos días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100ºC.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X (DRX), observando la formación del patrón de DRX característico del SAPO-18 (ver Figura 1).
Tal y como demuestra el espectro de resonancia mágnetica nuclear (RMN) de sólidos de Si, el SAPO-18 sintetizado muestra exclusivamente la presencia de Si aislado en su estructura (ver la banda centrada a -90 ppm en la muestra Ejemplo 3 de la Figura 2).

La muestra se calcina a 550ºC en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 4: Síntesis del material SAPO-18 utilizando DMDMP como ADEO

Primero se mezclan 1365.3 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich) con 6282.0 mg de una disolución acuosa al 19% en peso de hidróxido de DMDMP y se mantiene en agitación durante 10 minutos. A continuación, se introducen 1016.3 mg de alumina (75%wt, Condea) y 195.3 mg de una suspensión coloidal de sílice (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene en agitación el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:

$$0.043\ SiO_2: 0.20\ P_2O_5: 0.25\ Al_2O_3: 0.25\ DMDMP: 4.8\ H_2O$$

El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 190ºC durante dos días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100ºC.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de cristalización, observándose el patrón de difracción característico del SAPO-18.

La muestra se calcina a 550ºC en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 5: Síntesis del material SAPO-18 utilizando DEDMP como ADEO

Primero se mezclan 107.5 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich) con 712.2 mg de una disolución acuosa al 15% en peso de hidróxido de DEDMP y se mantiene en agitación durante 10 minutos. A continuación, se introducen 83.5 mg de alumina (75%wt, Condea) y 17.9 mg de una suspensión coloidal de sílice (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene en agitación el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:

$$0.048\ SiO_2: 0.19\ P_2O_5: 0.25\ Al_2O_3: 0.23\ DEDMP: 5.0\ H_2O$$

El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 190ºC durante dos días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100ºC.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de cristalización, observándose el patrón de difracción característico del SAPO-18.

La muestra se calcina a 550ºC en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 6: Síntesis directa del material Cu-SAPO-18 usando Cu-trietilentetramina (Cu-TETA) como precursor de Cu y DMDMP como ADEO.

El primer paso es la preparación del complejo de cobre Cu-TETA. Para ello, se mezclan 405.9 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (98%wt, Alfa) con 74.5 mg de trietilentetramina (TETA, 99%wt, Aldrich), manteniéndola en agitación durante 2 horas. A continuación, se añaden 2700 mg de agua destilada y 1035.8 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich), manteniendo la disolución

resultante en agitación durante 5 minutos. Posteriormente, se añaden 8840 mg de una disolución acuosa al 17.1% en peso de hidróxido de DMDMP, y se mantiene en agitación otros 5 minutos. Finalmente, se introducen 734.7 mg de alúmina (75%wt, Condea), y 241.5 mg de una suspensión coloidal de silica (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante 30 minutos, o el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:

$$0.074\ SiO_2 : 0.21\ P_2O_5 : 0.25\ Al_2O_3 : 0.023\ \text{Cu-TETA} : 0.44\ \text{DMDMP} : 27.8\ H_2O$$

El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 175ºC durante 6 días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100ºC.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de cristalización (ver patrón de DRX en la Figura 1).

La muestra sin calcinar se caracteriza por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) para comprobar que los átomos de cobre se encuentran en posiciones extra-red. El espectro de UV-Vis de la muestra en su forma sin calcinar presenta una única banda centrada en ~260 nm, la cual demuestra la presencia del complejo organometálico intacto en el sólido en posiciones extra-red (ver Figura 3).

Tal y como demuestra el espectro de resonancia mágnetica nuclear (RMN) de sólidos de Si, el SAPO-18 sintetizado muestra exclusivamente la presencia de Si aislado en su estructura (ver la banda centrada a -90 ppm en la muestra Ejemplo 6 de la Figura 2).

La muestra se calcina a 550ºC en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 7: Síntesis directa del material Cu-SAPO-18 usando Cu-trietilentetramina (Cu-TETA) como precursor de Cu y DMDMP como ADEO.

El primer paso es la preparación del complejo de cobre Cu-TETA. Para ello, se mezclan 799.2 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II)

(98%wt, Alfa) con 145.5 mg de trietilentetramina (TETA, 99%wt, Aldrich), manteniéndola en agitación durante 2 horas. A continuación, se añaden 2800 mg de agua destilada y 1043.2 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich), manteniendo la disolución resultante en agitación durante 5 minutos. Posteriormente, se añaden 8405 mg de una disolución acuosa al 17.1% en peso de hidróxido de DMDMP, y se mantiene en agitación otros 5 minutos. Finalmente, se introducen 734.5 mg de alúmina (75%wt, Condea), y 254.2 mg de una suspensión coloidal de silica (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante 30 minutos, o el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:

$$0.078\ SiO_2 : 0.21\ P_2O_5 : 0.25\ Al_2O_3 : 0.046\ \text{Cu-TETA} : 0.42\ \text{DMDMP} : 28.8\ H_2O$$

El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 175ºC durante 6 días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100ºC.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de cristalización, observándose el patrón de difracción característico del SAPO-18.

La muestra se calcina a 550ºC en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 8: Síntesis directa del material Cu-SAPO-18 usando Cu-trietilentetramina (Cu-TETA) como precursor de Cu y DMDMP como ADEO.

El primer paso es la preparación del complejo de cobre Cu-TETA. Para ello, se mezclan 1591.4 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (98%wt, Alfa) con 296.4 mg de trietilentetramina (TETA, 99%wt, Aldrich), manteniéndola en agitación durante 2 horas. A continuación, se añaden 1056.0 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich), manteniendo la disolución resultante en agitación durante 5 minutos. Posteriormente, se añaden 10031 mg de una disolución acuosa al 12.2% en peso de hidróxido de DMDMP, y se mantiene en agitación otros 5 minutos. Finalmente, se introducen 735.0 mg de alúmina (75%wt, Condea), y 242.1 mg de una

suspensión coloidal de silica (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante 30 minutos, o el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:

$$0.074\ SiO_2 : 0.21\ P_2O_5 : 0.25\ Al_2O_3 : 0.093\ \text{Cu-TETA} : 0.36\ \text{DMDMP} : 29.3\ H_2O$$

El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 175ºC durante 6 días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100ºC.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de cristalización, observándose el patrón de difracción característico del SAPO-18.

La muestra se calcina a 550ºC en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 9: Síntesis directa del material Cu-SAPO-18 usando Cu-trietilentetramina (Cu-TETA) como precursor de Cu y DMDMP como ADEO.

El primer paso es la preparación del complejo de cobre Cu-TETA. Para ello, se mezclan 400.8 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (98%wt, Alfa) con 72.9 mg de trietilentetramina (TETA, 99%wt, Aldrich), manteniéndola en agitación durante 2 horas. A continuación, se añaden 1076.8 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich), manteniendo la disolución resultante en agitación durante 5 minutos. Posteriormente, se añaden 8692 mg de una disolución acuosa al 17.4% en peso de hidróxido de DMDMP, y se mantiene en agitación otros 5 minutos. Finalmente, se introducen 734.5 mg de alúmina (75%wt, Condea), y 251.6 mg de una suspensión coloidal de silica (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante 30 minutos, o el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:

0.077 SiO_2 : 0.21 P_2O_5 : 0.25 Al_2O_3 : 0.023 Cu-TETA : 0.44 DMDMP : 31.2 H_2O

El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 190ºC durante 3 días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100ºC.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de observándose el patrón de difracción característico del SAPO-18.

La muestra se calcina a 550ºC en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 10: Síntesis directa del material Cu-SAPO-18 usando Cu-trietilentetramina (Cu-TETA) como precursor de Cu y DMDMP como ADEO.

El primer paso es la preparación del complejo de cobre Cu-TETA. Para ello, se mezclan 799.2 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (98%wt, Alfa) con 145.4 mg de trietilentetramina (TETA, 99%wt, Aldrich), manteniéndola en agitación durante 2 horas. A continuación, se añaden 1061.6 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich), manteniendo la disolución resultante en agitación durante 5 minutos. Posteriormente, se añaden 8244 mg de una disolución acuosa al 17.4% en peso de hidróxido de DMDMP, y se mantiene en agitación otros 5 minutos. Finalmente, se introducen 735.4 mg de alúmina (75%wt, Condea), y 248.1 mg de una suspensión coloidal de silica (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante 30 minutos, o el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:

0.076 SiO_2 : 0.21 P_2O_5 : 0.25 Al_2O_3 : 0.046 Cu-TETA : 0.42 DMDMP : 32.5 H_2O

El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 190ºC durante 3 días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal,

la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100ºC.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de cristalización, observándose el patrón de difracción característico del SAPO-18.

La muestra se calcina a 550ºC en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 11: Análisis químico de diferentes materiales Cu-SAPO-18 obtenidos en la presente invención

Relaciones molares de Si y Cu obtenidos por ICP de los materiales sintetizados en los ejemplos 6, 7, 8, 9 y 10 (ver Tabla 1).

Tabla 1: Relaciones molares de los sólidos sintetizados según los ejemplos 7, 8 y 9 de la presente invención.

Ejemplo	Si/(Al+P)	Cu/(Al+P)
5	0.097	0.028
7	0.101	0.058
8	0.104	0.063
9	0.089	0.029
10	0.090	0.064

Ejemplo 12: Tratamientos térmicos en presencia de vapor

La estabilidad hidrotermal de algunas de las muestras sintetizadas en los ejemplos de la presente invención se estudia tratándolas con vapor (2.2 ml/min) a 750ºC durante 13 horas.

Ejemplo 13: Ensayo catalítico para la reacción RCS de NOx utilizando diferentes materiales Cu-SAPO-18 sintetizados de acuerdo con la presente invención.

La actividad de estas muestras para la reducción catalítica selectiva de NOx se estudia utilizando un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo de 1.2 cm de diámetro y 20 cm de largo. En un experimento típico, el catalizador se compacta en partículas de tamaño comprendido entre 0.25-0.42 mm, se introducen en el reactor, y se incrementa la temperatura hasta alcanzar 550ºC (ver las condiciones de reacción en la Tabla 2); posteriormente, se mantiene esa temperatura durante una hora bajo un flujo de nitrógeno. Una vez se ha alcanzado la temperatura deseada, se alimenta la mezcla reactiva. La RCS de NOx se estudia empleando NH_3 como reductor. El NOx presente a la salida de los gases del reactor se analiza de forma continua mediante un detector quimiluminiscente (Thermo 62C).

Tabla 2: Condiciones de reacción de la RCS de NOx.

Flujo de gas total (ml/min)	300
Carga del catalizador (mg)	40
Concentración de NO (ppm)	500
Concentración de NH_3 (ppm)	530
Concentración de O_2 (%)	7
Concentración de H_2O	5
Intervalo de temperatura testeado (ºC)	170-550

Los resultados catalíticos de algunos de los catalizadores sintetizados en alguno de los ejemplos de la presente invención se resumen en la Tabla 3. En la Tabla 3, también se describen los resultados catalíticos de los materiales sintetizados en los Ejemplos 7, 9 y 10, después de haber sido tratados con vapor de agua a 750ºC

durante 13 horas (Ejemplo 7-750ºC, Ejemplo 9-750ºC y Ejemplo 10-750ºC, respectivamente).

Tabla 3: Conversión (%) de NOx a diferentes temperaturas (200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 ºC) empleando diferentes materiales Cu-SAPO-18 sintetizados mediante la metodología de síntesis descrita en la presente invención.

Conversión (%) de NOx a diferentes temperaturas								
	210ºC	**250ºC**	**300ºC**	**350ºC**	**400ºC**	**450ºC**	**500ºC**	**550ºC**
Ejemplo 6	63.1	82.0	81.2	82.6	87.4	90.6	83.5	52.9
Ejemplo 7	79.0	93.5	94.1	94.3	94.3	91.9	78.2	54.9
Ejemplo 8	75.9	85.5	85.8	87.2	89.4	89.3	75.2	47.2
Ejemplo 7-750ºC	84.6	92.9	91.5	91.7	90	88.3	74.6	61.1
Ejemplo 9-750ºC	84.6	93.3	90.9	92.4	92.2	93.9	89.1	82.2
Ejemplo 10-750ºC	93.2	99	98.6	99.4	98.4	97.1	88.7	82.6

REINVIDICACIONES

1.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18, caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes pasos:

i) Preparación de una mezcla que contenga, al menos agua, al menos una fuente de silicio, al menos una fuente de aluminio, al menos una fuente de fósforo, uno o más ADEOs donde al menos uno de ellos es un amonio cuaternario cíclico y donde la mezcla final de síntesis tiene la siguiente composición molar:

$$a\ Si : 0.5\ Al : b\ P : c\ ADEO : d\ H_2O$$

donde a está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 0.3;
donde b está comprendido entre el intervalo de 0.2 a 0.49;
donde c está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 2;
donde d está comprendido entre el intervalo de 1 a 200.

ii) Etapa de cristalización en la que la mezcla se trata hidrotermalmente a una temperatura comprendida entre 80-200ºC hasta que la formación del material sea cristalino.

iii) Recuperación del material cristalino.

2.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla final de síntesis tiene la siguiente composición molar:

$$a\ Si : 0.5\ Al : b\ P: c\ ADEO : d\ H_2O$$

donde a está comprendido entre el intervalo de 0.03 a 0.3;
donde b está comprendido entre el intervalo de 0.2 a 0.47;
donde c está comprendido entre el intervalo de 0.1 a 1;
donde d está comprendido entre el intervalo de 2 a 100.

3.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 1, caracterizado porque el amonio cuaternario cíclico está seleccionado entre N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMDMP), N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (DEDMP), N,N-dimetil-2,6-dimetilpiperidinio, N-etil-N-metil-2,6-dimetilpiperidinio y combinaciones de los mismos.

4.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 1, caracterizado porque se puede utilizar cualquier fuente de silicio, aluminio, fósforo en el procedimiento de síntesis.

5.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 1 4, caracterizado porque la etapa de cristalización descrita en (ii) se lleva a cabo en autoclaves bajo condiciones tanto estáticas como dinámicas.

6.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura del proceso de cristalización descrita en (ii), está comprendida en el rango de temperaturas entre 100 y 200ºC.

7.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de cristalización descrito en (ii) está comprendido entre 1 hora y 50 días.

8.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añaden cristales del material SAPO-18 en la mezcla de síntesis como siembra.

9.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 9, caracterizado porque la cantidad de cristales de SAPO-18 puede ser de hasta un 25% en peso del total de los óxidos introducidos en la síntesis.

10.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los cristales del SAPO-18 se separan de las aguas madre por una técnica seleccionada entre decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación, otras técnicas de separación sólido-líquido y combinaciones de las mismas.

11.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, además, un paso de eliminación de la materia orgánica ocluida en el interior del material.

12.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 11, caracterizado porque esta eliminación se hace por una técnica seleccionada entre extracción, tratamiento térmico o combinaciones de los mismas y a temperaturas superiores a 25ºC, durante periodos comprendidos entre 2 minutos y 25 horas.

13.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material obtenido se peletiza de acuerdo a las técnicas conocidas.

14.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla comprende, además, al menos una fuente de metal, donde el gel de síntesis final tiene la siguiente composición molar:

a Si : 0.5 Al : b P : e X : c ADEO : d H_2O

donde a está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 0.3;
donde b está comprendido entre el intervalo de 0.2 a 0.49;
donde c está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 2;
donde d está comprendido entre el intervalo de 1 a 200;
donde e está comprendido entre el intervalo de 0.00 a 0.6.

15.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 14, caracterizado porque se trata de un procedimiento de síntesis directa y se obtiene el producto Me-SAPO-18 donde Me es un metal.

16.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho metal está seleccionado entre Cu, Ni, Fe, Pt, Pd, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Co, Ti, Sn, y combinaciones de los mismos.

17.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho metal es Cu.

18.- Producto obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 17 caracterizado porque tiene la siguiente composición molar:

$$X_{0.0-0.6}Si_{0.01-0.3}Al_{0.40-0.55}P_{0.20-0.49}O_2$$

19.- Producto según la reivindicación 18, caracterizado porque tiene la siguiente composición molar:

$X_{0.005-0.6}Si_{0.01-0.3}Al_{0.40-0.55}P_{0.20-0.49}O_2$

20.- Producto según la reivindicación 19 caracterizado porque X es un metal seleccionado entre Cu, Ni, Fe, Pt, Pd, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Co, Ti, Sn y combinaciones de los mismos.

21.- Producto según la reivindicación 20, caracterizado porque el metal es Cu.

22.- Producto según cualquiera de las reivindicaciones 20 y 21, caracterizado porque el metal se encuentra en posiciones extra-red.

23.- Uso del producto obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 17 y descrito en las reivindicaciones 18 a 22, como catalizadores para la conversión de una alimentación formada por compuestos orgánicos, en productos de alto valor añadido.

24.- Uso del producto obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 17 y descrito en las reivindicaciones 18 a 22, como catalizador para la eliminación/separación de compuestos orgánicos de la corriente reactiva.

25. Uso del producto obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 17 y descrito en las reivindicaciones 18 a 22, como catalizador para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno en una corriente de gas.

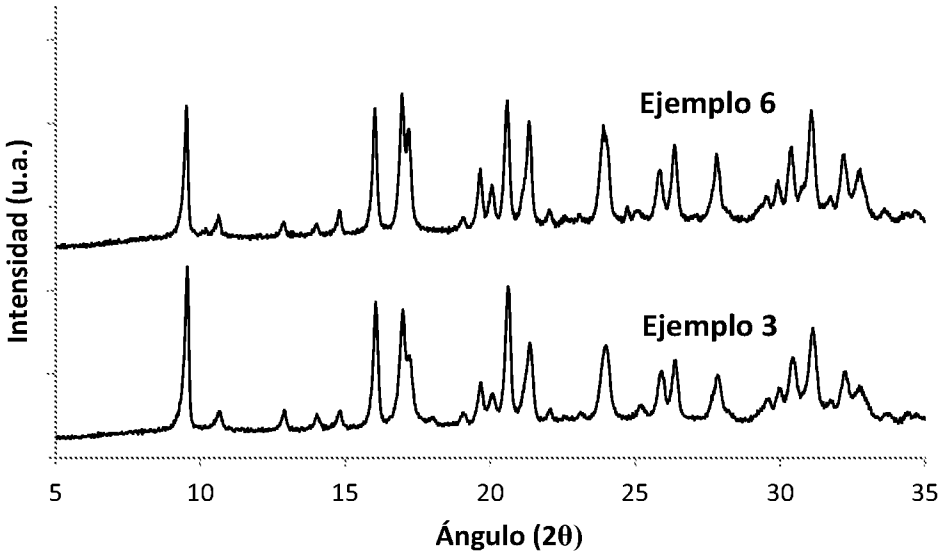

Ejemplo 6
Ejemplo 3
Intensidad (u.a.)
5
10
15
20
25
30
35
Ángulo (2θ)

FIG. 1

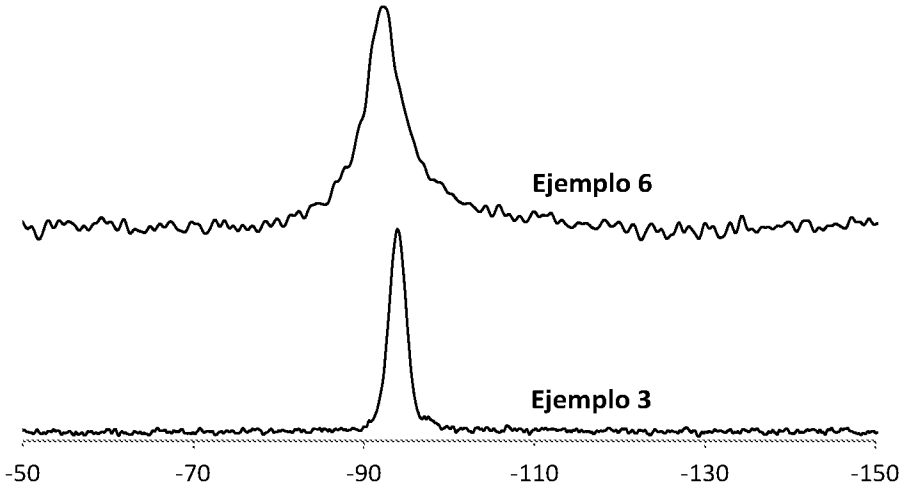

Ejemplo 6
Ejemplo 3
-50
-70
-90
-110
-130
-150

FIG. 2

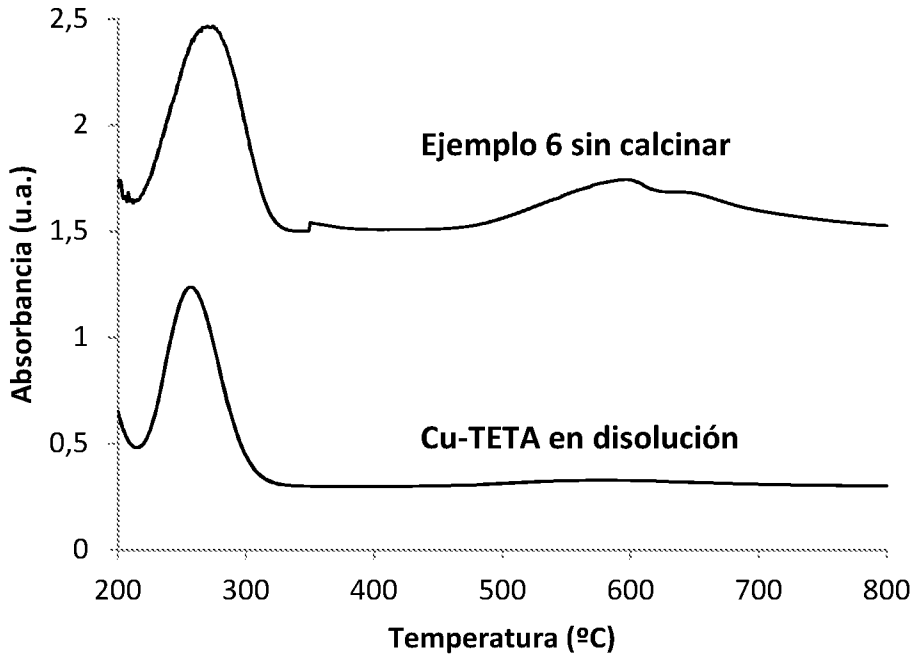

2,5
2
1,5
1
0,5
0
Absorbancia (u.a.)
Ejemplo 6 sin calcinar
Cu-TETA en disolución
200
300
400
500
600
700
800
Temperatura (ºC)

FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2015/070438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B39/54 (2006.01)
B01J29/85 (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	MARTÍNEZ-FRANCO, Raquel; MOLINER, Manuel; CORMA, Avelino. Direct synthesis design of Cu-SAPO-18, a very efficient catalyst for the SCR of NOx. Journal of Catalysis, 06-09-2014, vol. 319, p. 36-43; the whole document.	1-25
A	US 2009238745 A1 (MERTENS MACHTELD MARIA) 24/09/2009, examples 1-2.	1-22
A	US 5324493 A (MUELLER ULRICH ET AL.) 28/06/1994, examples 2-4.	1-22
A	US 6685905 B2 (MERTENS MACHTELD M ET AL.) 03/02/2004, column 1, line 60 - column 2, line 40; column 2, line 60 - column 3, line 7.	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07/07/2015	**(13/07/2015)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer V. Balmaseda Valencia Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2015/070438

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MATHISEN, Karina; NICHOLSON, David G.; STOCKENHUBER, Michael. The influence of silicon on the catalytic properties of CuSAPO-5 towards the selective reduction of NO x in the presence of propene. Microporous and mesoporous materials, 2005, vol. 84, no 1, p. 261-274; the whole document.	23-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2015/070438

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2009238745 A1	24.09.2009	CN101977843 A	16.02.2011
		US7622417 B2	24.11.2009
		WO2009117186 A1	24.09.2009
US5324493 A	28.06.1994	EP0532993 A1	24.03.1993
		EP0532993 B1	19.04.1995
		DE4131268 A1	25.03.1993
US2003153799 A1	14.08.2003	US6685905 B2	03.02.2004
		WO03057627 A1	17.07.2003
		AU2002367283 A1	24.07.2003

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2015/070438

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
C01B39/54 (2006.01)
B01J29/85 (2006.01)
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C01B, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	MARTÍNEZ-FRANCO, Raquel; MOLINER, Manuel; CORMA, Avelino. Direct synthesis design of Cu-SAPO-18, a very efficient catalyst for the SCR of NOx. Journal of Catalysis, 06-09-2014, vol. 319, p. 36-43; todo el documento.	1-25
A	US 2009238745 A1 (MERTENS MACHTELD MARIA) 24/09/2009, ejemplos 1-2.	1-22
A	US 5324493 A (MUELLER ULRICH ET AL.) 28/06/1994, ejemplos 2-4.	1-22
A	US 6685905 B2 (MERTENS MACHTELD M ET AL.) 03/02/2004, columna 1, línea 60 - columna 2, línea 40; columna 2, línea 60 - columna 3, línea 7.	1-22

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.
"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
07/07/2015	**13 de julio de 2015 (13/07/2015)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado V. Balmaseda Valencia Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2015/070438

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	MATHISEN, Karina; NICHOLSON, David G.; STOCKENHUBER, Michael. The influence of silicon on the catalytic properties of CuSAPO-5 towards the selective reduction of NO x in the presence of propene. Microporous and mesoporous materials, 2005, vol. 84, no 1, p. 261-274; todo el documento.	23-25

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/070438

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2009238745 A1	24.09.2009	CN101977843 A	16.02.2011
		US7622417 B2	24.11.2009
		WO2009117186 A1	24.09.2009
US5324493 A	28.06.1994	EP0532993 A1	24.03.1993
		EP0532993 B1	19.04.1995
		DE4131268 A1	25.03.1993
US2003153799 A1	14.08.2003	US6685905 B2	03.02.2004
		WO03057627 A1	17.07.2003
		AU2002367283 A1	24.07.2003