



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 327**

51 Int. Cl.:
C01B 37/08 (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02714836 .0**
86 Fecha de presentación : **04.02.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1365992**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.12.2003**

54 Título: **Tamiz molecular de silicoaluminofosfato.**

30 Prioridad: **01.03.2001 US 272061 P**
07.08.2001 US 924016

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

73 Titular/es: **ExxonMobil Chemical Patents Inc.**
5200 Bayway Drive
Baytown, Texas 77520-5200, US

72 Inventor/es: **Janssen, Marcel, J., G.;**
Verberckmoes, An;
Mertens, Machteld, M.;
Bons, Antonie, Jan y
Mortier, Wilfried, J.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Tamiz molecular de silicoaluminofosfato.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a nuevos tamices moleculares de silicoaluminofosfato, a métodos de prepararlos y a su uso en un método de preparación de un producto olefínico poniendo en contacto estos tamices moleculares de silicoaluminofosfato con una materia prima oxigenada. En particular, esta invención se refiere a tamices moleculares de silicoaluminofosfato que comprenden al menos una fase intercrecida de tamices moleculares AEI y CHA.

Antecedentes de la invención

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfato (SAPO) contienen una estructura cristalina microporosa tridimensional de unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_2]$, $[\text{AlO}_2]$ y $[\text{PO}_2]$ que comparten esquinas. Las unidades tetraédricas de $[\text{PO}_2]$ se proporcionan mediante diversas composiciones que incluyen ácido fosfórico, fosfatos orgánicos tales como fosfato de trietilo, y aluminofosfatos. Las unidades tetraédricas de $[\text{AlO}_2]$ se proporcionan mediante diversas composiciones que incluyen alcóxidos de aluminio tales como isopropóxido de aluminio, fosfatos de aluminio, hidróxido de aluminio, aluminato de sodio y pseudoboehmita. Las unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_2]$ se proporcionan mediante diversas composiciones que incluyen soles de sílice y alcóxidos de silicio tales como ortosilicato de tetraetilo y sílice de pirólisis.

Los tamices moleculares de aluminofosfato (ALPO) son óxidos microporosos cristalinos que pueden tener una estructura AlPO_4 . Los ALPOs pueden tener elementos adicionales dentro de la estructura, típicamente tienen dimensiones de poro uniformes que oscilan de aproximadamente 3 Angstroms a aproximadamente 10 Angstroms.

Las olefinas ligeras, particularmente etileno y propileno, se pueden producir poniendo en contacto una materia prima que contiene compuestos orgánicos oxigenados, tales como metanol o éter dimetilico, con un catalizador que contiene SAPO y/o ALPO. Véase por ejemplo la patente de EE.UU. N° 4.499.327.

El SAPO-34 y el SAPO-18 se han mencionado como catalizadores adecuados para la producción de olefinas ligeras a partir de metanol. El SAPO-34 pertenece a la familia de tamices moleculares que tienen el tipo de estructura del mineral zeolítico chabazita (CHA). La preparación y caracterización de SAPO-34 se ha presentado en varias publicaciones, que incluyen la patente de EE.UU. N° 4.440.871; J.Chen *et al.* en "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 84, págs. 1731-1738; la patente de EE.UU. N° 5.279.810; J. Chen *et al.* en "Journal of Physical Chemistry", Vol. 98, págs. 10216-10224 (1994); J. Chen *et al.* en "Catalysis Letters", Vol. 28, págs. 241-248 (1994); A.M. Prakash *et al.* en "Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions" Vol. 90 (15), págs. 2291-2296 (1994); Yan Xu *et al.* en "Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions" Vol. 86 (2), págs. 425-429 (1990).

El SAPO-18 pertenece a la familia de tamices moleculares que tienen el tipo de estructura AEI. Otros tamices moleculares con el tipo de estructura AEI son el ALPO-18 y el RUW-18. La preparación y caracterización de tamices moleculares con el tipo de estructura AEI se ha presentado en varias publicaciones, que incluyen la patente de EE.UU. N° 4.440.871; J.Chen *et al.* en "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 84, págs. 1731-1738; la patente de EE.UU. N° 5.279.810; J. Chen *et al.* en "Journal of Physical Chemistry", Vol. 98, págs. 10216-10224 (1994); J. Chen *et al.* en "Catalysis Letters", Vol. 28, págs. 241-248 (1994); págs. 2291-2296 (1994); Yan Xu *et al.* en "Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions" Vol. 86 (2), págs. 425-429 (1990); la patente de EE.UU. N° 5.609.843.

La solicitud internacional PCT/NO97/00272, publicada como WO 98/15496, se refiere a un tamiz molecular que es una fase mixta que comprende silicoaluminofosfatos de estructura AEI y CHA, denominado como RUW-19. Se dice que el RUW-19 produce un difractograma de rayos X (DRX) que incluye picos en los siguientes 2θ valores: 9,3-9,5, 10,4-10,6, 12,7-12,9, 13,8-14,0, 15,9-16,1, 16,7-16,9, 18,9-19,0, 20,5-10,7, 21,0-21,3, 23,7-24,0, 25,7-26,0, 30,9-31,1. La Figura 1 de esta publicación muestra los trazos de DRX en la región 15-33 (2θ) para el RUW-19 (ejemplos 1 a 3), el SAPO-18 (ejemplo 4), el SAPO-34 (ejemplo 5) y una mezcla física de SAPO-18 y SAPO-34 (ejemplo 6). Esta publicación sugiere que el RUW-19 es diferente de una mezcla física de SAPO-18 y SAPO-34. El RUW-19 tiene picos característicos de un tamiz molecular con un tipo de estructura AEI, excepto que el rasgo ancho centrado en aproximadamente 16,9 (2θ) en el RUW-19 sustituye al par de reflexiones centradas en aproximadamente 17,0 (2θ) en el SAPO-18 o AEI. Además, el RUW-19 no tiene las reflexiones asociadas con el SAPO-34 o CHA centradas en 17,8 (2θ) y 24,8 (2θ). Según la solicitud de patente internacional WO 98/15496, el RUW-19 es adecuado para la conversión de metanol a olefinas. En toda esta descripción, los valores de reflexión de DRX se refieren como (2θ), lo que es sinónimo a la expresión "grados 2θ ".

En la conversión de metanol a olefinas, el SAPO-34 exhibe una selectividad de producto para etileno y propileno relativamente alta, y una selectividad de producto baja a la parafina y olefinas con cuatro o más átomos de carbono (olefinas C_4^+). Los catalizadores que contienen SAPO-34 son, por tanto, particularmente adecuados para la conversión de metanol a olefina. A pesar de sus buenos rendimientos, se forman rápidamente depósitos carbonosos, denominados comúnmente coque, en las jaulas catalíticas de SAPO-34. A la larga, la presencia de demasiado coque atascará la jaula y desactivará el catalizador. Además, a pesar de su baja selectividad a la parafina, el SAPO-34 produce no obstante subproductos. Separar los subproductos del etileno y propileno deseados añade un coste adicional al procedimiento de

conversión de metanol a olefina. Por lo tanto, hay una necesidad de encontrar nuevos tamices moleculares que tengan una buena selectividad de producto y produzcan pocos subproductos.

Sumario de la invención

Según la invención se proporciona un tamiz, un catalizador y un procedimiento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones acompañantes.

En una realización, la presente invención se refiere a tamices moleculares de silicoaluminofosfato que comprenden al menos una fase intercrecida de tamices moleculares que tienen tipos de estructura AEI y CHA, en los que dicha fase intercrecida tiene una relación AEI/CHA de aproximadamente 5/95 a 40/60, determinada mediante análisis por DIFFaX, usando el patrón de difracción de rayos X en polvo de una muestra calcinada de dicho tamiz molecular de silicoaluminofosfato.

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfato de la presente invención exhiben rasgos de difracción de rayos X característicos. En una realización de la invención, los tamices moleculares de la invención poseen relaciones molares de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) que oscilan de 0,01 a 0,25.

Los tamices moleculares de la presente invención se pueden preparar de manera conveniente mediante un procedimiento que comprende a) combinar una fuente reactiva de silicio, una fuente reactiva de fósforo y un óxido de aluminio hidratado en presencia de un agente orgánico director de la estructura (plantilla) para formar una mezcla; b) mezclar y calentar de manera continua la mezcla preparada en la etapa a) hasta la temperatura de cristalización; c) mantener la mezcla a la temperatura de cristalización y bajo agitación durante un periodo de tiempo de 2 a 150 horas; d) recuperar los cristales del tamiz molecular de silicoaluminofosfato, en donde la mezcla preparada en la etapa a) tiene una composición molar dentro de los siguientes intervalos:

P_2O_5 : Al_2O_3 de 0,6:1 a 1,2:1

SiO_2 : Al_2O_3 de 0,005:1 a 0,35:1

H_2O : Al_2O_3 de 10:1 a 40:1

y la plantilla es un compuesto de tetraetilamonio. En una realización de la invención, el agente orgánico director de la estructura es hidróxido de tetraetilamonio.

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfato de la presente invención exhiben unos buenos rendimientos catalíticos en procedimientos para preparar productos olefínicos a partir de una materia prima oxigenada, tal como una materia prima que comprende metanol.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1a y 1b muestran patrones de difracción simulados por DIFFaX para fases intercrecidas que tienen diversas relaciones AEI/CHA;

La Figura 2 muestra el patrón de difracción DRX de un silicoaluminofosfato acorde con la invención, de MTO-RUW-356 de la solicitud de patente internacional WO 98/15496 y patrones de difracción simulados por DIFFaX para fases intercrecidas que tienen diversas relaciones AEI/CHA;

La Figura 3 muestra patrones de difracción simulados por DIFFaX en el intervalo 15 a 19 2θ para fases intercrecidas que tienen diversas relaciones AEI/CHA;

La Figura 4a muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un tamiz molecular de silicoaluminofosfato cristalino acorde con la invención, obtenido en un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo JEOL JSM-6340F, usando un aumento de 20.000 veces a un voltaje de 2 keV.

La Figura 4b muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de un tamiz molecular de silicoaluminofosfato cristalino acorde con la invención; y

La Figura 5 muestra el patrón de difracción DRX de un tamiz molecular de silicoaluminofosfato acorde con la invención y, a modo de comparación, de MTO-RUW-356 y MTO-RUW-335T de la solicitud de patente internacional WO 98/15496.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un tamiz molecular de silicoaluminofosfato que comprende al menos una fase intercrecida de tamices moleculares que tienen tipos de estructura AEI y CHA, en los que dicha fase intercrecida tiene una relación AEI/CHA de aproximadamente 5/95 a 40/60, determinada mediante análisis por DIFFaX, usando el patrón de difracción de rayos X en polvo de una muestra calcinada de dicho tamiz molecular de silicoaluminofosfato.

Las fases de tamices moleculares intercrecidas son intercrecimientos planares desordenados de estructuras de tamices moleculares. Los autores de la invención se remiten al “Catalog of Disordered Zeolite Structures”, 2000 Edition, publicado por la Structure Commission de la International Zeolite Association, y a la “Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites”, M.M.J. Treacy y J.B. Higgins, 2001 Edition, publicada en nombre de la Structure Commission de la International Zeolite Association, para una explicación detallada sobre fases de tamices moleculares intercrecidas.

Los sólidos cristalinos regulares se ordenan periódicamente en tres dimensiones. Las estructuras estructuralmente desordenadas muestran una ordenación periódica en dimensiones menores que tres, es decir en dos, una o cero dimensiones. Este fenómeno se llama desorden de apilamiento de Unidades de Construcción Periódica estructuralmente invariantes. Las estructuras cristalinas construidas a partir de Unidades de Construcción Periódica se llaman estructuras de miembro extremo si se alcanza la ordenación periódica en todas las tres dimensiones. Las estructuras desordenadas son aquellas en las que la secuencia de apilamiento de las Unidades de Construcción Periódica se desvía de la ordenación periódica hasta secuencias de apilamiento estadísticas.

Los tamices moleculares de la presente invención son intercrecimientos planares desordenados de estructuras de miembro extremo AEI y CHA. Los autores de la invención se remiten a A. Simmen *et al.* en Zeolites (1991), Vol. 11, págs. 654-661, que describen la estructura de tamices moleculares con tipos de estructura AEI y CHA. Para AEI y CHA, la Unidad de Construcción Periódica es una capa doble de seis anillos. Hay dos tipos de capas, “a” y “b”, que son idénticas excepto que “b” es la imagen especular de “a” (180° de rotación alrededor del plano normal u operación especular perpendicular al plano normal). Cuando se apilan unas encima de otras capas del mismo tipo, es decir, aaa o bbb, se genera el tipo de estructura CHA. Cuando se alternan capas “a” y “b”, es decir, abab, se genera el tipo de estructura AEI. Los tamices moleculares de la presente invención están hechos de apilamientos de capas “a” y “b” que contienen regiones de tipo de estructura CHA y regiones de tipo de estructura AEI. Cada cambio de tipo de estructura CHA a AEI es un desorden de apilamiento o defecto planar.

Preferiblemente, los tamices moleculares de la invención poseen una relación AEI/CHA de aproximadamente 7/93 a 38/62, más preferiblemente de aproximadamente 8/92 a 35/65, aún más preferiblemente de aproximadamente 9/91 a 33/67, lo más preferiblemente de aproximadamente 10/90 a 30/70, determinada mediante análisis por DIFFaX, usando el patrón de difracción de rayos X en polvo de una muestra calcinada de dicho tamiz molecular de silicoaluminofosfato.

En el caso de cristales con defectos planares, la interpretación de patrones de difracción DRX requiere una capacidad para simular los efectos del desorden de apilamiento. DIFFaX es un programa informático basado en un modelo matemático para calcular intensidades a partir de cristales que contienen defectos planares (véase M.M.J. Treacy *et al.*, Proceedings of the Royal Chemical Society, Londres, A (1991), Vol. 433, págs. 499-520). DIFFaX es el programa de simulación seleccionado por y disponible en la International Zeolite Association para simular los patrones de DRX en polvo para fases intercrecidas de zeolitas (véase “Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites”, de M.M.J. Treacy y J.B. Higgins, 2001, Cuarta Edición, publicada en nombre de la Structure Commission de la International Zeolite Association). También se ha usado para estudiar teóricamente fases intercrecidas de AEI, CHA, tmm y KFI, como presentan K.P. Lillerud *et al.* en “Studies in Surface Science and Catalysis”, 1994, Vol. 84, págs. 543-550. El DIFFaX es un método bien conocido y establecido para caracterizar materiales cristalinos con defectos planares tales como los tamices moleculares intercrecidos de la presente invención.

Las Figuras 1a y 1b muestran los patrones de difracción simulados obtenidos para fases intercrecidas que tienen diversas relaciones AEI/CHA. La Figura 1a muestra los patrones de difracción en el intervalo de 15 a 35 (2 θ) simulados por DIFFaX para fases intercrecidas con relaciones AEI/CHA de 0/100 (miembro extremo CHA), 10/90 (AEI/CHA = 0,11), 20/80 (AEI/CHA = 0,25), 30/70 (AEI/CHA = 0,41), 40/60 (AEI/CHA = 0,67), 50/50 (AEI/CHA = 1,00) y 60/40 (AEI/CHA = 1,50). La Figura 1b muestra los patrones de difracción en el intervalo de 5 a 20 (2 θ) simulados por DIFFaX para fases intercrecidas con relaciones AEI/CHA de 0/100 (miembro extremo CHA), 10/90 (AEI/CHA = 0,11), 20/80 (AEI/CHA = 0,25), 50/50 (AEI/CHA = 1,0), 70/30 (AEI/CHA = 2,33), 80/20 (AEI/CHA = 4,0), 100/0 (miembro extremo AEI). Todos los patrones de difracción DRX están normalizados entre 0 y 1. Los valores de intensidad normalizados se determinan normalizando las intensidades de los picos de difracción al valor de intensidad de la reflexión en el intervalo de 20,5 - 20,7 (2 θ). Por ejemplo, si el pico en el intervalo de 20,5 - 20,7 (2 θ) tiene una intensidad absoluta de 50 cuentas y el pico a 26,0 (2 θ) tiene una intensidad absoluta de 16 cuentas, entonces la intensidad normalizada del pico a 26,0 (2 θ) es 0,32. La normalización de los valores de intensidad permite la comparación entre patrones de difracción de la intensidad de un pico de difracción de rayos X a cierto valor 2 θ .

Según aumenta la relación de AEI con respecto a CHA en la fase intercrecida, se puede observar una disminución en la intensidad de ciertos picos, por ejemplo, el pico a aproximadamente 2 θ = 25,0 y un aumento en la intensidad de otros picos, por ejemplo el pico a aproximadamente 2 θ = 17,05 y el hombro a 2 θ = 21,2. Las fases intercrecidas con relaciones AEI/CHA de 50/50 y superiores (AEI/CHA $\geq$ 1,0) muestran un rasgo ancho centrado en aproximadamente 16,9 (2 θ).

La Figura 2 muestra el patrón de difracción DRX en polvo de un silicoaluminofosfato acorde con la presente invención (Muestra B) y, a modo de comparación, el patrón de difracción DRX de MTO-RUW-356 descrito en el ejemplo 1 y la Figura 1 de la solicitud de patente internacional WO 98/15496, así como patrones de difracción simulados por DIFFaX para intercrecimientos con relaciones variadas de AEI/CHA. El patrón de difracción de MTO-RUW-356 fue digitalizado y renormalizado. El análisis por DIFFaX indica que la Muestra B acorde con la presente invención tiene

ES 2 295 327 T3

una relación AEI/CHA de 25/75 (relación AEI/CHA de 0,33) y que el MTO-RUW-356 tiene una relación AEI/CHA de 70/30 (relación AEI/CHA de 2,3). El MTO-RUW-356 tiene un rasgo ancho centrado en aproximadamente 16,9 (2θ).

- 5 Los silicoaluminofosfatos de la presente invención se caracterizan por patrones de difracción DRX en polvo obtenidos a partir de muestras después de una calcinación y evitando la rehidratación después de la calcinación, que tienen al menos las reflexiones en el intervalo de 5 a 25 (2θ) que se muestran en la Tabla 1:

TABLA 1

10

15

20

25

2θ (CuK α)
9,3 - 9,6
12,7 - 13,0
13,8 - 14,0
15,9 - 16,1
17,7 - 18,1
18,9 - 19,1
20,5 - 20,7
23,7 - 24,0

30

Los patrones de difracción DRX de las fases intercrecidas de AEI/CHA acordes con la presente invención se caracterizan también por la ausencia de picos en el intervalo de 9,8 a 12,0 (2θ) y la ausencia de ningún rasgo ancho centrado en aproximadamente 16,9 (2θ). Una característica adicional es la presencia de un pico en el intervalo de 17,7 a 18,1 (2θ). El pico de reflexión en el intervalo de 17,7 - 18,1 (2θ) tiene una intensidad relativa entre 0,09 y 0,4, preferiblemente entre 0,1 y 0,35 con respecto al pico de reflexión a 17,9 (2θ) en el patrón de difracción del SAPO-34, estando todos los patrones de difracción normalizados al valor de intensidad del pico de reflexión en el intervalo de 20,5-20,7 (2θ).

35

La Figura 3 ilustra la evolución de estos rasgos de DRX en el intervalo de 15 a 19 (2θ) para relaciones AEI/CHA de 0/100 (miembro extremo CHA), 10/90 (AEI/CHA = 0,11), 20/80 (AEI/CHA = 0,25), 30/70 (AEI/CHA = 0,41), 40/60 (AEI/CHA = 0,67), 50/50 (AEI/CHA = 1,00) y 60/40 (AEI/CHA = 1,50).

40

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfato de la presente invención comprenden al menos una fase intercrecida de tamices moleculares AEI y CHA. Preferiblemente el tamiz molecular CHA es SAPO-34 y el tamiz molecular AEI se selecciona entre SAPO-18, ALPO-18 o una mezcla de SAPO-18 y ALPO-18. Preferiblemente, los silicoaluminofosfatos de la presente invención tienen unas relaciones molares de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) que oscilan de 0,01 a 0,25, más preferiblemente de 0,02 a 0,20, aún más preferiblemente de 0,03 a 0,19, lo más preferiblemente de 0,03 a 0,08. La relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) se determina de manera conveniente por análisis químico.

45

En una realización, los silicoaluminofosfatos de la presente invención se preparan sometiendo una mezcla que comprende una fuente reactiva de silicio, una fuente reactiva de aluminio y una fuente reactiva de fósforo, en presencia de un agente orgánico director de la estructura (plantilla), a un tratamiento hidrotérmico bajo presión autógena.

50

Los tamices moleculares de la presente invención se pueden preparar de manera conveniente mediante un procedimiento que comprende

55

- combinar una fuente reactiva de silicio, una fuente reactiva de fósforo y un óxido de aluminio hidratado en presencia de un agente orgánico director de la estructura (plantilla) para formar una mezcla;
- mezclar y calentar de manera continua la mezcla preparada en la etapa a) hasta la temperatura de cristalización;
- mantener la mezcla a la temperatura de cristalización y bajo agitación durante un periodo de tiempo de 2 a 150 horas;
- recuperar los cristales del tamiz molecular de silicoaluminofosfato

65

ES 2 295 327 T3

en donde la mezcla preparada en la etapa a) tiene una composición molar dentro de los siguientes intervalos:

P_2O_5 : Al_2O_3 de 0,6:1 a 1,2:1

SiO_2 : Al_2O_3 de 0,005:1 a 0,35:1

H_2O : Al_2O_3 de 10:1 a 40:1

y la plantilla es un compuesto de tetraetilamonio.

Preferiblemente, la mezcla preparada en la etapa a) tiene una composición molar dentro de los siguientes intervalos:

P_2O_5 : Al_2O_3 de 0,8:1 a 1,1:1

SiO_2 : Al_2O_3 de 0,01:1 a 0,3:1, lo más preferiblemente de 0,015:1 a 0,25:1

H_2O : Al_2O_3 de 10:1 a 40:1.

Se entenderá que la relación molar de sílice a alúmina en la mezcla de reacción influirá en la relación de sílice a alúmina del tamiz molecular después de la síntesis.

La fuente reactiva de silicio usada en la preparación de los silicoaluminofosfatos de la invención puede ser un silicato, p.ej., sílice de pirólisis, tal como Aerosil (disponible en Degussa), un ortosilicato de tetraalquilo o una suspensión acuosa coloidal de sílice, por ejemplo una que es comercializada por E.I. du Pont de Nemours bajo el nombre comercial Ludox.

Los ejemplos de óxidos de aluminio hidratados adecuados que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen boehmita y pseudoboehmita. Preferiblemente, se usa pseudoboehmita.

El agente orgánico director de la estructura, también llamado plantilla, es un compuesto de tetraetilamonio seleccionado del grupo de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), fosfato de tetraetilamonio, fluoruro de tetraetilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, acetato de tetraetilamonio. Lo más preferiblemente, la plantilla es hidróxido de tetraetilamonio.

Para preparar los silicoaluminofosfatos de la invención, la mezcla de reacción obtenida mezclando las fuentes reactivas de alúmina, sílice, fósforo y agente orgánico director de la estructura se somete a un tratamiento hidrotérmico. La mezcla de reacción se calienta de manera continua hasta la temperatura de cristalización, que puede oscilar entre aproximadamente 120°C y 250°C, preferiblemente entre 130°C y 200°C, lo más preferiblemente de 150°C a 185°C. El calentamiento hasta la temperatura de cristalización se lleva a cabo típicamente durante un periodo de tiempo que oscila de aproximadamente 5 a aproximadamente 16 horas, preferiblemente de aproximadamente 6 a 12 horas, lo más preferiblemente de aproximadamente 6 a 9 horas.

La temperatura se puede incrementar por etapas o de manera continua. Sin embargo, se prefiere un calentamiento continuo. La reacción se puede mantener estática, volteada o agitada durante el calentamiento. Preferiblemente, la reacción se voltea o agita, lo más preferiblemente se agita.

Después, la temperatura se mantiene a la temperatura de cristalización durante un periodo de tiempo que oscila de 2 a 150 horas, dependiendo el tiempo de cristalización principalmente de la temperatura de cristalización. El calor se aplica durante un periodo de tiempo eficaz para formar un producto cristalino. En una realización específica, la reacción se mantiene a la temperatura de cristalización durante un periodo de 20 a 60 horas.

La síntesis del silicoaluminofosfato puede ser ayudada por semillas de una síntesis previa o por semillas de otro tamiz molecular, convenientemente, semillas de SAPO-34. El tratamiento hidrotérmico se puede llevar a cabo con o sin agitación, por ejemplo remoción o volteo (rotando el recipiente alrededor de un eje horizontal), pero se lleva a cabo preferiblemente con agitación. Preferiblemente, la mezcla se agita durante el periodo requerido para calentar la mezcla de reacción hasta la temperatura de cristalización y durante el periodo de cristalización.

Típicamente, el producto del tamiz molecular cristalino se forma como una suspensión y se puede recuperar por medios estándar, tal como por centrifugación o por filtración. El producto del tamiz molecular separado también se puede lavar, recuperar por centrifugación o por filtración y secar.

Como resultado del procedimiento de cristalización del tamiz molecular, el tamiz molecular recuperado contiene dentro de sus poros al menos una parte de la plantilla usada. La estructura cristalina esencialmente se envuelve alrededor de la plantilla, y se debe eliminar la plantilla para obtener actividad catalítica. En una realización preferida, la activación se lleva a cabo de tal manera que la plantilla es retirada del tamiz molecular, dejando sitios catalíticos activos con los canales microporosos del tamiz molecular abiertos para el contacto con una materia prima. El procedimiento de activación se lleva a cabo típicamente por calcinación, o esencialmente por calentamiento del tamiz molecular que comprende la plantilla a una temperatura de 200 a 800°C en presencia de un gas que contiene oxígeno. En algunos

casos, puede ser deseable calentar el tamiz molecular en un entorno que tiene una concentración de oxígeno baja. Este tipo de procedimiento se puede usar para retirar de manera parcial o completa la plantilla del sistema de poros intracristalino. En otros casos, particularmente con plantillas más pequeñas, se puede lograr una retirada completa o parcial del tamiz mediante procedimientos de desorción convencionales.

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfato cristalino de la presente invención son típicamente placas, plaquetas o plaquetas apiladas. Estas placas, plaquetas o plaquetas apiladas se pueden ver como cubos aplastados, siendo definida la dimensión más pequeña como Z y siendo definida la dimensión más grande como Y, preferiblemente con Z/Y menor que 1. Preferiblemente, Z/Y está entre 0,05 y 0,5. La Figura 4 muestra una imagen de microscopía electrónica de un tamiz molecular de silicoaluminofosfato cristalino acorde con la invención. Preferiblemente, la dimensión cristalina media más pequeña del tamiz molecular de la invención es menor que 0,1 micrómetros.

Una vez que se prepara el tamiz molecular, se puede formular en un catalizador combinando el tamiz molecular con otros materiales que proporcionan dureza o actividad catalítica adicionales al producto catalítico acabado. Cuando se combina con estos otros materiales, la composición resultante se denomina típicamente catalizador de silicoaluminofosfato, comprendiendo el catalizador el tamiz molecular de SAPO. Esta invención también se refiere a catalizadores que comprenden los tamices moleculares de esta invención.

Los materiales que se pueden combinar con el tamiz molecular pueden ser diversos materiales inertes o catalíticamente activos, o diversos materiales aglutinantes. Estos materiales incluyen composiciones tales como caolín y otras arcillas, diversas formas de metales de tierras raras, otros componentes catalíticos distintos a las zeolitas, componentes catalíticos de zeolitas, alúmina o sol de alúmina, titanía, zirconia, cuarzo, sílice o sol de sílice, y mezclas de los mismos. Estos componentes son también eficaces en reducir el coste global del catalizador, actuando como un reforzante térmico para ayudar a proteger al catalizador contra el calor durante la regeneración, densificar el catalizador e incrementar la resistencia del catalizador. Cuando se mezcla con materiales de tamiz molecular distintos al silicoaluminofosfato, la cantidad de tamiz molecular que está contenido en el producto catalítico final oscila de 10 a 90 por ciento en peso del catalizador total, preferiblemente de 20 a 70 por ciento en peso del catalizador total.

Los tamices moleculares sintetizados de acuerdo con el presente método se pueden usar para gases secos y líquidos; para la separación molecular selectiva basada en el tamaño y las propiedades polares; como intercambiadores de iones; como catalizadores en el craqueo, hidro craqueo, desproporciónación, alquilación, isomerización, oxidación; como vehículos químicos; en cromatografía de gases; y en la industria del petróleo para retirar parafinas normales de productos destilados.

Los silicoaluminofosfatos de la presente invención son particularmente adecuados para la conversión catalítica de compuestos oxigenados a hidrocarburos. Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método para preparar un producto olefínico a partir de una materia prima oxigenada en el que dicha materia prima oxigenada se pone en contacto con el catalizador de esta invención que comprende el tamiz molecular de esta invención bajo condiciones eficaces para convertir la materia prima oxigenada en productos olefínicos. Cuando se comparan con otros silicoaluminofosfatos bajo las mismas condiciones de operación, los silicoaluminofosfatos de la presente invención exhiben una selectividad más alta a olefinas ligeras, y producen menos subproductos.

En este procedimiento, una materia prima que contiene un compuesto oxigenado se pone en contacto con un catalizador que comprende el tamiz molecular en una zona de reacción de un reactor, en condiciones eficaces para producir olefinas ligeras, particularmente etileno y propileno. Típicamente, la materia prima oxigenada se pone en contacto con el catalizador que contiene el tamiz molecular cuando el compuesto oxigenado está en fase de vapor. De forma alternativa, el procedimiento se puede llevar a cabo en una fase líquida o en una fase mixta vapor/líquido. Cuando el procedimiento se lleva a cabo en una fase líquida o en una fase mixta vapor/líquido, puede dar lugar a diferentes transformaciones y selectividades de productos de alimentación dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción.

En este procedimiento de conversión del compuesto oxigenado, las olefinas se pueden producir, de manera general, en un amplio intervalo de temperaturas. Un intervalo de temperaturas de operación eficaz puede ser de aproximadamente 200°C a 700°C. En el extremo inferior del intervalo de temperaturas, la formación de los productos olefínicos deseados puede llegar a ser notablemente lenta. En el extremo superior del intervalo de temperaturas, el procedimiento puede no formar una cantidad óptima de producto. Se prefiere una temperatura de operación de al menos 300°C, y de hasta 525°C.

En una realización preferida, es muy deseable operar a una temperatura de al menos 300°C y una Sensibilidad al Metano Normalizada con Temperatura Corregida (TCNMS) menor que aproximadamente 0,016, preferiblemente menor que aproximadamente 0,012, más preferiblemente menor que aproximadamente 0,01. Se prefiere particularmente que las condiciones de reacción para preparar una olefina a partir de un compuesto oxigenado comprendan una WHSV (velocidad espacial horaria ponderal) de al menos aproximadamente 20 h⁻¹ para producir olefinas y una TCNMS menor que aproximadamente 0,016.

Tal como se emplea en la presente memoria, la TCNMS se define como la Selectividad al Metano Normalizada (NMS) cuando la temperatura es inferior a 400°C. La NMS se define como el rendimiento del producto metano dividido por el rendimiento del producto de etileno, en donde cada rendimiento se mide en una base de % en peso o

ES 2 295 327 T3

se transforma a ésta. Cuando la temperatura es de 400°C o más, la TCNMS se define por la siguiente ecuación, en la que T es la temperatura promedio dentro del reactor en °C:

$$\text{TCNMS} = \frac{\text{NMS}}{1 + ((T - 400)/400) \times 14.84}$$

La presión también puede variar a lo largo de un amplio intervalo, incluyendo presiones autógenas. Las presiones preferidas están en el intervalo de aproximadamente 5 kPa a aproximadamente 5 MPa, siendo el intervalo más preferido de aproximadamente 50 kPa a aproximadamente 0,5 MPa. Las presiones precedentes son exclusivas de cualquier diluyente al que se le ha retirado el oxígeno, y por tanto, se refieren a la presión parcial de los compuestos oxigenados y/o mezclas de los mismos con la materia prima.

El procedimiento se puede llevar a cabo en un sistema de lecho dinámico o en cualquier sistema que use diversos lechos de transporte, aunque se podría usar un sistema de lecho fijo. Es particularmente deseable operar el procedimiento de reacción a altas velocidades espaciales.

El procedimiento se puede llevar a cabo de un modo discontinuo, semicontinuo o continuo. El procedimiento se puede realizar en una única zona de reacción o en varias zonas de reacción dispuestas en serie o en paralelo.

La conversión de compuestos oxigenados para producir olefinas se lleva a cabo preferiblemente en un reactor catalítico continuo a gran escala. Este tipo de reactor incluye reactores de lecho fluido y reactores ascendentes concurrentes, como se describe en "Free Fall Reactor", *Fluidization Engineering*, D. Kunii y O. Levenspiel, Robert E. Krieger Publishing Co., Nueva York, 1977. Adicionalmente, se pueden usar reactores de caída libre a contracorriente en el procedimiento de conversión. Véase, por ejemplo, el documento US-A-4.068.136 y "Riser Reactor", *Fluidization and Fluid-Particle Systems*, páginas 48-59, F.A. Zenz y D. F. Othmo, Reinhold Publishing Corp., Nueva York, 1960.

Se puede usar cualquier sistema reactor de escala comercial estándar, por ejemplo sistemas de lecho fijo o de lecho móvil. Los sistemas reactores de escala comercial pueden operar a una velocidad espacial horaria ponderal (WHSV) de 1 h⁻¹ a 1000 h⁻¹. En el caso de reactores de escala comercial, la WHSV se define como el peso de hidrocarburo en la materia prima por hora por peso del contenido de tamiz molecular de silicoaluminofosfato del catalizador. El contenido de hidrocarburo es el contenido de compuesto oxigenado y el contenido de cualquier hidrocarburo que pueda estar presente con el compuesto oxigenado. El contenido de tamiz molecular de silicoaluminofosfato significa sólo la parte de tamiz molecular de silicoaluminofosfato que está contenida dentro del catalizador. Esto excluye los componentes tales como ligantes, diluyentes, inertes, componentes de tierras raras, etc.

Pueden estar presentes uno o más diluyentes en la materia prima, por ejemplo, en una cantidad de 1 a 95 por ciento en moles, basado en el número total de moles de todos los componentes de alimentación y diluyentes alimentados a la zona de reacción. Los diluyentes típicos incluyen, pero no se limitan necesariamente a, helio, argón, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, agua, parafinas, alcanos (especialmente metano, etano y propano), alquilenos, compuestos aromáticos y mezclas de los mismos. Los diluyentes preferidos son el agua y el nitrógeno. El agua se puede inyectar tanto en forma líquida como de vapor.

El nivel de conversión de los compuestos oxigenados es mantenido para reducir el nivel de subproductos no deseados. La conversión se mantiene también lo suficientemente alta para evitar la necesidad de niveles comercialmente indeseables de recirculación de alimentaciones sin reaccionar. Se observa una reducción de los subproductos no deseados cuando la conversión pasa del 100% en moles al 98% en moles o menos. Se prefiere la recirculación de hasta tanto como aproximadamente 50% en moles de la alimentación. Por lo tanto, los niveles de conversión que logran ambos objetivos son de aproximadamente 50% en moles a aproximadamente 98% en moles y, de manera deseable, de aproximadamente 85% en moles a aproximadamente 98% en moles. Sin embargo, también es aceptable alcanzar una conversión entre el 98% en moles y el 100% en moles con el fin de simplificar el proceso de recirculación. La conversión del compuesto oxigenado se mantiene usando varios métodos familiares a las personas de experiencia habitual en la técnica. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan necesariamente a, ajustar uno o más de los siguientes: la temperatura de reacción; la presión; el caudal (es decir, la WHSV); el nivel y grado de regeneración del catalizador; la cantidad de recirculación del catalizador; la configuración específica del reactor; la composición de la alimentación; y otros parámetros que afectan a la conversión.

Si se usa la regeneración, el catalizador de tamiz molecular se puede introducir de manera continua como un lecho móvil a una zona de regeneración donde va a ser regenerado, tal como, por ejemplo, retirando los materiales carbonosos o por oxidación en una atmósfera que contiene oxígeno. En una realización preferida, el catalizador se somete a una etapa de regeneración quemando los depósitos carbonosos acumulados durante las reacciones de conversión.

La materia prima oxigenada comprende al menos un compuesto orgánico que contiene al menos un átomo de oxígeno, tal como alcoholes alifáticos, éteres, compuestos carbonílicos (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, carbonatos, ésteres y similares). Cuando el compuesto oxigenado es un alcohol, el alcohol puede incluir un resto alifático que tenga de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Los alcoholes representativos incluyen, pero no se limitan necesariamente a, alcoholes alifáticos inferiores de cadena lineal o de cadena ramificada, y sus homólogos insaturados. Los ejemplos de compuestos oxigenados adecuados incluyen, pero no se limitan a:

metanol; etanol; n-propanol; isopropanol; alcoholes $C_4 - C_{20}$; éter metilético, éter dimético; éter dietético; éter diisopropílico; formaldehído; carbonato de dimetilo; dimetilcetona; ácido acético; y mezclas de ellos. Los compuestos oxigenados preferidos son el metanol, el éter dimético, o una mezcla de ellos. El compuesto oxigenado más preferido es el metanol.

El procedimiento para preparar un producto olefínico a partir de una materia prima oxigenada poniendo en contacto la materia prima oxigenada con un catalizador que comprende un silicoaluminofosfato de la presente invención tiene unos buenos rendimientos catalíticos, lo que se refleja por una selectividad al etileno y propileno igual a o mayor que 75,0%, y/o una relación etileno a propileno igual a o mayor que 0,75 y/o una selectividad al propano igual a o menor que 1,0%.

El método de preparación de los productos olefínicos a partir de una materia prima oxigenada puede incluir la etapa adicional de preparar la materia prima oxigenada a partir de hidrocarburos tales como aceite, carbón, arena de alquitrán, esquisto, biomasa y gas natural. Los métodos para preparar materias primas oxigenadas se conocen en la técnica. Estos métodos incluyen la fermentación a alcohol o éter, fabricando gas de síntesis, transformando después el gas de síntesis en alcohol o éter. El gas de síntesis se puede producir por procedimientos conocidos tales como reformado por vapor, reformado autotérmico y oxidación parcial.

Un experto en la técnica apreciará también que los productos olefínicos preparados por la reacción de conversión del compuesto oxigenado a olefina usando el tamiz molecular de la presente invención pueden ser polimerizados para formar poliolefinas, particularmente polietilenos y polipropilenos. Los procedimientos para obtener poliolefinas a partir de olefinas son conocidos en la técnica. Se prefieren los procedimientos catalíticos. Particularmente preferidos son los sistemas catalíticos ácidos, los metalocenos y los catalizadores de Ziegler/Natta. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. números 3.258.455; 3.305.538; 3.364.190; 5.892.079; 4.659.685; 4.076.698; 3.645.992; 4.302.565; y 4.243.691. En general, estos métodos implican poner en contacto el producto olefínico con un catalizador formador de poliolefinas a una presión y temperatura eficaces para formar el producto poliolefínico.

Un catalizador formador de poliolefinas preferido es un catalizador de metaloceno como el descrito en la patente de EE.UU. N° 5.324.800. El intervalo preferido de temperaturas de operación se encuentra entre 50°C y 240°C, y la reacción puede ser llevada a cabo a baja, media o alta presión, estando en cualquier punto dentro del intervalo entre 1 bar y 200 bar (0,1 MPa y 20 MPa). Para procedimientos llevados a cabo en disolución, se puede usar un diluyente inerte, y el intervalo preferido de presiones de operación se encuentra entre 10 bar y 150 bar (1 MPa y 15 MPa), con un intervalo de temperaturas preferido entre 120°C y 230°C. Para procedimientos en fase gaseosa, es preferible que la temperatura se encuentre generalmente en un intervalo entre 60°C y 160°C, y que la presión de operación esté entre 5 bar y 50 bar (0,5 MPa y 5 MPa).

Además de poliolefinas, se pueden formar diversos otros derivados olefínicos a partir de las olefinas recuperadas a partir de esta invención. Estos incluyen, pero no se limitan a, aldehídos, alcoholes, ácido acético, alfa-olefinas lineales, acetato de vinilo, dicloruro de etileno y cloruro de vinilo, etilbenceno, óxido de etileno, cumeno, alcohol isopropílico, acroleína, cloruro de alilo, óxido de propileno, ácido acrílico, gomas de etileno-propileno, y acrilonitrilo, y trímeros y dímeros de etileno, propileno o butilenos. Los métodos de fabricación de estos derivados son bien conocidos en la técnica, y por tanto no serán discutidos en la presente memoria.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran realizaciones específicas dentro del alcance global de la invención reivindicada.

En estos ejemplos, los patrones de difracción DRX se registraron en un Difractómetro de rayos X SCINTAG X2 X-Ray Powder (Scintag Inc., EE.UU.), usando la radiación $K\alpha$ del cobre. Las muestras de tamices moleculares fueron calcinadas después de su preparación y se mantuvieron exentas de humedad según el siguiente procedimiento:

Se calentaron aproximadamente 2 gramos de tamiz molecular desde la temperatura ambiente hasta 200°C bajo una corriente de nitrógeno a una velocidad de 2°C por minuto. La temperatura se mantuvo a 200°C durante 30 minutos. Después se calentó la muestra desde 200°C hasta 650°C en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 2°C por minuto. Se mantuvo la muestra a 650°C en atmósfera de nitrógeno durante 5 horas. Después se sustituyó el nitrógeno por aire y la muestra se mantuvo a 650°C en atmósfera de aire durante 3 horas. Después la muestra se enfrió hasta 200°C y se mantuvo a 200°C para impedir la hidratación. Después, la muestra caliente se transfirió a la copa de muestras DRX y se cubrió con papel Mylar para impedir la hidratación. Los patrones de difracción DRX se registraron en el intervalo 2θ de 12 a 24 grados.

Se usó un análisis por DIFFaX para determinar la relación AEI/CHA de los tamices moleculares. Se generaron patrones de difracción DRX en polvo para relaciones variables de AEI/CHA usando el programa DIFFaX disponible en la International Zeolite Association (véase también M.M.J. Tracey *et al.*, Proceedings of the Royal Chemical Society, Londres, A (1991), Vol. 433, págs. 499-520 "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites" by M.M.J. Treacy y J.B. Higgins, 2001, Fourth Edition, publicado en nombre de la Structure Commission de la International Zeolite Association). La Tabla 2 da el archivo de entrada de DIFFaX usado para simular los patrones de difracción DRX. Para los fines de este análisis, los cálculos se basaron en una distribución aleatoria de las capas. Tales cálculos se usan sólo para fines estadísticos, y no significan que la naturaleza real del material sea necesariamente

ES 2 295 327 T3

aleatoria. Los patrones de difracción de simulación se compararon después con los patrones de difracción DRX en polvo experimentales.

TABLA 2

5	Archivo de entrada usado para simular patrones de difracción DRX con DIFFaX						
	{Archivo de datos para intercrecimientos AEI-CHA aleatorios - Partiendo de una celda unitaria AEI}						
10	{Este fichero es para una probabilidad del 75% de una transición que genera jaulas de tipo CHA}						
	{ y una probabilidad de 25% de una transición que genera jaulas de tipo AEI}						
15	INSTRUMENTAL				{Encabezado para sección instrumental}		
	RAYOS X				{Difracción de rayos X simulada}		
	1,5418				{longitud de onda de rayos X}		
20	PSEUDO-VOIGT 0.1 -0.036 0.009 0.6				{Ensanchamiento Instrumental (mucho más lento)}		
	ESTRUCTURAL				{Encabezado para sección estructural}		
25	13.711 12.731 18.57 90.				{coordenadas de la celda unitaria a, b, c, y gamma}		
	DESCONOCIDO				{P1 - todas las coordenadas dadas}		
	2				{Capa 1 y Capa 2}		
30	infinito				{Las capas son muy anchas en el plano a-b}		
	CAPA 1						
	NINGUNO						
35	AI	11	0,885410	0,951850	0,168520	1,5	1,0
	AI	12	0,385410	0,451850	0,168520	1,5	1,0
	AI	13	0,114590	0,048150	-,168520	1,5	1,0
40	AI	14	0,614590	0,548150	-,168520	1,5	1,0
	AI	21	0,881620	0,230480	-,059470	1,5	1,0
	AI	22	0,381620	0,730480	-,059470	1,5	1,0
	AI	23	0,118380	0,769520	0,059470	1,5	1,0
45	AI	24	0,618380	0,269520	0,059470	1,5	1,0
	AI	31	0,220800	0,094820	0,051200	1,5	1,0
	AI	32	0,720800	0,594820	0,051200	1,5	1,0
50	AI	33	0,779200	0,905180	-,051200	1,5	1,0
	AI	34	0,279200	0,405180	-,051200	1,5	1,0
	P	41	0,779200	0,101060	0,055650	1,5	1,0
	P	42	0,279200	0,601060	0,055650	1,5	1,0
55	P	43	0,220800	0,898940	-,055650	1,5	1,0
	P	44	0,720800	0,398940	-,055650	1,5	1,0
	P	51	0,113750	0,236960	-,062850	1,5	1,0
60	P	52	0,613750	0,736960	-,062850	1,5	1,0
	P	53	0,886250	0,763040	0,062850	1,5	1,0
	P	54	0,386250	0,263040	0,062850	1,5	1,0
65	P	61	0,119660	0,962530	0,166920	1,5	1,0
	P	62	0,619660	0,462530	0,166920	1,5	1,0
	P	63	0,880340	0,037470	-,166920	1,5	1,0

ES 2 295 327 T3

	P	64	0,380340	0,537470	-,166920	1,5 1,0
	O	71	0,168130	0,057460	0,132520	3,0 1,0
5	O	72	0,668130	0,557460	0,132520	3,0 1,0
	O	73	0,831870	0,942540	-,132520	3,0 1,0
	O	74	0,331870	0,442540	-,132520	3,0 1,0
10	O	81	0,141650	0,178130	0,005340	3,0 1,0
	O	82	0,641650	0,678130	0,005340	3,0 1,0
	O	83	0,858350	0,821870	-,005340	3,0 1,0
	O	84	0,358350	0,321870	-,005340	3,0 1,0
15	O	91	0,005220	0,261180	-,061110	3,0 1,0
	O	92	0,505220	0,761180	-,061110	3,0 1,0
	O	93	0,994780	0,738820	0,061110	3,0 1,0
20	O	94	0,494780	0,238820	0,061110	3,0 1,0
	O	101	0,850040	0,181060	0,024720	3,0 1,0
	O	102	0,350040	0,681060	0,024720	3,0 1,0
25	O	103	0,149960	0,818940	-,024720	3,0 1,0
	O	104	0,649960	0,318940	-,024720	3,0 1,0
	O	111	0,824370	0,050450	0,121850	3,0 1,0
	O	112	0,324370	0,550450	0,121850	3,0 1,0
30	O	113	0,175630	0,949550	-,121850	3,0 1,0
	O	114	0,675630	0,449550	-,121850	3,0 1,0
	O	121	0,009850	0,978500	0,168460	3,0 1,0
35	O	122	0,509850	0,478500	0,168460	3,0 1,0
	O	123	0,990150	0,021500	-,168460	3,0 1,0
	O	124	0,490150	0,521500	-,168460	3,0 1,0
40	O	131	0,144120	0,863920	0,124490	3,0 1,0
	O	132	0,644120	0,363920	0,124490	3,0 1,0
	O	133	0,855880	0,136080	-,124490	3,0 1,0
	O	134	0,355880	0,636080	-,124490	3,0 1,0
45	O	141	0,329790	0,160550	0,067710	3,0 1,0
	O	142	0,829790	0,660550	0,067710	3,0 1,0
	O	143	0,670210	0,839450	-,067710	3,0 1,0
50	O	144	0,170210	0,339450	-,067710	3,0 1,0
	O	161	0,814580	0,343580	-,077240	3,0 1,0
	O	162	0,314580	0,843580	-,077240	3,0 1,0
	O	163	0,185420	0,656420	0,077240	3,0 1,0
55	O	164	0,685420	0,156420	0,077240	3,0 1,0
	O	171	0,136560	0,169180	-,128110	3,0 1,0
	O	172	0,636560	0,669180	-,128110	3,0 1,0
60	O	173	0,863440	0,830820	0,128110	3,0 1,0
	O	174	0,363440	0,330820	0,128110	3,0 1,0
	O	181	0,243600	0,983110	-,000100	3,0 1,0
65	O	182	0,743600	0,483110	-,000100	3,0 1,0
	O	183	0,756400	0,016890	0,000100	3,0 1,0

ES 2 295 327 T3

5	O	184	0,256400	0,516890	0,000100	3,0	1,0
	O	151	0,842490	0,949350	0,256680	3,0	1,0
	O	152	0,342490	0,449350	0,256680	3,0	1,0
	O	155	0,157510	0,949350	0,243320	3,0	1,0
	O	156	0,657510	0,449350	0,243320	3,0	1,0
10	CAPA 2						
	NINGUNO						
15	AI	15	0,114590	0,951850	-,168520	1,5	1,0
	AI	16	0,614590	0,451850	-,168520	1,5	1,0
	AI	15	0,885410	0,048150	0,168520	1,5	1,0
20	AI	18	0,385410	0,548150	0,168520	1,5	1,0
	AI	25	0,118380	0,230480	0,059470	1,5	1,0
	AI	26	0,618380	0,730480	0,059470	1,5	1,0
	AI	27	0,881620	0,769520	-,059470	1,5	1,0
25	AI	28	0,381620	0,269520	-,059470	1,5	1,0
	AI	35	0,779200	0,094820	-,051200	1,5	1,0
	AI	36	0,279200	0,594820	-,051200	1,5	1,0
	AI	37	0,220800	0,905180	0,051200	1,5	1,0
30	AI	38	0,720800	0,405180	0,051200	1,5	1,0
	P	45	0,220800	0,101060	-,055650	1,5	1,0
	P	46	0,720800	0,601060	-,055650	1,5	1,0
35	P	47	0,779200	0,898940	0,055650	1,5	1,0
	P	48	0,279200	0,398940	0,055650	1,5	1,0
	P	55	0,886250	0,236960	0,062850	1,5	1,0
40	P	56	0,386250	0,736960	0,062850	1,5	1,0
	P	57	0,113750	0,763040	-,062850	1,5	1,0
	P	58	0,613750	0,263040	-,062850	1,5	1,0
45	P	65	0,880340	0,962530	-,166920	1,5	1,0
	P	66	0,380340	0,462530	-,166920	1,5	1,0
	P	67	0,119660	0,037470	0,166920	1,5	1,0
	P	68	0,619660	0,537470	0,166920	1,5	1,0
50	O	75	0,831870	0,057460	-,132520	3,0	1,0
	O	76	0,331870	0,557460	-,132520	3,0	1,0
	O	77	0,168130	0,942540	0,132520	3,0	1,0
	O	78	0,668130	0,442540	0,132520	3,0	1,0
55	O	85	0,858350	0,178130	-,005340	3,0	1,0
	O	86	0,358350	0,678130	-,005340	3,0	1,0
	O	87	0,141650	0,821870	0,005340	3,0	1,0
60	O	88	0,641650	0,321870	0,005340	3,0	1,0
	O	95	0,994780	0,261180	0,061110	3,0	1,0
	O	96	0,494780	0,761180	0,061110	3,0	1,0
65	O	97	0,005220	0,738820	-,061110	3,0	1,0
	O	98	0,505220	0,238820	-,061110	3,0	1,0

ES 2 295 327 T3

	O	105	0,149960	0,181060	-,024720	3,0	1,0
	O	106	0,649960	0,681060	-,024720	3,0	1,0
5	O	107	0,850040	0,818940	0,024720	3,0	1,0
	O	108	0,350040	0,318940	0,024720	3,0	1,0
	O	115	0,175630	0,050450	-,121850	3,0	1,0
10	O	116	0,675630	0,550450	-,121850	3,0	1,0
	O	117	0,824370	0,949550	0,121850	3,0	1,0
	O	118	0,324370	0,449550	0,121850	3,0	1,0
	O	125	0,990150	0,978500	-,168460	3,0	1,0
15	O	126	0,490150	0,478500	-,168460	3,0	1,0
	O	127	0,009850	0,021500	0,168460	3,0	1,0
	O	128	0,509850	0,521500	0,168460	3,0	1,0
20	O	135	0,855880	0,863920	-,124490	3,0	1,0
	O	136	0,355880	0,363920	-,124490	3,0	1,0
	O	37	0,144120	0,136080	0,124490	3,0	1,0
	O	138	0,644120	0,636080	0,124490	3,0	1,0
25	O	145	0,670210	0,160550	-,067710	3,0	1,0
	O	146	0,170210	0,660550	-,067710	3,0	1,0
	O	147	0,329790	0,839450	0,067710	3,0	1,0
30	O	148	0,829790	0,339450	0,067710	3,0	1,0
	O	165	0,185420	0,343580	0,077240	3,0	1,0
	O	166	0,685420	0,843580	0,077240	3,0	1,0
35	O	167	0,814580	0,656420	-,077240	3,0	1,0
	O	168	0,314580	0,156420	-,077240	3,0	1,0
	O	175	0,863440	0,169180	0,128110	3,0	1,0
	O	176	0,363440	0,669180	0,128110	3,0	1,0
40	O	177	0,136560	0,830820	-,128110	3,0	1,0
	O	178	0,636560	0,330820	-,128110	3,0	1,0
	O	185	0,756400	0,983110	0,000100	3,0	1,0
45	O	186	0,256400	0,483110	0,000100	3,0	1,0
	O	187	0,243600	0,016890	-,000100	3,0	1,0
	O	188	0,743600	0,516890	-,000100	3,0	1,0
50	O	1511	0,157510	0,050650	0,243320	3,0	1,0
	O	1512	0,657510	0,550650	0,243320	3,0	1,0
	O	1515	0,842490	0,050650	0,256680	3,0	1,0
	O	1516	0,342490	0,550650	0,256680	3,0	1,0

55

APILAMIENTO

(Encabezado para descripción de apilamiento)

recursivo

{Conjunto estadístico}

60

infinito

{Número infinito de capas}

TRANSICIONES

(Encabezado para datos de transición de apilamiento)

65

{Transiciones desde la capa 1}

ES 2 295 327 T3

0,75	0,0	-0,084	0,5	{capa 1 a capa 1: jaulas de tipo CHA}
0,25	0,0	0,0	0,5	{capa 1 a capa 2: jaulas de tipo AEI}

{Transiciones desde la capa 2}

0,25	0,0	0,0	0,5	{capa 2 a capa 1: jaulas de tipo AEI}
0,75	0,0	0,0857	0,5	{capa 2 a capa 2: jaulas de tipo CHA}

Ejemplo 1

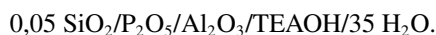
Se preparó una disolución de 33,55 g de ácido fosfórico (85% en agua), 32,13 g de agua desmineralizada, y 61,4 g de una disolución de TEOH (35% en agua) en un vaso de precipitados de vidrio. A esta disolución se le añadieron 3,32 g de Ludox AS 40 (40% de sílice). Se añadieron 19,85 g de alúmina (Condea Pural SB) y se obtuvo una suspensión con la siguiente composición expresada como relaciones molares:



Esta suspensión se mezcló hasta que fue homogénea y se transfirió a un autoclave de acero inoxidable de 150 ml. Este autoclave estaba montado sobre un eje rotatorio dentro de una estufa. El eje fue rotado a 60 rpm y la estufa se calentó en 8 horas hasta 175°C. El autoclave fue mantenido a esta temperatura durante 48 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se tomó una muestra y se lavó y secó. Se obtuvo un patrón de difracción de rayos X. Según el análisis por DIFFaX, la relación AEI/CHA fue 15/85 (AEI/CHA = 0,18). La relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) fue 0,15. La muestra se identifica de aquí en adelante como Muestra A.

Ejemplo 2

Se diluyeron 67,51 g de ácido fosfórico (85% en agua, disponible en Aldrich) con 67,29 g de agua desmineralizada. A esta disolución se le añadieron 123,33 g de una disolución de hidróxido de tetraetilamonio (35% en agua, disponible en Eastern). Después se añadieron a esta disolución 2,23 g de Ludox AS 40 (40% de sílice, de Dupont). Finalmente se añadieron 39,84 g de alúmina (Condea Pural SB) y se obtuvo una suspensión. La composición de la mezcla se puede expresar con las siguientes relaciones molares:



Esta suspensión se mezcló hasta que fue homogénea y se transfirió a un autoclave de acero inoxidable de 150 ml. Este autoclave estaba montado sobre un eje rotatorio dentro de una estufa. El eje fue rotado a 60 rpm y la estufa se calentó en 8 horas hasta 175°C. El autoclave fue mantenido a esta temperatura durante 48 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se tomó una muestra y se lavó y secó y se tomó un patrón de difracción de rayos X. Según el análisis por DIFFaX, la relación AEI/CHA fue 25/75 (AEI/CHA = 0,33). La relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) fue 0,06. La muestra se identifica de aquí en adelante como Muestra B.

Se preparó otra muestra usando el mismo procedimiento, excepto que el autoclave fue rotado a 30 rpm en lugar de 60 rpm. La mezcla o volteo fue por tanto más moderada que para la preparación de la Muestra B, que fue mezclada más vigorosamente. Según el análisis por DIFFaX, la relación AEI/CHA fue 90/10 (AEI/CHA = 9,0). La muestra se identifica de aquí en adelante como Comparativo 1.

Las Figuras 3 y 5 muestran el patrón de difracción de rayos X de la Muestra B. Para fines de comparación, también muestran el patrón de difracción de rayos X de MTO-RUW-356, descrito en el ejemplo 1 y la Figura 1 de la solicitud de patente internacional WO 98/15496, y de MTO-RUW-335T, descrito en el ejemplo 3 y la Figura 1 de la solicitud de patente internacional WO 98/15496. Los patrones de difracción de MTO-RUW-356 y MTO-RUW-335T se digitalizaron y renormalizaron. El análisis por DIFFaX de MTO-RUW-356 y MTO-RUW-335T da unas relaciones AEI/CHA de 2,3 y 4,0, respectivamente.

Ejemplo 3

Una disolución de 191,23 g de ácido fosfórico (85% en agua, de Aldrich) y 214,25 de agua desmineralizada se mezcló en un cuenco de mezcla. A esta disolución se le añadieron con una bureta 348,71 g de una disolución de hidróxido de tetraetilamonio (35% en agua, Sachem). Después de que la mezcla fue homogénea, se le añadieron 6,04 g de Ludox AS 40 (40% de sílice, de Dupont). Después, se añadieron 122,33 g de alúmina (Condea Pural SB) y se agitó la mezcla durante 15 minutos. Después se añadieron 163,46 g de una disolución de hidróxido de tetraetilamonio (35% en agua) y 10,13 g de agua desmineralizada. Se obtuvo una suspensión con la siguiente composición expresada como relaciones molares:

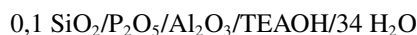


ES 2 295 327 T3

Esta suspensión se mezcló hasta que fue homogénea y se transfirió a un autoclave PARR de acero inoxidable de 1 l, y se agitó la mezcla a 600 rpm durante todo el tratamiento hidrotérmico. El autoclave se calentó en 5 horas hasta 175°C. El autoclave fue mantenido a esta temperatura durante 72 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, la suspensión se lavó y secó y se tomó un patrón de difracción de rayos X. Según el análisis por DIFFaX, la relación AEI/CHA fue 30/70 (AEI/CHA = 0,43). La relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) fue 0,09. La muestra se identifica de aquí en adelante como Muestra C.

Ejemplo 4

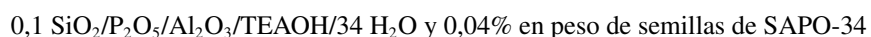
Una disolución de 437,92 g de ácido fosfórico (85% en agua) y 350,56 g de agua desmineralizada se mezcló en un cuenco de mezcla. A esta disolución se le añadieron 28,49 g de Ludox AS 40 (40% de sílice) y se obtuvo una disolución turbia. Después se le añadieron 799,09 g de una disolución de hidróxido de tetraetilamonio (35% en agua) con una bureta y cuando se añadió todo el TEOAH se obtuvo una disolución transparente. A esta disolución se le añadieron cuidadosamente 258,29 g de alúmina (Condea Pural SB) y también 42,45 g de agua desmineralizada. Se obtuvo una suspensión con la siguiente composición expresada como relaciones molares:



Esta suspensión se mezcló hasta que fue homogénea y se transfirió a un autoclave de acero inoxidable PARR de 2 l (T316SS) con una camisa soldada a la pared exterior. El reactor se calienta haciendo fluir aceite caliente desde un baño de calentamiento externo a través de la doble pared. El agitador de acero inoxidable consiste en una combinación de un agitador de ancla PARR estándar y un impulsor de tipo turbina estándar. La mezcla se agitó a 170 rpm durante la cristalización. El autoclave se calentó en 8 horas hasta 175°C. El autoclave fue mantenido a esta temperatura durante 36 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, la suspensión se lavó y secó y se tomó un patrón de difracción de rayos X. Según el análisis por DIFFaX, la relación AEI/CHA fue 30/70 (AEI/CHA = 0,43). La relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) fue 0,14. La muestra se identifica de aquí en adelante como Muestra D.

Ejemplo 5

Una disolución de 434,19 g de ácido fosfórico (85% en agua) y 347,58 g de agua desmineralizada se mezcló en un cuenco de mezcla. A esta disolución se le añadieron 28,25 g de Ludox AS 40 (40% de sílice) y se obtuvo una disolución turbia. Después se añadieron 792,24 g de una disolución de hidróxido de tetraetilamonio (35% en agua) con una bureta y cuando se añadió todo el TEOAH se obtuvo una disolución transparente. A esta disolución se le añadieron cuidadosamente 256,08 g de alúmina (Condea Pural SB), seguido de la adición de una suspensión de 0,761 g de SAPO-34 en polvo en 10 g de agua desmineralizada (la suspensión usada como semilla había sido puesta en un baño ultrasónico durante 10 minutos). También se añadieron 42,07 g de agua desmineralizada a la mezcla. Se obtuvo una suspensión con la siguiente composición expresada como relaciones molares:



Esta suspensión se mezcló hasta que fue homogénea y se transfirió a un autoclave PARR de acero inoxidable de 2 l, y se agitó la mezcla a 170 rpm durante la cristalización. El autoclave se calentó en 8 horas hasta 175°C. El autoclave fue mantenido a esta temperatura durante 36 horas. Después de enfriar el autoclave hasta la temperatura ambiente, el material cristalino se retiró del autoclave, se lavó y secó a 120°C y se tomó un patrón de difracción de rayos X. Según el análisis por DIFFaX, la relación AEI/CHA fue 30/70 (AEI/CHA = 0,43). La relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) fue 0,12. La muestra se identifica de aquí en adelante como Muestra E.

Ejemplo 6

Una disolución de 184,36 g de ácido fosfórico (85% en agua) y 176,29 g de agua desmineralizada se mezcló en un cuenco de mezcla. A esta disolución se le añadieron 13,33 g de Ludox AS 40 (40% de sílice) y se obtuvo una disolución turbia. Después se añadieron 373,79 g de una disolución de hidróxido de tetraetilamonio (35% en agua) con una bureta y cuando se añadió todo el TEOAH se obtuvo una disolución transparente. A esta disolución se le añadieron cuidadosamente 120,82 g de alúmina (Condea Pural SB) y también 31,42 g de agua desmineralizada. Se obtuvo una suspensión con la siguiente composición expresada como relaciones molares:

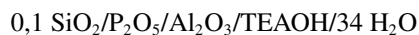


Esta suspensión se mezcló hasta que fue homogénea y se transfirió a un autoclave PARR de acero inoxidable de 1 l, y se agitó la mezcla a 170 rpm durante la cristalización. El autoclave se calentó en 8 horas hasta 175°C. El autoclave fue mantenido a esta temperatura durante 48 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, la suspensión se lavó y se secó. Se obtuvieron los datos de difracción de rayos X. Según el análisis por DIFFaX, la relación AEI/CHA fue 20/80 (AEI/CHA = 0,25). La relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) fue 0,16. La muestra se identifica de aquí en adelante como Muestra F.

ES 2 295 327 T3

Ejemplo 7

Una disolución de 411,23 g de ácido fosfórico (85% en agua) y 329,18 g de agua desmineralizada se mezcló en un cuenco de mezcla. A esta disolución se le añadieron 26,75 g de Ludox AS 40 (40% de sílice) y se obtuvo una disolución turbia. Después se añadieron 750,35 g de una disolución de hidróxido de tetraetilamonio (35% en agua) con una bureta y cuando se añadió todo el TEAOH se obtuvo una disolución transparente. A esta disolución se le añadieron cuidadosamente 242,59 g de alúmina (Condea Pural SB) y también 39,86 g de agua desmineralizada. Se obtuvo una suspensión con la siguiente composición expresada como relaciones molares:

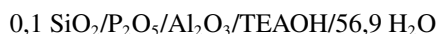


Esta suspensión se mezcló hasta que fue homogénea y se transfirió a un autoclave PARR de acero inoxidable de 2 l, y se agitó la mezcla a 170 rpm durante la cristalización. El autoclave se calentó en 12 horas hasta 170°C. El autoclave fue mantenido a esta temperatura durante 24 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se tomó una muestra, se lavó y secó y se tomó un patrón de difracción de rayos X. Según el análisis por DIFFaX, la relación AEI/CHA fue 40/60 (AEI/CHA = 0,67). La relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) fue 0,13. La muestra se identifica de aquí en adelante como Muestra G.

Ejemplo 8 - Comparativo 2

Este ejemplo se presenta a modo de comparación para ilustrar los rendimientos catalíticos de una fase intercrecida de tamices moleculares AEI y CHA donde la relación AEI/CHA está fuera del alcance de la presente invención.

Se pusieron 90,74 g de isopropóxido de aluminio en un cuenco de mezcla y se añadieron 135,29 g de agua desmineralizada. Esta mezcla se dejó estática durante 10 minutos, después de lo cual se mezcló y se obtuvo un gel. A este gel, se le añadieron 50,19 g de ácido fosfórico (85% en agua) gota a gota con una bureta, seguido de la adición de 3,26 g de Ludox AS 40 (40% de sílice). Después se añadieron con una bureta 91,54 g de una disolución de hidróxido de tetraetilamonio (35% en agua) y también 5,23 g de agua desmineralizada. Se obtuvo una suspensión con la siguiente composición expresada como relaciones molares:



Esta suspensión se mezcló hasta que fue homogénea y se transfirió a un autoclave de acero de 300 ml. El autoclave se calentó en 6 horas hasta 150°C. El autoclave fue mantenido a esta temperatura durante 133 horas. La cristalización se llevó a cabo bajo condiciones estáticas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se tomó una muestra y se lavó y secó y se tomó un patrón de difracción de rayos X. Según el análisis por DIFFaX, la relación AEI/CHA fue 80/20 (AEI/CHA = 4,0). La relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) fue 0,10. La muestra se identifica de aquí en adelante como Comparativo 2.

Ejemplo 9

La conversión de metanol a olefinas se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo equipado con un cromatógrafo de gases en línea para el análisis del producto. Una parte de la muestra de ensayo se calcinó en nitrógeno a 650°C durante 5 horas, seguido de un calentamiento en aire a 650°C durante 3 horas. El tamiz molecular calcinado se añadió al reactor y se puso en contacto con una materia prima que contenía metanol a una temperatura de 450°C, una velocidad espacial horaria ponderal (WHSV) de 25 h⁻¹ y una presión de 172,4 kPa manométricos (25 psig). La selectividad de producto al etileno y propileno combinada y la selectividad al propano se muestran en la Tabla 3.

En esta tabla, la selectividad significa la selectividad de producto media ponderal de un producto o grupo de productos dado m con respecto al peso del metanol en la materia prima. Se calcula según la siguiente expresión matemática:

$$S_m = \sum_i (S_m)_i * (\text{MeOH conv})_i * (\Delta \text{MeOH}/\text{gr cat})_i / \sum_i (\text{MeOH conv})_i * (\Delta \text{MeOH}/\text{gr cat})_i$$

donde

$(S_m)_i$ es la selectividad de punto medio de m durante el tiempo en el intervalo de corriente i;

$(\text{MeOH conv})_i$ es la conversión de punto medio en el tiempo en el intervalo de corriente i;

$(\Delta \text{MeOH}/\text{gr cat})_i$ = la cantidad de metanol alimentado por gramo de catalizador durante el tiempo en el intervalo de corriente i.

Todas las selectividades se calcularon en una base exenta de coque.

La Tabla 3 muestra que los tamices moleculares de la presente invención exhiben unas altas selectividades para olefinas ligeras y producen pocos productos secundarios. En la Tabla 3, las selectividades se expresan como porcentajes.

Tabla 3 - Rendimientos catalíticos en la conversión de metanol a olefina

Muestra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	AlI/CHA*	Selectividad al etileno (%)	Selectividad al propileno (%)	Selectividad al etileno + propileno (%)	Selectividad al propano (%)	Selectividad a los C4+ ** (%)	Relación de etileno a propileno
A (ej. 1)	0,15	0,18	34,9	40,8	75,7	1,0	21,4	0,86
B (ej. 2)	0,06	0,33	33,6	42,6	76,3	0,4	21,8	0,79
C (ej. 3)	0,09	0,43	33,9	42,3	76,2	0,6	21,8	0,80
D (ej. 4)	0,14	0,43	34,4	41,1	75,5	0,7	21,9	0,84
E (ej. 5)	0,12	0,43	35,1	40,8	75,9	0,9	21,4	0,86
F (ej. 6)	0,16	0,25	35,9	40,0	75,9	1,0	21,1	0,90
G (ej. 7)	0,13	0,67	34,2	41,4	75,6	0,6	21,1	0,83
Comparativo 1 (ej. 2)		9,0	29,6	42,5	72,1	0,7	25,0	0,69
Comparativo 2 (ej. 8)	0,10	4,0	30,0	43,3	73,3	0,9	24,3	0,69

* Determinada por DIFFaX

** Selectividad para hidrocarburos que tienen 4 o más átomos de carbono

REIVINDICACIONES

1. Un tamiz molecular de silicoaluminofosfato, que comprende al menos una fase intercrecida de tamices moleculares que tienen tipos de estructura AEI y CHA, teniendo el tamiz molecular una relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) que oscila de 0,01 a 0,25, teniendo dicha fase intercrecida una relación AEI/CHA de aproximadamente 5/95 a 40/60 determinada mediante análisis por DIFFaX, usando el patrón de difracción de rayos X en polvo de una muestra calcinada de dicho tamiz molecular de silicoaluminofosfato, y no teniendo dicho patrón de difracción de rayos X ningún pico de reflexión en el intervalo de 9,8 a 12,0 (2θ).
2. El tamiz molecular de silicoaluminofosfato de la reivindicación 1, en el que dicha fase intercrecida tiene una relación AEI/CHA de aproximadamente 7/93 a 38/62.
3. El tamiz molecular de silicoaluminofosfato de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha fase intercrecida tiene una relación AEI/CHA de aproximadamente 8/92 a 35/65.
4. El tamiz molecular de silicoaluminofosfato de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha fase intercrecida tiene una relación AEI/CHA de aproximadamente 9/91 a 33/67.
5. El tamiz molecular de silicoaluminofosfato de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tamiz molecular que tiene el tipo de estructura CHA es SAPO-34.
6. El tamiz molecular de silicoaluminofosfato de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tamiz molecular que tiene el tipo de estructura AEI es SAPO-18, ALPO-18 o una mezcla de SAPO-18 y ALPO-18.
7. El tamiz molecular de silicoaluminofosfato de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) oscila de 0,02 a 0,20.
8. El tamiz molecular de silicoaluminofosfato de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) oscila de 0,03 a 0,19.
9. El tamiz molecular de silicoaluminofosfato de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tamiz molecular está comprendido de placas, plaquetas o plaquetas apiladas cristalinas.
10. El tamiz molecular de silicoaluminofosfato de la reivindicación 9, en el que la dimensión cristalina media más pequeña del tamiz molecular es menor que 0,1 micrómetros.
11. Un catalizador que comprende el tamiz molecular de silicoaluminofosfato de cualquiera de las reivindicaciones precedentes y un ligante.
12. Un procedimiento para preparar un producto olefínico a partir de una materia prima oxigenada, que comprende poner en contacto dicha materia prima oxigenada con el catalizador de la reivindicación 11.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el compuesto oxigenado se selecciona entre metanol; etanol; n-propanol; isopropanol; alcoholes $\text{C}_4 - \text{C}_{20}$; éter metilefílico; éter dimetílico; éter dietílico; éter di-isopropílico; formaldehído; carbonato de dimetilo; dimetilcetona; ácido acético; y mezclas de los mismos.
14. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que el compuesto oxigenado se selecciona entre metanol, éter dimetílico y mezclas de los mismos.
15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el compuesto oxigenado es metanol.
16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que la selectividad al etileno y propileno es igual a o mayor que 75,0%.
17. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en el que la relación de etileno a propileno es igual a o mayor que 0,75.
18. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, en el que la selectividad al propano es igual a o menor que 1,0%.

Figura 1a

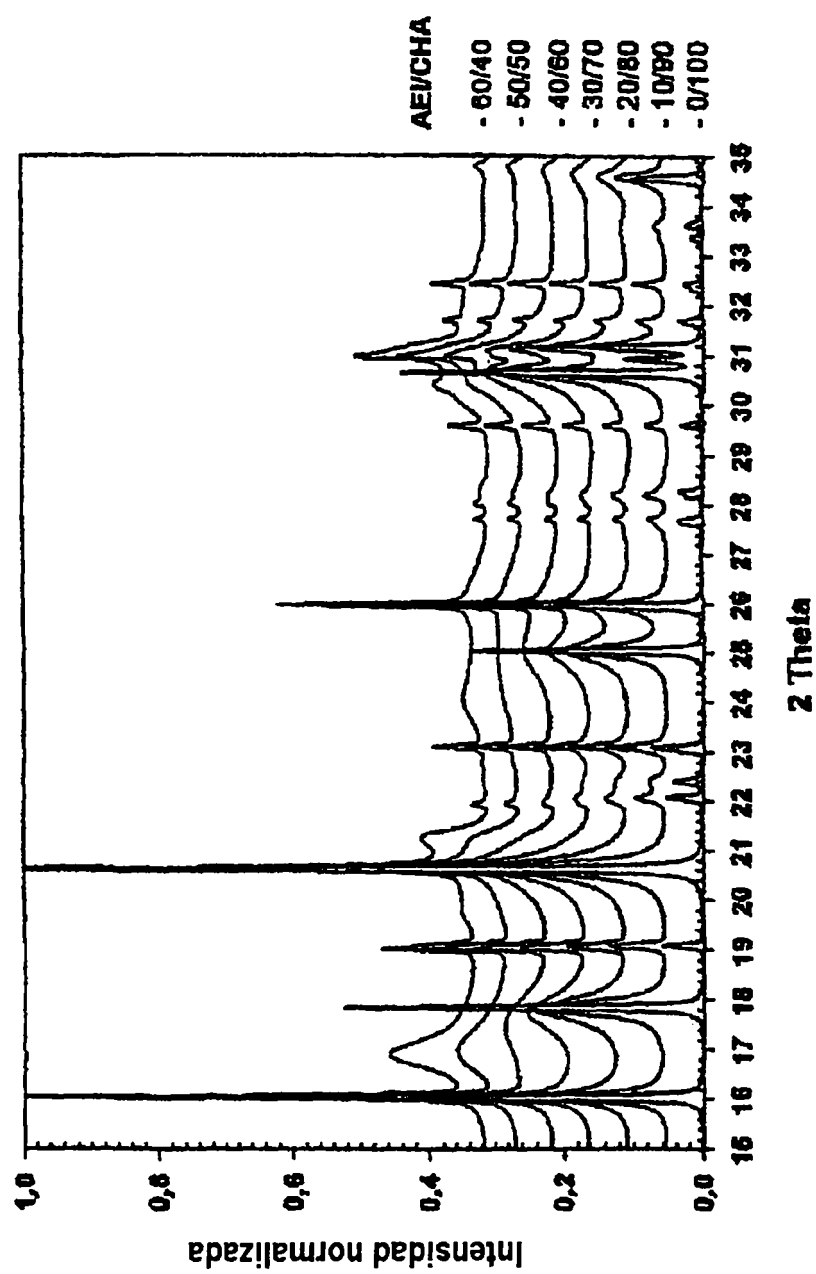


Figura 1b

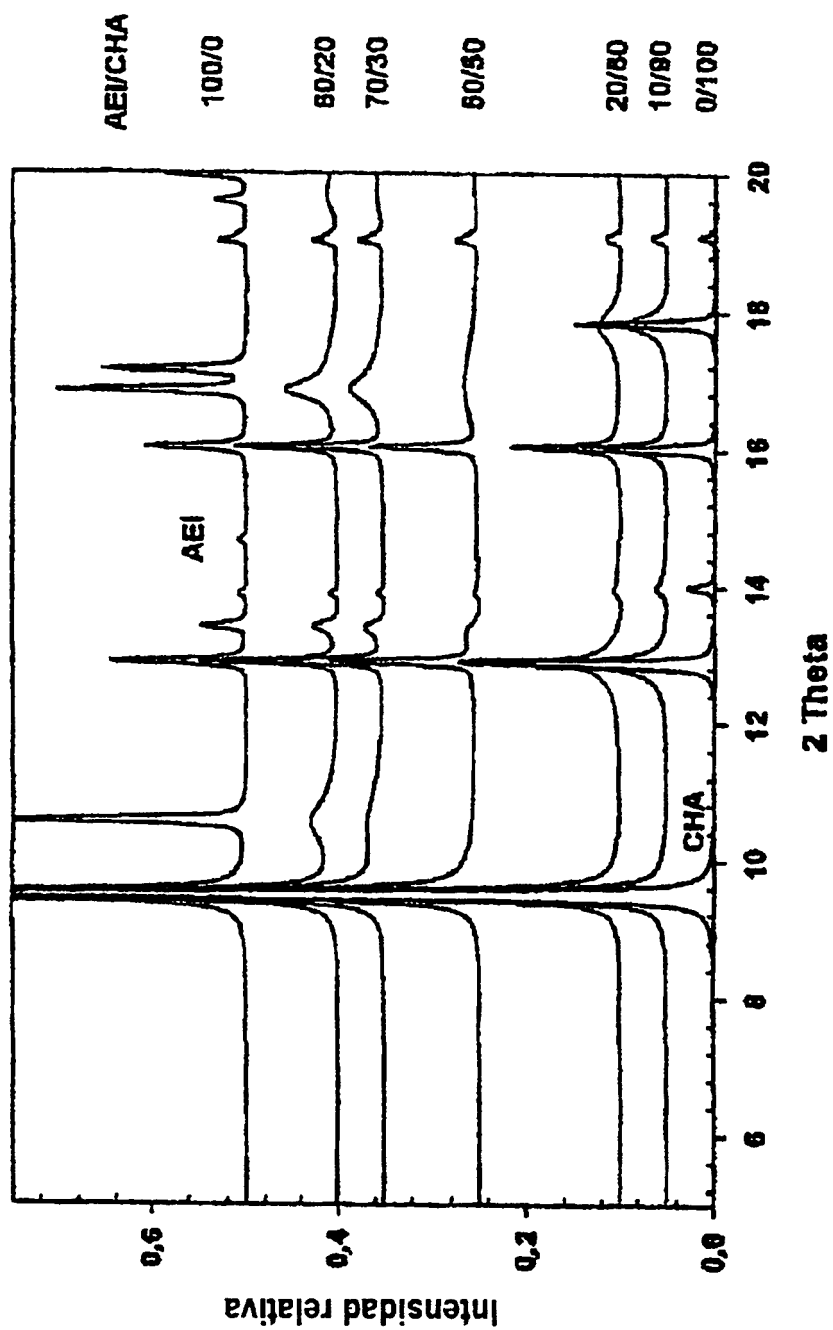


Figura 2

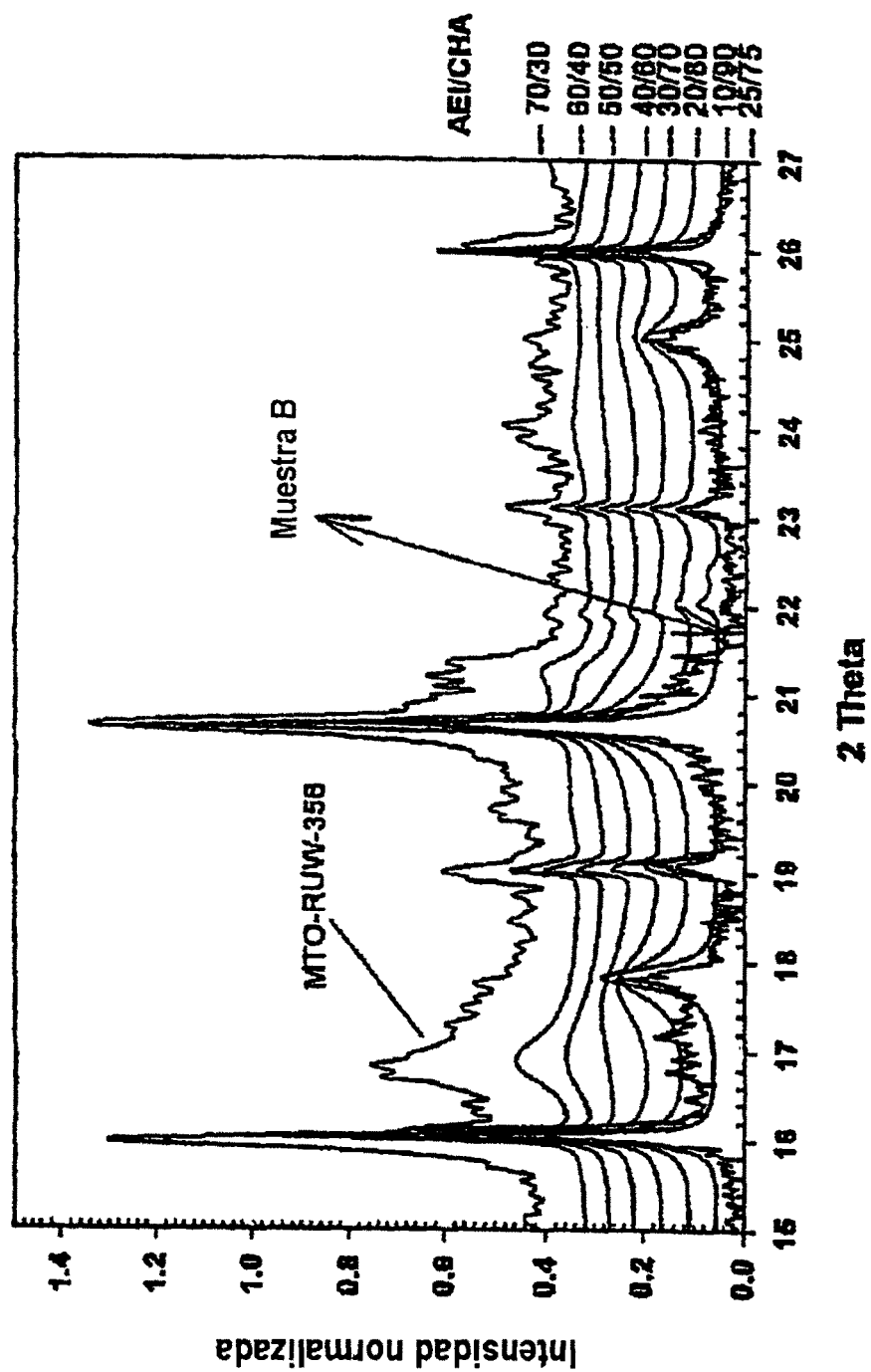


Figura 3

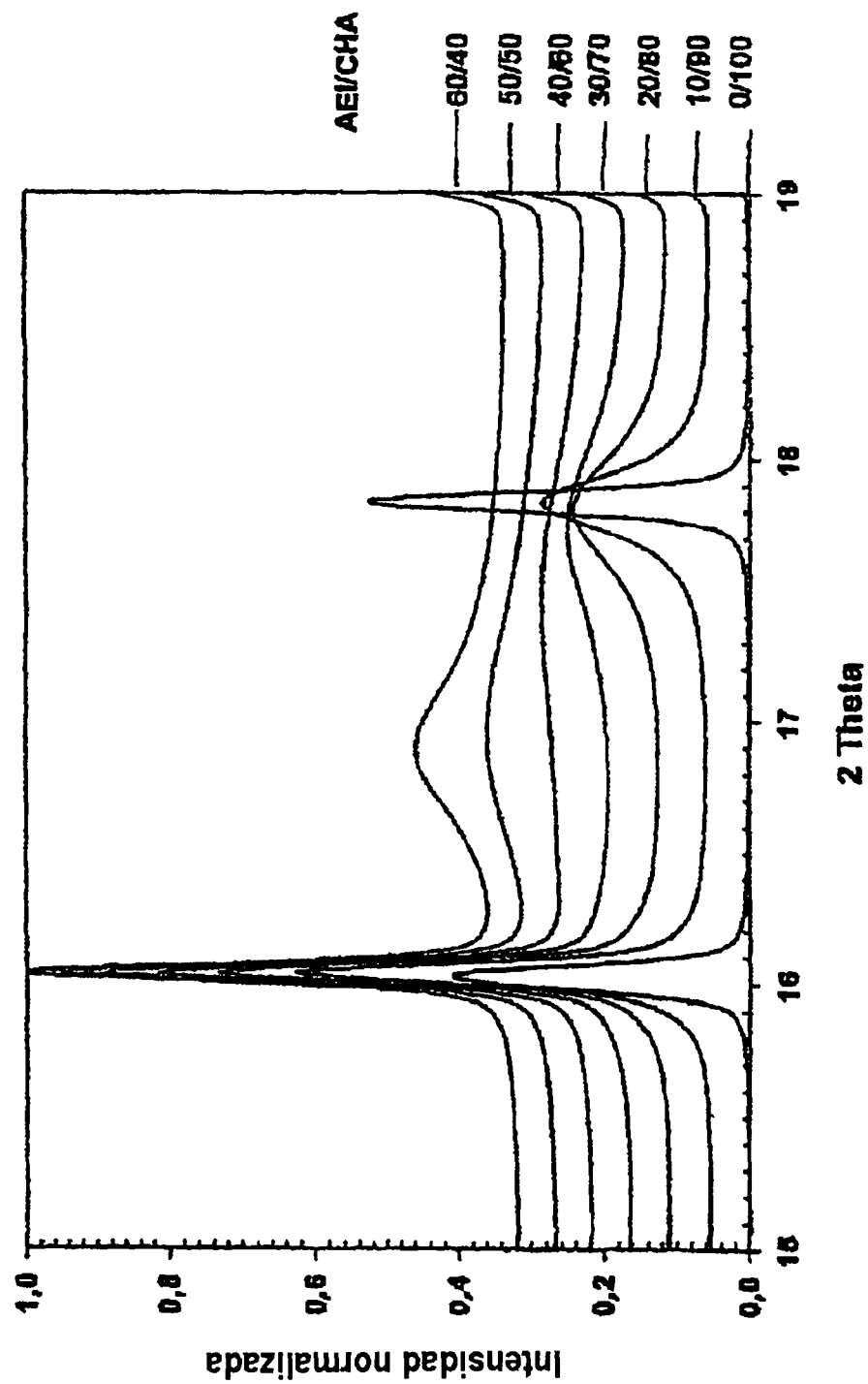


Figura 4a

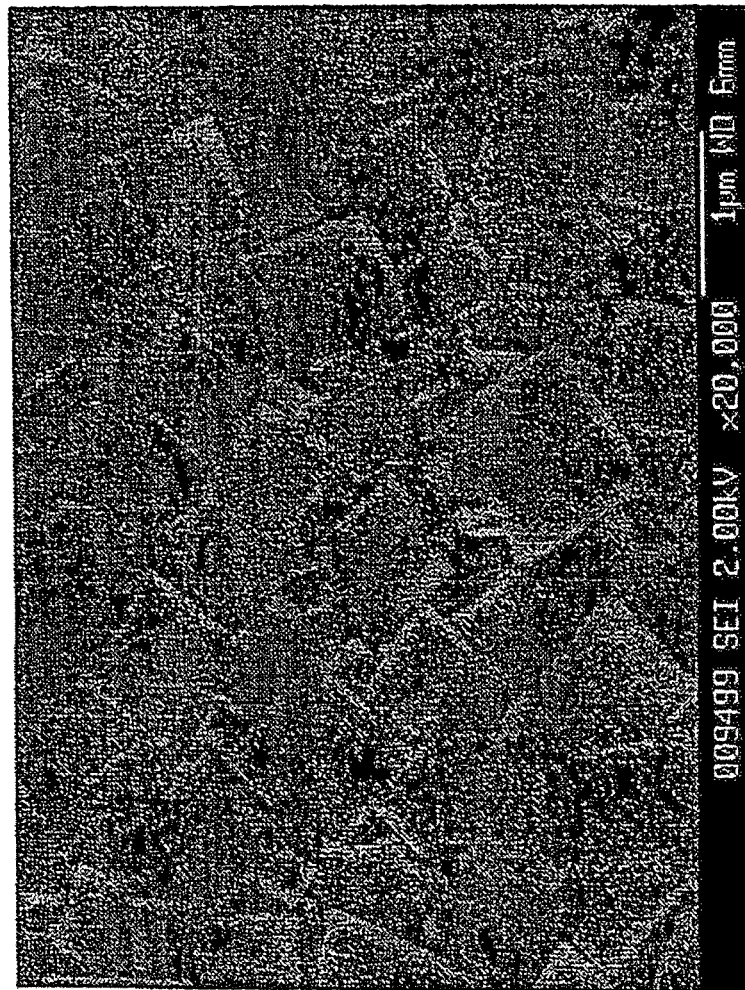


Figura 4b



Figura 5

