

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 415**

21 Número de solicitud: 201330141

51 Int. Cl.:

C01B 37/08 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

06.02.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.09.2014

Fecha de la concesión:

15.06.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

22.06.2015

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070063

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
SERRANO, 117
28006 MADRID (Madrid) ES y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CORMA CANÓS, Avelino;
MOLINER MARÍN, Manuel y
MARTÍNEZ FRANCO, Raquel**

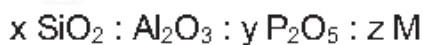
74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-51, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y USO**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un material cristalino que se ha denominado ITQ-51 y que tiene una composición molar en su estado calcinado y anhidro que viene dado por la ecuación:



donde:

- M es un elemento, o mezcla de elementos, diferentes a Si, Al y P.
- El valor de x está comprendido entre 0 y 1.5, preferentemente entre 0 y 0.8.
- El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6, preferentemente entre 0.6 y 1.3.
- El valor de z está comprendido entre 0 y 1.5, preferentemente entre 0 y 0.8.

ES 2 492 415 B1

DESCRIPCIÓN

Síntesis de la zeolita ITQ-51, procedimiento de obtención y uso

5 Campo de la Invención

Esta patente se refiere a la síntesis de un nuevo material cristalino poroso, ITQ-51, a su método de preparación y a su uso en la conversión catalítica de compuestos orgánicos. La presente patente también describe el novedoso uso de las “esponjas de protones” como
10 agentes directores de estructura orgánicos en la síntesis de materiales cristalinos porosos.

Antecedentes de la Invención

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que han encontrado importantes
15 aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Muchos de estos materiales zeolíticos tienen estructuras bien definidas que forman canales y cavidades en su interior de tamaño y forma uniforme que permiten la adsorción de determinadas moléculas, mientras que impiden el paso al interior del cristal de otras moléculas de tamaño demasiado grande para difundir a través de los poros. Esta característica confiere a estos materiales
20 propiedades de tamiz molecular.

La estructura cristalina resultante proviene del acoplamiento de tetraedros TO_4 ($T = Si$ ó Al), estando cada átomo de oxígeno compartido por dos tetraedros. A pesar que inicialmente la composición química de las zeolitas se limitaba a la presencia de átomos de silicio y
25 aluminio, actualmente un gran número de heteroátomos han sido incorporados en sus estructuras, como Ti , Sn , Ge , B , Fe , entre otros.

Junto a las zeolitas, existen otros materiales microporosos relacionados que no contienen silicio (o cuyo contenido es minoritario), los cuales se conocen como zeotipos. De entre
30 ellos, destacan los aluminofosfatos (AIPOs), silicoaluminofosfatos (SAPOs), y metaloaluminofosfatos (MeAIPOs).

Los ALPOs se describieron por primera vez en 1982 por investigadores de UOP (Wilson, S. T., et al. J. Am Chem. Soc. 1982, 104, 1146). La composición de dichos materiales está
35 formada por átomos de aluminio y fósforo en estricta alternancia en coordinación tetraédrica, conectados por átomos de oxígeno. Los SAPOs son un caso particular de los AIPOs, donde algunos de los átomos de la estructura cristalina son parcialmente sustituidos por silicio (Chen, J. S. et al. J. Phys.Chem., 1994, 98, 10216). Cuando esto sucede, los SAPOs muestran una excelente capacidad de intercambio catiónico. Posiblemente, los SAPOs más
40 comunes se encuentran en su forma protonada. De esta forma, los protones asociados a los átomos de Si en la red cristalina introducen acidez a estos materiales, permitiendo su uso como catalizadores comerciales en procesos catalíticos ácidos, tales como el proceso metanol-a-olefinas (S.W. Kaiser, U.S. Patent 4,499,327; 1985).

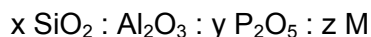
Otros heteroátomos metálicos se pueden incorporar a la estructura cristalina del AIPO, obteniéndose entonces MeAIPOs, donde Me puede ser cualquier heteroátomo diferente al silicio, aluminio y fósforo. Se han descrito muchos MeAIPOs en la literatura. Una larga lista de metales, incluyendo Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Cd , se han introducido en la red
45 cristalina de distintos zeotipos. Estos MeAIPOs se utilizan como catalizadores en distintos procesos catalíticos ácidos y redox (Hartmann et al., Res. Chem. Inter., 2002, 28, 625). Especialmente interesante es su uso como catalizadores redox, debido a que los metales aislados en coordinación tetraédrica en la red cristalina de los MeAIPOs presentan cambios en su estado de oxidación.
50

Muchas zeolitas y zeotipos relacionados se sintetizan en presencia de una molécula orgánica que actúa como agente director de estructura. Las moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de estructura orgánicos (ADEO) pueden contener nitrógeno, fósforo o enlaces P-N en su composición, y pueden dar lugar a cationes orgánicos estables en el medio de reacción. De entre los ADEOs más comúnmente utilizados se encuentran las aminas y los cationes amonio.

Las “esponjas de protones” son diaminas aromáticas voluminosas que presentan los grupos amino próximos uno al otro (Staab, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 1988, 27, 865). La distancia entre dichos grupos amino se encuentra entre 2.553-2.654 Å. Este tipo de moléculas presentan una elevada basicidad, $pK_a > 12.1$, debido a la repulsión de los pares de electrones desapareados próximos (Llamas-Saiz, J. Mol. Struct., 1994, 328, 297). Dicha elevada basicidad permite su protonación, incluso a los elevados pHs del medio de síntesis requeridos en la preparación de algunos tamices moleculares, favoreciendo las interacciones orgánicas-inorgánicas durante los procesos de nucleación/cristalización. Su elevada basicidad, junto a su relación C/N, y sus innumerables conformaciones estructurales (Llamas-Saiz, J. Mol. Struct., 1994, 328, 297), les confieren las características adecuadas para ser excelentes ADEOs en la síntesis de materiales microporosos.

Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso, que posee una composición química:



donde:

- M es un elemento, o mezcla de elementos, diferentes a Si, Al y P; preferentemente seleccionado entre Co, Zn, Mg, o mezclas de los mismos;
- El valor de x está comprendido entre 0 y 1.5, preferentemente entre 0 y 0.8;
- El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6, preferentemente entre 0.6 y 1.3;
- El valor de z está comprendido entre 0 y 1.5, preferentemente entre 0 y 0.8.

Este nuevo material cristalino poroso denominado ITQ-51, tanto en su forma calcinada como sintetizada sin calcinar tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo que es diferente al de otros materiales zeolíticos conocidos y cuyas líneas de difracción más importantes vienen dadas en la Tabla 1 para la forma calcinada y anhidra y en la Tabla 2 para la forma sin calcinar.

Tabla 1

(d ± 0.4) (Å)	Intensidad Relativa
13,5	mf
11,7	m
5,4	md
4,5	md
4,3	md
4,2	md
4,0	md
3,9	md

Tabla 2

(d ± 0.4) (Å)	Intensidad Relativa
13,4	mf
12,0	f
7,2	md
4,3	md
4,2	m
4,1	d
4,0	d
3,8	d

Estos difractogramas se obtuvieron con un difractómetro Philips X'Pert equipado con un monocromador de grafito y una rendija de divergencia automática utilizando la radiación K_{α} del cobre. Los datos de difracción se registraron mediante un paso de 2θ de 0.01° en el que θ es el ángulo de Bragg y un tiempo de cuenta de 10 segundos por paso. Los espaciados interplanares, d, se calcularon en Amgstrons, y la intensidad relativa de las líneas se calcula como el porcentaje respecto del pico más intenso, y se considera muy fuerte (mf)= 80-100, fuerte (f)=60-80, media (m)= 40-60, débil (d)=20-40, y muy débil (md)= 0-20.

Otras líneas características del patrón de difracción de rayos X en polvo de la ITQ-51 en su forma calcinada y anhidra, y en su forma sin calcinar, se muestran tabuladas en las Tablas 3 y 4, respectivamente.

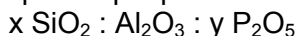
Tabla 3

(d ± 0.4) (Å)	Intensidad Relativa
13,5	mf
11,7	m
6,8	md
5,9	md
5,4	md
4,8	md
4,5	md
4,3	md
4,2	md
4,0	md
3,9	md
3,7	md
3,6	md
3,5	md

3,4	md
Tabla 4	
(d ± 0.4) (Å)	Intensidad Relativa
13,4	mf
12,0	f
8,1	md
7,2	md
6,7	md
6,0	md
5,3	md
4,9	md
4,8	md
4,6	md
4,5	md
4,3	md
4,3	md
4,2	m
4,1	d
4,0	d
3,8	d
3,8	md
3,6	md
3,5	md
3,4	md
3,4	md
3,2	md
3,2	md

- 5 Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción listados para esta muestra como líneas sencillas o únicas, pueden estar formados por múltiples solapamientos o superposición de reflexiones que, en ciertas condiciones, tales como diferencias en cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Generalmente, los cambios cristalográficos pueden incluir pequeñas variaciones en los parámetros de la celda unidad y/o cambios en la simetría del cristal, sin que se produzca un cambio en la estructura. Estas modificaciones, que incluyen también cambios en intensidades relativas,
- 10 pueden deberse también a diferencias en el tipo y cantidad de cationes de compensación, composición de red, tamaño de cristal y forma de los mismos, orientación preferente o al tipo de tratamientos térmicos o hidrotérmicos sufridos.

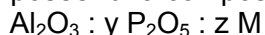
Según una realización particular de la presente invención, el material cristalino microporoso ITQ-51, puede tener “z” igual a cero por lo que poseería la siguiente composición química:



5 donde:

- El valor de x está comprendido entre 0 y 1.5, preferentemente entre 0 y 0.8.
- El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6, preferentemente entre 0.6 y 1.3.

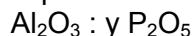
Según otra realización particular de la presente invención, el material cristalino microporoso puede tener “x” igual a cero y puede poseer una composición química:



donde:

- El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6, preferentemente entre 0.6 y 1.3.
- El valor de z está comprendido entre 0 y 1.5, preferentemente entre 0 y 0.8.

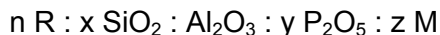
Según otra realización particular de la presente invención, el material cristalino microporoso puede tener “x” y “z” igual a cero y puede poseer una composición química:



donde:

- El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6, preferentemente entre 0.6 y 1.3.

Según otra realización particular, el material cristalino microporoso puede poseer una composición química:



donde:

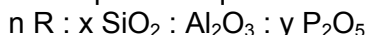
- R es un agente director de estructura preferentemente seleccionado entre una amina, una sal de tetraalquilamonio, una molécula orgánica que contiene P, o una molécula orgánica que contiene enlaces P-N y combinaciones de los mismos.
- El valor de $n/(1+x+y+z)$ está comprendido entre 0 y 8, preferentemente entre 0.001 y 3, y más preferentemente entre 0.05 y 2.
- M es un elemento, o mezcla de elementos, diferentes a Si, Al y P.
- El valor de x está comprendido entre 0 y 1.5, preferentemente entre 0 y 0.8.
- El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6, preferentemente entre 0.6 y 1.3.
- El valor de z está comprendido entre 0 y 1.5, preferentemente entre 0 y 0.8.

y porque tiene un patrón de rayos X representado en la Tabla 2.

En la presente invención también muestra la aplicación por primera vez de “esponjas de protones” como agentes directores de estructura orgánicos en la síntesis de materiales microporosos cristalinos. Las “esponjas de protones” son diaminas aromáticas voluminosas que presentan los grupos aromáticos próximos uno al otro.

Según una realización preferida, el agente director de estructura, R, es una esponja de protones, y de manera preferente 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno.

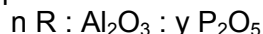
Según una realización particular, “z” puede ser cero y el material cristalino microporoso denominado ITQ-51 puede poseer composición química:



donde:

- El valor de $n/(1+x+y)$ está comprendido entre 0 y 8, preferentemente entre 0.001 y 3, y más preferentemente entre 0.05 y 2.
- El valor de x está comprendido entre 0 y 1.5, preferentemente entre 0 y 0.8.
- El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6, preferentemente entre 0.6 y 1.3.

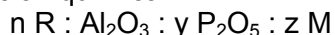
Según otra realización particular, "x" y "z" pueden ser cero y el material cristalino microporoso puede tener siguiente composición química:



donde:

- El valor de $n/(1+y)$ está comprendido entre 0 y 8, preferentemente entre 0.001 y 3, y más preferentemente entre 0.05 y 2.
- El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6, preferentemente entre 0.6 y 1.3.

Según otra realización particular, "x" puede ser cero y el material cristalino microporoso puede tener la siguiente composición química:



donde:

- El valor de $n/(1+y+z)$ está comprendido entre 0 y 8, preferentemente entre 0.001 y 3, y más preferentemente entre 0.05 y 2.
- El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6, preferentemente entre 0.6 y 1.3.
- El valor de z está comprendido entre 0 y 1.5, preferentemente entre 0 y 0.8.

Según una realización particular de la presente invención, el componente orgánico del ADE, se puede eliminar, por ejemplo, por extracción o por tratamiento térmico calentando a temperatura por encima de 250° C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas, preferentemente entre 1 hora y 8 horas.

Los cationes de compensación en el material en su forma sin calcinar, o después de un tratamiento térmico, pueden intercambiarse, en el caso de estar presentes, por otros cationes tales como iones metálicos, H^+ y precursores de H^+ como por ejemplo NH_4^+ . Entre los cationes que pueden introducirse por intercambio iónico se prefieren aquellos que pueden tener un papel positivo en la actividad del material como catalizador, y más específicamente se prefieren cationes tales como H^+ , cationes de tierras raras, y metales del grupo VIII, así como del grupo IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB de la tabla periódica de los elementos.

Según una realización particular de la presente invención, el material cristalino descrito puede, además, combinarse íntimamente con componentes hidrogenantes-deshidrogenantes seleccionados preferentemente entre platino, paladio, níquel, renio, cobalto, tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, manganeso, hierro y combinaciones de los mismos. La introducción de estos elementos se puede llevar a cabo en la etapa de cristalización, por intercambio (si ha lugar), y/o por impregnación o por mezcla física. Estos elementos pueden ser introducidos en su forma catiónica y/o a partir de sales u otros compuestos que por descomposición generen el componente metálico u óxido en su forma catalítica adecuada.

La presente invención se refiere, también, al procedimiento de preparación del material cristalino ITQ-51 descrito anteriormente.

Un procedimiento de preparación del material puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

- a) preparación de una mezcla que contiene, al menos, H_2O ; un óxido u otra fuente de aluminio; un óxido u otra fuente de fósforo; un óxido o una fuente de silicio; un óxido o una fuente de uno o varios elementos metálicos M, donde M es, al menos, un heteroátomo diferente a Si, Al y P; un agente director de estructura (R); donde la mezcla de síntesis tiene una composición molar de óxidos en los siguientes rangos:

Si/(Al ₂ O ₃ +P ₂ O ₅)	0.0-0.8
M/(Al ₂ O ₃ +P ₂ O ₅)	0.0-0.8
H ₂ O/(Al ₂ O ₃ +P ₂ O ₅)	1-400
R/(Al ₂ O ₃ +P ₂ O ₅)	0.0-8.0
Al ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	0.3-1.6

- b) mantener la mezcla a una temperatura entre 80 y 200°C hasta que se formen los cristales del material;
c) recuperación del material cristalino.

Según una realización particular M puede estar seleccionado entre Zn, Mg, Co y mezclas de los mismos.

Según una realización particular, el agente director de estructura R es una amina, una sal de tetraalquilamonio, una molécula orgánica que contiene P, o una molécula orgánica que contiene enlaces P-N. Preferentemente R puede ser una "esponja de protones", y más preferentemente puede ser 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno.

La cristalización de ITQ-51 se puede llevar a cabo en estático o en agitación, en autoclaves a temperatura comprendida entre 80 y 200°C, a tiempos suficientes para conseguir la cristalización, por ejemplo entre 12 horas y 60 días.

Al finalizar la etapa de cristalización, se separan los cristales de ITQ-51 de las aguas madres, y se recuperan. Debe tenerse en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de distintas fuentes, y dependiendo de estos pueden variar tiempos y condiciones de cristalización. Con el fin de facilitar la síntesis, se pueden añadir cristales de ITQ-51 como semillas, en cantidades de hasta 25% en peso respecto del total de óxidos, a la mezcla de síntesis. Éstas pueden ser adicionadas previamente o durante la cristalización de ITQ-51.

Según una realización particular de la presente invención, el proceso de obtención del material cristalino puede comprender, además, un paso de calcinación de dicho material cristalino que se puede llevar a cabo a una temperatura seleccionada entre 200 y 1000°C.

Según una realización particular, el material ITQ-51 descrito anteriormente y obtenido según el procedimiento de obtención descrito anteriormente puede ser utilizado para la transformación de compuestos orgánicos, preferentemente para convertir alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido.

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

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de ITQ-51 en su forma aluminofosfato

257.1 mg de 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN, Sigma-Aldrich, 99% en peso) se mezclan con 237.9 mg de ácido ortofosfórico (H₃PO₄, Sigma-Aldrich, 85% en peso) y 676.1 mg de agua destilada. La mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas hasta obtener una mezcla homogénea. Finalmente, 135.8 mg de alúmina (Al₂O₃, Condea, 75% en peso) se añaden a la disolución formándose un gel. La mezcla se mantiene en agitación hasta

alcanzar la concentración deseada. La composición del gel final es $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 1 \text{ P}_2\text{O}_5 / 1.2 \text{ DMAN} / 40 \text{ H}_2\text{O}$. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con las paredes interiores protegidas de Teflon, y se calienta a 135°C durante cinco días. Transcurrido este tiempo, el sólido resultante se recupera mediante filtración, lavándolo abundantemente con agua, y secándolo posteriormente a 100°C durante una hora. Por medio de difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido contiene los picos característicos de ITQ-51, mostrados en la Tabla 2.

El material se calcina a 550°C durante 3 horas en flujo de aire para eliminar la materia orgánica. El patrón de difracción de rayos X de polvo del sólido contiene los picos característicos de la zeolita ITQ-51 mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 2: Síntesis de ITQ-51 en su forma silicoaluminofosfato

257.9 mg de 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN, Sigma-Aldrich, 99% en peso) se mezclan con 615 mg de agua destilada y 216.4 mg de ácido ortofosfórico (H_3PO_4 , Sigma-Aldrich, 85% en peso). La mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, se añaden 142.5 mg de alumina (Al_2O_3 , Condea, 75% en peso) y 58.8 mg de sílice (Ludox AS40, Sigma-Aldrich, 40% en peso), dejando el gel resultante en agitación hasta alcanzar la concentración deseada. La composición del gel final es $0.4 \text{ SiO}_2 / 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.9 \text{ P}_2\text{O}_5 / 1.1 \text{ DMAN} / 38 \text{ H}_2\text{O}$. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con las paredes interiores protegidas de Teflon, y se calienta a 150°C durante cinco días. Transcurrido este tiempo, el sólido resultante se recupera mediante filtración, lavándolo abundantemente con agua, y secándolo posteriormente a 100°C durante una hora. Por medio de difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido contiene los picos característicos de ITQ-51, mostrados en la Tabla 2.

El material se calcina a 550°C durante 3 horas en flujo de aire para eliminar la materia orgánica. El patrón de difracción de rayos X de polvo del sólido contiene los picos característicos de la zeolita ITQ-51 mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 3: Síntesis de Mg-ITQ-51

257.5 mg de 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN, Sigma-Aldrich, 99% en peso) se mezclan con 240 mg de ácido ortofosfórico (H_3PO_4 , Sigma-Aldrich, 85% en peso) y 568 mg de agua destilada. La mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas hasta obtener una mezcla homogénea. A continuación, se añaden 213.8 mg de una disolución al 20% en peso en agua de cloruro de magnesio hexahidratado (Aldrich, 99.95 % trazas de metales). Finalmente, se adicionan 128.9 mg de alumina (Al_2O_3 , Condea, 75% en peso) a la mezcla anterior, dejándola en agitación hasta alcanzar la concentración deseada. La composición del gel final es $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 1.1 \text{ P}_2\text{O}_5 / 0.2 \text{ Mg} / 1.3 \text{ DMAN} / 42 \text{ H}_2\text{O}$. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con las paredes interiores protegidas de Teflon, y se calienta a 135°C durante cinco días. Transcurrido este tiempo, el sólido resultante se recupera mediante filtración, lavándolo abundantemente con agua, y secándolo posteriormente a 100°C durante una hora. Por medio de difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido contiene los picos característicos de ITQ-51, mostrados en la Tabla 2.

El material se calcina a 550°C durante 3 horas en flujo de aire para eliminar la materia orgánica. El patrón de difracción de rayos X de polvo del sólido contiene los picos característicos de la zeolita ITQ-51 mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 4: Síntesis de Zn-ITQ-51

253.4 mg de 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN, Sigma-Aldrich, 99% en peso) se mezclan con 268.8 mg de ácido ortofosfórico (H_3PO_4 , Sigma-Aldrich, 85% en peso) y 568 mg de agua destilada. La mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas hasta obtener una mezcla homogénea. A continuación, se añaden 235.3 mg de una disolución al 20 % en peso en agua de acetato de zinc dihidratado (Aldrich, 99.999%). Finalmente, se adicionan 128.8 mg de alúmina (Al_2O_3 , Condea, 75% en peso) a la mezcla anterior, dejándola en agitación hasta alcanzar la concentración deseada. La composición del gel final es $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 1.2 \text{ P}_2\text{O}_5 / 0.2 \text{ Zn} / 1.3 \text{ DMAN} / 42 \text{ H}_2\text{O}$. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con las paredes interiores protegidas de Teflon, y se calienta a 135 °C durante cinco días. Transcurrido este tiempo, el sólido resultante se recupera mediante filtración, lavándolo abundantemente con agua, y secándolo posteriormente a 100°C durante una hora. Por medio de difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido contiene los picos característicos de ITQ-51, mostrados en la Tabla 2.

Ejemplo 5: Síntesis de Co-ITQ-51

257.9 mg de 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN, Sigma-Aldrich, 99% en peso) se mezclan con 235.8 mg de ácido ortofosfórico (H_3PO_4 , Sigma-Aldrich, 85% en peso) y 575 mg de agua destilada. La mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas hasta obtener una mezcla homogénea. A continuación, se añaden 263 mg de una disolución al 20 % en peso en agua de acetato de cobalto (II) tetrahidratado (Aldrich, 99.99%). Finalmente, se adicionan 128.5 mg de alúmina (Al_2O_3 , Condea, 75% en peso) a la mezcla anterior, dejándola en agitación hasta alcanzar la concentración deseada. La composición del gel final es $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 1.1 \text{ P}_2\text{O}_5 / 0.2 \text{ Co} / 1.3 \text{ DMAN} / 42 \text{ H}_2\text{O}$. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con las paredes interiores protegidas de Teflon, y se calienta a 135 °C durante cinco días. Transcurrido este tiempo, el sólido resultante se recupera mediante filtración, lavándolo abundantemente con agua, y secándolo posteriormente a 100°C durante una hora. Por medio de difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido contiene los picos característicos de ITQ-51, mostrados en la Tabla 2.

El material se calcina a 550°C durante 3 horas en flujo de aire para eliminar la materia orgánica. El patrón de difracción de rayos X de polvo del sólido contiene los picos característicos de la zeolita ITQ-51 mostrados en la Tabla 1.

REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino microporoso, caracterizado porque posee una composición química:
 $x \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : y \text{ P}_2\text{O}_5 : z \text{ M}$

5 donde:

- M es un elemento, o mezcla de elementos, diferentes a Si, Al y P;
- el valor de x está comprendido entre 0 y 1.5;
- el valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6;
- el valor de z está comprendido entre 0 y 1.5;

10 y porque sus líneas principales del patrón de difracción de rayos X en su forma sin calcinar se detallan en la Tabla 2:

Tabla 2	
(d ± 0.4) (Å)	Intensidad relativa
13,4	mf
12,0	f
7,2	md
4,3	md
4,2	m
4,1	d
4,0	d
3,8	d

y las líneas principales del patrón de difracción de rayos X en su forma calcinada y anhidra se detallan en la Tabla 1:

15

Tabla 1	
(d ± 0.4) (Å)	Intensidad relativa
13,5	mf
11,7	m
5,4	md
4,5	md
4,3	md
4,2	md
4,0	md
3,9	md

2. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 1, caracterizado porque

- M está seleccionado entre Co, Zn, Mg, o mezclas de los mismos;
- el valor de x está comprendido entre 0 y 0.8;
- el valor de y está comprendido entre 0.6 y 1.3;
- el valor de z está comprendido entre 0 y 0.8.

20

3. Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque “z” es igual a cero y posee una composición química:



donde:

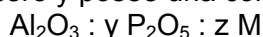
- el valor de x está comprendido entre 0 y 1.5;
- el valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6.

5

4. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 3, caracterizado porque:

- el valor de x está comprendido entre 0 y 0.8;
- el valor de y está comprendido entre 0.6 y 1.3.

10 5. Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque "x" es igual a cero y posee una composición química:



donde:

- el valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6;
- el valor de z está comprendido entre 0 y 1.5.

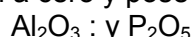
15

6. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 5, caracterizado porque:

- el valor de y está comprendido entre 0.6 y 1.3;
- el valor de z está comprendido entre 0 y 0.8.

20

7. Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque "x" y "z" son igual a cero y posee una composición química:



donde:

- el valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6.

25

8. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 7, caracterizado porque:

- el valor de y está comprendido entre 0.6 y 1.3.

30 9. Un material cristalino microporoso según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque posee una composición química:



donde:

- R es un agente director de estructura,
- el valor de $n/(1+x+y+z)$ está comprendido entre 0 y 8;
- M es un elemento, o mezcla de elementos, diferentes a Si, Al y P;
- el valor de x está comprendido entre 0 y 1.5;
- el valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6;
- el valor de z está comprendido entre 0 y 1.5;

35

40 y porque tiene un patrón de rayos X representado en la Tabla 2.

10. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 9, caracterizado porque:

- el valor de $n/(1+x+y+z)$ está comprendido entre 0.001 y 3;
- el valor de x está comprendido entre 0 y 0.8;
- el valor de y está comprendido entre 0.6 y 1.3;
- el valor de z está comprendido entre 0 y 0.8.

45

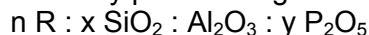
11. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 9, caracterizado porque el agente director de estructura R está seleccionado entre una amina, una sal de tetraalquilamonio, una molécula orgánica que contiene P, una molécula orgánica que contiene enlaces P-N y mezclas de los mismos.

50

12. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 11, caracterizado porque el agente director de estructura es una esponja de protones.

13. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 12, caracterizado porque la "esponja de protones" es 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno.

5 14. Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque "z" es igual a cero y posee la siguiente composición química:



donde:

- el valor de $n/(1+x+y)$ está comprendido entre 0 y 8;
- 10 · el valor de x está comprendido entre 0 y 1.5;
- el valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6.

15 15. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 14, caracterizado porque:

- el valor de $n/(1+x+y)$ está comprendido entre 0.001 y 3;
- 15 · el valor de x está comprendido entre 0 y 0.8;
- el valor de y está comprendido entre 0.6 y 1.3.

16. Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque "x" y "z" son igual a cero y posee la siguiente composición química:



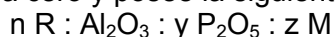
donde:

- el valor de $n/(1+y)$ está comprendido entre 0 y 8;
- el valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6.

25 17. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 16, caracterizado porque:

- el valor de $n/(1+y)$ está comprendido entre 0.001 y 3;
- el valor de y está comprendido entre 0.6 y 1.3.

30 18. Un material cristalino microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque "x" es igual a cero y posee la siguiente composición química:



donde:

- el valor de $n/(1+y+z)$ está comprendido entre 0 y 8;
- el valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6;
- 35 · el valor de z está comprendido entre 0 y 1.5.

19. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 18, caracterizado porque:

- el valor de $n/(1+y+z)$ está comprendido entre 0.001 y 3;
- el valor de y está comprendido entre 0.6 y 1.3;
- 40 · el valor de z está comprendido entre 0 y 0.8.

20. Un procedimiento de preparación del material descrito según las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes pasos:

- d) preparación de una mezcla que contiene, al menos, H_2O ; un óxido u otra fuente de aluminio; un óxido u otra fuente de fósforo; un óxido o una fuente de silicio; un óxido o una fuente de uno o varios elementos metálicos M donde M es, al menos, un heteroátomo diferente a Si, Al y P; un agente director de estructura (R); donde la mezcla de síntesis tiene una composición molar de óxidos en los siguientes rangos:

50	$\text{Si}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$	0.0-0.8
	$\text{M}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$	0.0-0.8
	$\text{H}_2\text{O}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$	1-400
	$\text{R}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$	0.0-8.0
	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	0.3-1.6

- e) mantener la mezcla a una temperatura entre 80 y 200°C hasta que se formen los cristales del material;
- f) recuperación del material cristalino.

- 5 21. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 20, caracterizado porque M está seleccionado entre Zn, Mg, Co y mezclas de los mismos.
22. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 20, caracterizado porque el agente director de estructura R es una amina, una sal de tetraalquilamonio, una
10 molécula orgánica que contiene P, o una molécula orgánica que contiene enlaces P-N.
23. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 22, caracterizado porque R una esponja de protones.
- 15 24. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 23, caracterizado porque la esponja de protones es 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno.
25. Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24, caracterizado porque se añaden a la mezcla de síntesis cristales de ITQ-51.
20
26. Procedimiento de obtención de un material según reivindicación 25, caracterizado porque dichos cristales de ITQ-51 se añaden en una proporción de hasta 25% en peso respecto al peso total de óxidos.
- 25 27. Procedimiento de obtención de un material según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, caracterizado porque comprende, además, la calcinación del material cristalino obtenido.
28. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 27, caracterizado
30 porque la calcinación se lleva a cabo a una temperatura entre 200 y 1000°C.
29. Uso de un material descrito según las reivindicaciones 1 a 19, y obtenido según el procedimiento de obtención descrito en las reivindicaciones 20 a 28, para convertir alimentaciones formadas por compuestos orgánicos a productos de mayor valor añadido.