

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

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
14 de agosto de 2014 (14.08.2014) **WIPO | PCT**

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/122344 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01B 37/08 (2006.01) *B01J 29/85* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2014/070063
- (22) Fecha de presentación internacional:
28 de enero de 2014 (28.01.2014)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P 201330141
6 de febrero de 2013 (06.02.2013) ES
- (71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA** [ES/ES]; Centro Transferencia, Tecnología UPCT -Camino de, Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES).
- (72) Inventores: **CORMA CANÓS, Avelino**; Instituto De Tecnología Química (itq), Campus Upv, Avda De Los Naranjos S/n., Edificio 6c, E-46022 Valencia (ES). **MOLINER MARÍN, Manuel**; Instituto De Tecnología Química (itq), Campus Upv, Avda De Los Naranjos S/n., Edificio 6c, E-46022 Valencia (ES). **MARTÍNEZ FRANCO, Raquel**; Instituto De Tecnología Química (itq), Campus Upv, Avda De Los Naranjos S/n., Edificio 6c, E-46022 Valencia (ES).
- (74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Angel**; Glorieta Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

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

(54) Title: SYNTHESIS OF ITQ-51 ZEOLITE, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE OF SAME

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

(57) Abstract: The invention relates to a crystalline material called ITQ-51, having a molar composition in the calcined and anhydrous state thereof, corresponding to the following equation: $x \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : y \text{ P}_2\text{O}_5 : z \text{ M}$ wherein: M is an element or a mixture of elements different from Si, Al and P; the value of x is between 0 and 1.5, preferably between 0 and 0.8; the value of y is between 0.3 and 1.6, preferably between 0.6 and 1.3; and the value of z is between 0 and 1.5, preferably between 0 and 0.8.

(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: $x \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : y \text{ P}_2\text{O}_5 : z \text{ M}$ 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.



WO 2014/122344 A1

SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-51, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y USO

DESCRIPCION

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
10 de las “esponjas de protones” como agentes directores de estructura orgánicos en la síntesis de materiales cristalinos porosos.

Antecedentes de la Invención

15 Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que han encontrado importantes 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
20 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 propiedades de tamiz molecular.

La estructura cristalina resultante proviene del acoplamiento de tetraedros TO_4
25 (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 aluminio, actualmente un gran número de heteroátomos han sido incorporados en sus estructuras, como Ti, Sn, Ge, B, Fe, entre otros.

30

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 ellos, destacan los aluminofosfatos (AlPOs), silicoaluminofosfatos (SAPOs), y metaloaluminofosfatos (MeAlPOs).

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 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 AlPOs, 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 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 AlPO, obteniéndose entonces MeAlPOs, donde Me puede ser cualquier heteroátomo diferente al silicio, aluminio y fósforo. Se han descrito muchos MeAlPOs 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 cristalina de distintos zeotipos. Estos MeAlPOs 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 MeAlPOs presentan cambios en su estado de oxidación.

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

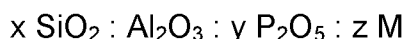
composición, y pueden dar lugar a cationes orgánicos estables en el medio de reacción. De entre los ADEOs más comúnmente utilizados se encuentran las aminas y los cationes amonio.

- 5 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
- 10 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
- 15 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

20

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



donde:

- 25
- 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;
 - 30 - 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.

10

Tabla 1

$(d \pm 0.4) (\text{\AA})$	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

$(d \pm 0.4) (\text{\AA})$	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

$(d \pm 0.4) (\text{\AA})$	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

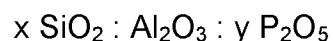
Tabla 4

$(d \pm 0.4) (\text{\AA})$	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

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, 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.

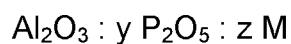
Según una realización particular de la presente invención, el material cristalino microporoso ITQ-51, puede tener “z” igual a cero por lo que poseería la siguiente composición química:



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.

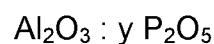
Según otra realización particular de la presente invención, el material cristalino microporoso puede tener “x” igual a cero y puede poseer una composición química:



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.

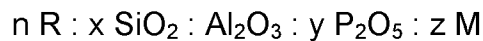
Según otra realización particular de la presente invención, el material cristalino microporoso puede tener “x” y “z” igual a cero y puede poseer una composición química:



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
5 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
10 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.

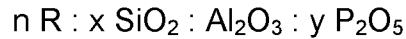
- M es un elemento, o mezcla de elementos, diferentes a Si, Al y P.
- 15 - El valor de x está comprendido entre 0 y 1.5, preferentemente entre 0 y 0.8.
- El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6, preferentemente entre 0.6 y 1.3.
- El valor de z está comprendido entre 0 y 1.5, preferentemente entre 0
20 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
25 síntesis de materiales microporosos cristalinos. Las “esponjas de protones” son diaminas aromáticas voluminosas que presentan los grupos aromáticos próximos uno al otro.

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

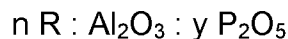
Según una realización particular, “z” puede ser cero y el material cristalino microporoso denominado ITQ-51 puede poseer composición química:



donde:

- 5 - 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
- 10 0.6 y 1.3.

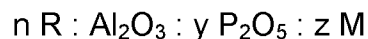
Según otra realización particular, “x” y “z” pueden ser cero y el material cristalino microporoso puede tener siguiente composición química:



15 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
- 20 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:

- 25 - 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
- 30 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:

	$Si/(Al_2O_3+P_2O_5)$	0.0-0.8
	$M/(Al_2O_3+P_2O_5)$	0.0-0.8
10	$H_2O/(Al_2O_3+P_2O_5)$	1-400
	$R/(Al_2O_3+P_2O_5)$	0.0-8.0
	Al_2O_3/P_2O_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.

20

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.

25

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.

30

- 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
- 5 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.
- 10 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.
- 15 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.
- 20 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
- 25 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

30 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 (H_3PO_4 , 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 (Al_2O_3 , Condea, 75% en peso) se añaden a la disolución formándose un gel. La mezcla se mantiene en agitación hasta alcanzar la
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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.

5

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 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 Al_2O_3 / 1.1 P_2O_5 / 0.2 Mg / 1.3 DMAN / 42 H_2O . 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.

25

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

30

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 $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 1.2 \text{ P}_2\text{O}_5 / 0.2 \text{ Zn} / 1.3 \text{ DMAN} / 42 \text{ H}_2\text{O}$.

5 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

10 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-

15 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

20 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

25 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

30 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:

5 $x \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : y \text{ P}_2\text{O}_5 : z \text{ M}$

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;
- 10 - El valor de z está comprendido entre 0 y 1.5;

y porque sus líneas principales del patrón de difracción de rayos X en su forma sin calcinar se detallan en la Tabla 2, y las líneas principales del patrón de difracción de rayos X en su forma calcinada y anhidra se detallan en la Tabla 1.

15 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;
- 20 - El valor de z está comprendido entre 0 y 0.8.

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:

$x \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : y \text{ P}_2\text{O}_5$

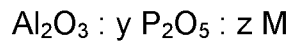
25 donde:

- El valor de x está comprendido entre 0 y 1.5,
- El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6.

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

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

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:

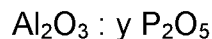
- 5 - El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6,
- El valor de z está comprendido entre 0 y 1.5.

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

- 10 - El valor de y está comprendido entre 0.6 y 1.3.
- El valor de z está comprendido entre 0 y 0.8.

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:

15



donde:

- El valor de y está comprendido entre 0.3 y 1.6,

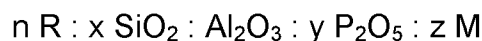
8.- Un material cristalino microporoso según la reivindicación 7, caracterizado porque:

20

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

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

25



donde:

- R es un agente director de estructura,
- El valor de $n/(1+x+y+z)$ está comprendido entre 0 y 8;
- 30 - 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;

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

5 **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.

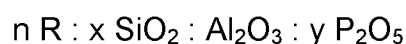
10 - El valor de z está comprendido entre 0 y 0.8.

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
15 molécula orgánica que contiene enlaces $P-N$ y mezclas de los mismos.

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

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

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



donde:

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

30

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

- 5
- El valor de $n/(1+x+y)$ 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.

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:

10 $n \text{ R} : \text{Al}_2\text{O}_3 : y \text{ P}_2\text{O}_5$

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.

15 **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.

20 **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:

$$n \text{ R} : \text{Al}_2\text{O}_3 : y \text{ P}_2\text{O}_5 : z \text{ M}$$

donde:

- 25
- 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;
 - 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;

- 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:

	$Si/(Al_2O_3+P_2O_5)$	0.0-0.8
	$M/(Al_2O_3+P_2O_5)$	0.0-0.8
	$H_2O/(Al_2O_3+P_2O_5)$	1-400
15	$R/(Al_2O_3+P_2O_5)$	0.0-8.0
	Al_2O_3/P_2O_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;
- 20 f) recuperación del material cristalino.

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.

25

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 molécula orgánica que contiene P , o una molécula orgánica que contiene enlaces $P-N$.

30

23.- Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 22, caracterizado porque R una "esponja de protones".

24.- Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 23, caracterizado porque la “esponja de protones” es 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno.

5

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.

10 **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.

15 **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 porque la calcinación se lleva a cabo a una temperatura entre
20 200 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
25 de mayor valor añadido.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2014/070063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B37/08 (2006.01)

B01J29/85 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B, B01J

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

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

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	MARTÍNEZ-FRANCO, Raquel, et al. Synthesis of an extra-large molecular sieve using proton sponges as organic structure-directing agents. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, vol. 110, no 10, p. 3749-3754.	1-29
A	FAN, Dong, et al. A novel solvothermal approach to synthesize SAPO molecular sieves using organic amines as the solvent and template. Journal of Materials Chemistry, 2012, vol. 22, no 14, p. 6568-6574; paragraph INTRODUCTION.	1-29
A	DAVIS, Mark E. Ordered porous materials for emerging applications. Nature, 2002, vol. 417, no 6891, p. 813-821; paragraph Microporous materials with large pores, Table 1.	1-29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search
12/03/2014

Date of mailing of the international search report
(17/03/2014)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070063

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BU, XIANHUI; FENG, PINGYUN. Crystalline microporous and open framework materials. The Chemistry of Nanostructured Materials, 2002, p. 1-37; paragraph 3.	1-29
A	LLAMAS-SAIZ, A. L.; FOCES-FOCES, C.; ELGUERO, J. Proton sponges. Journal of Molecular Structure, 1994, vol. 328, p. 297-323; paragraph 2.	1-29

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070063

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B37/08 (2006.01)

B01J29/85 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B01J

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

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

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	MARTÍNEZ-FRANCO, Raquel, et al. Synthesis of an extra-large molecular sieve using proton sponges as organic structure-directing agents. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, vol. 110, no 10, p. 3749-3754.	1-29
A	FAN, Dong, et al. A novel solvothermal approach to synthesize SAPO molecular sieves using organic amines as the solvent and template. Journal of Materials Chemistry, 2012, vol. 22, no 14, p. 6568-6574; apartado INTRODUCTION.	1-29
A	DAVIS, Mark E. Ordered porous materials for emerging applications. Nature, 2002, vol. 417, no 6891, p. 813-821; apartado Microporous materials with large pores, Tabla 1.	1-29

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

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

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
12/03/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
17 de marzo de 2014 (17/03/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2014/070063

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	BU, XIANHUI; FENG, PINGYUN. Crystalline microporous and open framework materials. The Chemistry of Nanostructured Materials, 2002, p. 1-37; apartado 3.	1-29
A	LLAMAS-SAIZ, A. L.; FOCES-FOCES, C.; ELGUERO, J. Proton sponges. Journal of Molecular Structure, 1994, vol. 328, p. 297-323; apartado 2.	1-29