(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
20 de diciembre de 2012 (20.12.2012) WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/172144 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01B 37/06 (2006.01) *B01J 29/84* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070436

(22) Fecha de presentación internacional:
13 de junio de 2012 (13.06.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 201130991 14 de junio de 2011 (14.06.2011) ES

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*:
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*:
ALFAYATE LANZA, Almudena [ES/ES]; Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, Csic. Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **SÁNCHEZ SÁNCHEZ, Manuel** [ES/ES]; Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, Csic. Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **PÉREZ PARIENTE, Joaquín** [ES/ES]; Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, Csic. Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

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

— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

(54) **Title**: MICROPOROUS CRYSTALLINE ALUMINOPHOSPHATES COMPRISING TI, METHOD FOR PRODUCING SAME AND USE THEREOF AS A CATALYST

(54) **Título** : ALUMINOFOSFATOS CRISTALINOS MICROPOROSOS QUE COMPRENDEN TI, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SU USO COMO CATALIZADOR

(57) **Abstract**: The invention relates to novel microporous crystalline aluminophosphate materials comprising Ti (TAPOs) based on gels containing Ti in a state of oxidation lower than (IV), preferably Ti(III). The invention also relates to the method for producing said materials. The resulting TAPO materials can comprise two types of cores, both non-described in aluminium phosphates, depending on the atmosphere to which they are exposed following the production thereof. In this way, if they are kept in the absence of oxygen, aluminophosphates will be produced, comprising Ti(III) (Ti(III) APOs) with redox properties for exploiting in catalysis, for example, in the production of plastics. The invention further relates to the first TAPO materials that do not contain Brönsted acid cores coexisting with the redox cores. On the other hand, if they are exposed to molecular oxygen, TAPO materials comprising Ti(IV) (Ti(IV) APOs) are produced, but with an environment different from that of the known TAPOs in that, instead of $Ti(OA1)_4$ o Ti $(OA1)_{4-n}$ $(OTi)_n$ (con $0<n\leq4$) environments, the environments thereof are exclusively $Ti(OP)_4$, and therefore with a specific catalytic behaviour in acid and oxidation reactions.

(57) **Resumen**: En esta patente se reivindica nuevos materiales aluminofosfatos microporosos cristalinos que comprenden Ti (TAPOs) partiendo de geles que contienen Ti en estado de oxidación inferior a (IV), preferentemente Ti(III). Asimismo, se reivindica el procedimiento de obtención de estos materiales. Los materiales TAPOs resultantes pueden comprender dos tipos de centros, ambos no descritos en aluminofosfatos, dependiendo de la atmósfera a la que se expongan tras su preparación. Así, si se mantienen en ausencia de oxigeno, se obtendrán materiales aluminofosfatos que comprenden Ti(III) (Ti(III) APOs) con propiedades rédox por explotar en catálisis, por ejemplo, en la producción de plásticos. Además, se trata de los primeros materiales TAPOs que no contienen centros ácidos de naturaleza Brönsted coexistiendo con los centros rédox. Por el contrario, si se exponen a oxigeno molecular, se obtienen materiales TAPOs que comprenden Ti(IV) (Ti(IV) APOs), pero con un entorno diferente al de los TAPOs conocidos: en lugar de entornos $Ti(OA1)_4$ o Ti $(OA1)_{4-n}$ $(OTi)_n$ (con $0<n\leq4$), sus entornos son exclusivamente $Ti(OP)_4$, y por tanto con un comportamiento catalítico propio en reacciones ácidas y de oxidación.

WO 2012/172144 A1

ALUMINOFOSFATOS CRISTALINOS MICROPOROSOS QUE COMPRENDEN TI, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SU USO COMO CATALIZADOR

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se puede encuadrar en diferentes sectores, entre los que se encuentran el sector químico en general, el farmacéutico o el de producción de materiales plásticos. Tal versatilidad se debe a que se describe la invención de unos materiales que, si bien son de estructura cristalina conocida, contienen unos centros singulares que les permiten actuar como catalizadores en reacciones ácidas y de oxidación, de aplicación ampliamente extendida en la industria.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los materiales microporosos inorgánicos (zeolitas y zeotipos) poseen excepcionales propiedades para su uso como catalizadores heterogéneos industriales, entre las que destacan su altísima estabilidad térmica e hidrotérmica y su red cristalina microporosa, que implica una alta superficie específica y una potencial selectividad de forma para procesar moléculas, de la que carecen los catalizadores no porosos [A. Corma, J. Catal. 216, 298-312 (2003)]. La aplicación de estos materiales como catalizadores pasa por la incorporación de heteroátomos a su red inorgánica. En este contexto, se denominan heteroátomos a los elementos químicos dopantes, presentes en la estructura en una proporción minoritaria respecto a los elementos químicos mayoritarios (Si en caso de las zeolitas, y Al y P en caso de los zeotipos aluminofosfatos microporosos). Estos heteroátomos pueden dar lugar a centros activos por su propia naturaleza química o por generar centros ácidos asociados a su incorporación.

El titanio ha sido el heteroátomo cuya incorporación en materiales microporosos se ha estudiado más extensamente con propósitos de aplicación en reacciones catalíticas de oxidación [B. Notari, Adv. Catal. 41, 253-334 (2004)]. Su

incorporación se ha descrito para un porcentaje relativamente bajo de las estructuras zeolíticas conocidas, y además se da en proporciones limitadas, pues contenidos altos de Ti en el gel de partida generan especies de Ti extrarred, indeseadas para catálisis [P. Ratnasamy, D. Srinivas, H. Knözinger, Adv. Catal. 48, 1-169 (2004)]. También se ha descrito la incorporación de átomos de titanio en aluminofosfatos microporosos cristalinos (denominados en lo sucesivo AlPOs) [B.M. Lok, M.B. Kristoffersen and E.M. Flanigen, EP 121,232 (1984); B.M. Lok, B.K. Marcus, E.M. Flanigen, US Patent 4,500,651 (1985); E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, Pure Appl. Chem. 58, 1351-1358 (1986)] en los que se parte de geles de síntesis que contienen compuestos de titanio en los que este elemento se encuentra en estado de oxidación (IV). Es el caso de la incorporación de titanio en las estructuras de poro grande AFI, cuyos materiales se denominan TAPO-5 [K. A. K. Lott, T. Nakamura, E. L. Short, C. R. Theocharis, Catal. Lett. 3, 371-378 (1989)], y ATS, cuyos materiales se denominan TAPO-36 [N. H. Zahedinaki, P. N. Joshi, s. Kaliaguine, Chem. Commun. 47-48 (1996)]; en las estructuras de poro medio AEL, cuyos materiales se denominan TAPO-11 [N. Ulagappan, V. Krishnasamy, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 373-374 (1995)], AFO, cuyos materiales se denominan TAPO-41 [X. L. Jiao, D. R. Chen, W. Q. Pang, Y. Yue, Mater. Lett. 51, 236-239 (2001)], y ATO, cuyos materiales se denominan TAPO-31 [N. Ventatathri, W. Shelty, Catal. Commun. 7, 1015-1021 (2006)]; en la estructura CHA, de entrada de poro pequeño pero con cavidades interiores equivalentes a un poro grande, cuyos materiales se denominan TAPO-34 [E. Gianotti, A. Frache, S. Coluccia, J. M. Thomas, T. Maschmeyer, L. Marchese, J. Molec. Catal. A Chem. 204 483-489 (2003)]; y hasta en las estructuras con poros extra grandes VFI y AET, cuyos materiales se denominan Ti-VPI-5 y TAPO-8, respectivamente [N. N. Tusar,

N. Z. Logar, I. Arcon, F. Thibault-Starzyk, V. Kaucic, Croatica Chem. Acta 74, 837-849 (2001)]. Estos materiales han mostrado actividad en la oxidación selectiva de diferentes compuestos orgánicos en fase líquida utilizando agua oxigenada como oxidante [N. Ulagappan, V. Krishnasamy, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 373-374 (1995)]. A pesar de ello, los materiales tipo TAPOs (AlPOs dopados con Ti) han sido menos estudiados que sus homólogas Ti-zeolitas. La menor atención que han recibido puede deberse a su mayor carácter hidrófilo, a la inherente generación de un centro ácido adyacente al centro rédox (al incorporarse el Ti(IV) en sitios que en un $AlPO_4$ neutro ocuparía el P(V)), a la mayor tendencia a polimerizar las especies de Ti en el gel $AlPO_4$, que es prácticamente de pH neutro, o a la menor actividad intrínseca del Ti cuando se encuentra en entornos $Ti(OAl)_4$ que cuando se encuentra en el entorno zeolítico $Ti(OSi)_4$.

En zeolitas, la incorporación de cualquier heteroátomo tiene un solo mecanismo posible, que supone ocupar la posición de un Si(IV), ya sea introduciendo carga en la red (por ejemplo, en el caso de los heteroátomos trivalentes) o dejando la red neutra (iones tetravalentes). Sin embargo, los AlPOs tienen una versatilidad mucho más amplia en mecanismos de incorporación de heteroátomos, pues éstos pueden ocupar posiciones de Al(III) o de P(V), también introduciendo o no carga en la red. Evidentemente, la carga del catión a incorporar es determinante para prever la posición final que va a ocupar en la red $AlPO_4$, de forma que, por ejemplo, los cationes di- o trivalentes ocuparán necesariamente las posiciones del Al(III). La predicción del mecanismo se complica cuando en un $AlPO_4$ pretendemos introducir una catión tetravalente, pues diferentes mecanismos son posibles, y han sido de hecho descritos en la preparación de SAPOs (AlPOs dopados con Si(IV)) [J. A. Martens, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. Catal. 126, 299-305

(1990)]. Mediante la alteración de condiciones experimentales ha sido posible favorecer unos mecanismos de incorporación de Si(IV) en AlPOs frente a los que se dan bajo condiciones estándar [M. J. Franco, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente, Zeolites 15, 117-123 (1995); R. Roldan, M. Sanchez-Sanchez, G. Sankar, F. J. Romero-Salguero, C. Jimenez-Sanchidrian, Micropor. Mesopor. Mater. 99, 288-299 (2007)]. Durante mucho tiempo se ha admitido que esta versatilidad en los mecanismos de incorporación de cationes tetravalentes en AlPOs se limita al heteroátomo Si(IV). Sin embargo, la posible coexistencia de más de un mecanismo de sustitución se ha apuntado para el Ti [E. Gianotti, A. Frache, S. Coluccia, J.M. Thomas, T. Maschmeyer, L. Marchese, J. Molec. Catal. A Chem. 204-205, 483-489 (2003)], precisamente el heteroátomo en que se centra esta invención. Un muy reciente estudio [S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, M. Chiesa, G. Berlier, S Van Doorslaer, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 7340-7343 (2011)] basado en una combinación de técnicas espectroscópicas avanzadas aplicadas al estudio de un TAPO-5 preparado por métodos convencionales, apoya la coexistencia de dos mecanismos de incorporación de Ti(IV) en AlPOs: la ya admitida sustitución de Ti(IV) por iones P(V) acompañada de la sustitución por pares, en la que dos átomos de Ti(IV) sustituyen a un Al(III) y a un P(V) contiguos, creando enlaces Ti-O-Ti (o, en último extremo, islas o dominios de composición TiO_2 dentro la red cristalina $AlPO_4$). Un apoyo indirecto a la presencia de enlaces Ti-O-Ti en la red microporosa de materiales TAPO-5 que no contienen Ti octaédrico es su actividad fotocatalítica, que contrasta con la inactividad de materiales análogos $AlPO_4$-5 dopados con otros metales [A. K. Paul, M. Prabu, G. Madras, J. Chem. Sci. 122, 771-785 (2010)], y que extiende la aplicación catalítica de estos materiales más allá de las reacciones de oxidación de productos de alto valor añadido

en fase líquida. Es previsible que la presencia de enlaces Ti-O-Ti en materiales TAPO tenga un efecto negativo sobre su actividad catalítica en reacciones de oxidación en fase líquida, ya que, en el caso de zeolitas que contienen titanio, es conocido que para alcanzar una óptima actividad catalítica, los átomos de titanio deben encontrarse aislados en la red cristalina, es decir, deben estar coordinados a otros cuatro átomos de silicio a través de enlaces Ti-O-Si, y se debe evitar la formación de enlaces Ti-O-Ti, que reducen la actividad de esos materiales en reacciones de oxidación. Así pues, resulta evidente que la incorporación de Ti(IV) en AlPOs está lejos de ser óptima, y se deriva la necesidad de homogeneizar la incorporación de átomos de titanio en AlPOs mediante un único mecanismo, sin generar especies de Ti extrarred ni la formación no deseada de enlaces Ti-O-Ti, incluso dentro de la red AlPOs. El control y la homogenización de los mecanismos de incorporación en AlPOs constituyen un reto y un avance imprescindible para hacer competitivos estos materiales y aplicarlos industrialmente. En relación con ese objetivo, las redes AlPOs ofrecen potencialmente un mecanismo de incorporación todavía no descrito, el de la incorporación de Ti en sitios que en un $AlPO_4$ ocuparía el Al(III), es decir, la sustitución isomórfica de átomos de aluminio por átomos de titanio, lo que originaría la formación de centros inéditos en TAPOs, que tendrían un entorno tetraédrico $Ti(OP)_4$, donde cada átomo de titanio estaría unido a cuatro átomos de P vecinos a través de átomos de oxígeno, formando enlaces Ti-O-P, que podrían tener propiedades catalíticas en principio diferentes a las de los centros conocidos, y muy prometedoras si tenemos en cuenta que los centros zeolíticos $Ti(OSi)_4$ son más activos que los hasta ahora descritos en TAPOs con entorno $Ti(OAl)_4$, y asumiendo que esa tendencia se mantendrá siguiendo la tabla periódica (y, por ende, sus radios

iónicos, sus electronegatividades, etc.) o la carga de los átomos vecinos al Ti en coordinación tetraédrica.

Ya hemos comentado que la red $AlPO_4$ ofrece diferentes mecanismos de incorporación de heteroátomos, especialmente versátiles para cationes tetravalentes. Esa misma versatilidad le permite incorporar elementos que sean estables (cinética o termodinámicamente) en más de un estado de oxidación bajo las condiciones experimentales de operación [M. Sánchez-Sánchez, R. van Grieken, D. P. Serrano, J. A. Melero, J. Mater. Chem. 19, 6833-6841 (2009)]. Esos mecanismos de incorporación no han sido investigados en profundidad para muchos heteroátomos, y en particular para algunos tan importantes desde el punto de vista de la catálisis industrial como el Ti.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

En esta invención se propone ampliar las posibilidades de incorporar Ti en la red $AlPO_4$ partiendo de compuestos de titanio en los que este elemento se encuentre en estado de oxidación (III) o inferior, en lugar del estado de oxidación (IV) que tiene en los compuestos que se han utilizado hasta ahora como fuentes de Ti en la síntesis de materiales TAPO. Además, el estado de oxidación del Ti se ha de mantener en todo caso por debajo de (IV) durante todo el proceso de formación del gel inicial, e idealmente en (III) durante el tratamiento hidrotérmico de ese gel que da lugar a la formación de los cristales de los materiales microposos que contienen titanio. Hasta ahora, se han usado fuentes de Ti(III) en la preparación de Ti-zeolitas [H. Gao, W. Lu, Q. Chen, Micropor. Mesopor. Mater. 34, 307-315 (2000); F.-Z. Zhang, X.-W. Guoa, X.-S. Wang, G. Li, J.-C. Zhou, J.-Q. Yub, C. Li, Catal. Lett. 72, 235-239 (2001); Y. Ding, Q. Gao, B. Wang, G. Li, L. Yan,m J. Suo, J. Porous Mater. 12, 131-141 (2005)], aunque con un objetivo distinto, el de la eficiencia en la incorporación de Ti en la red zeolítica, sin generar especies extrarred. Puesto

que los posibles sitios de incorporación del Ti en AlPOs son los que en un material no dopado ocupan los cationes Al(III), los que ocupan los cationes P(V) o los que se ocuparían un Al(III) y un P(V) contiguos (sustituidos por dos Ti(IV)), si se da la denominada sustitución por pares, el uso de Ti en estado de oxidación inferior a (IV), preferentemente (III), supone una garantía para que el Ti se incorpore no sólo sustituyendo isomórficamente a los átomos de aluminio de la estructura, generando así sitios $Ti(OP)_4$, hasta ahora no descritos (probablemente por la dificultad de que en el medio de reacción se generen especies químicas aniónicas capaces de compensar la carga positiva de la red asociada a la incorporación de Ti(IV) en lugar de Al(III)), sino que además lo haga de manera exclusiva en esos sitios puesto que, en ese estado de oxidación, no parece probable que el Ti se incorpore en sitios de P(V), ya que en ese caso se generarían dos cargas negativas por cada sitio de P(V) sustituido, una situación que es extremadamente inestable, o que pueda acometer la sustitución por pares, lo que también generaría un elevado exceso de carga negativa. De esa forma, se asegura la generación de un solo tipo de sitios de átomos de titanio en los que este elemento poseería un entorno químico en el que estaría unido a otros cuatro átomos de fósforo a través de enlaces Ti-O-P, una situación que no ha sido descrita hasta ahora y que constituye una reivindicación relevante de esta invención.

Además, la presencia de ese nuevo entorno químico del titanio en la estructura de materiales tipo AlPOs podría dar lugar al diseño de nuevas estrategias para la mejora del comportamiento catalítico de materiales basados en estos TAPOs.

Es más, puesto que se consigue mantener el estado de oxidación por debajo de (IV), preferentemente en (III), durante el proceso de cristalización (por calentamiento) e

incluso en el material TAPO formado, y puesto que ese Ti con estado de oxidación inferior a (IV) y preferentemente (III) se oxida espontáneamente a Ti(IV) por simple exposición a una atmósfera que contenga oxígeno, los centros citados $Ti(OP)_4$ pueden ser de dos tipos: $Ti^{III}(OP)_4$ o $Ti^{IV}(OP)_4$, según se mantenga el sólido en atmósfera inerte (en ausencia de oxígeno) o se exponga, por ejemplo, al ambiente, respectivamente. En el contexto de esta patente, usaremos atmósfera inerte o atmósfera controlada como sinónimo de atmósfera que, por no comprender oxígeno ni ningún otro gas oxidante, es incapaz de alterar por sí misma cualquiera de los estados de oxidación bajos del Ti, particularmente el (III), al estado de oxidación (IV). Según comprendan Ti en ese entorno con estados de oxidación (III) o (IV), denominaremos a estos materiales Ti(III)APOs o Ti(IV)APOs, respectivamente. Esa diferencia en el estado de oxidación presumiblemente marcará su aplicación, ya sea catalítica o en cualquier otro campo.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a materiales aluminofosfatos cristalinos microporosos inorgánicos que comprenden en su estructura heteroátomos de titanio con estado de oxidación (III), o (IV) si están opcionalmente expuestos al aire o a una atmósfera oxidante, estando cada uno unido a cuatro átomos de fósforo a través de átomos de oxígeno formando centros del tipo $Ti(OP)_4$, que hasta ahora no se han descrito pues partiendo de geles con fuentes de Ti(IV) la incorporación de Ti genera entornos $Ti(OAl)_4$ ó $Ti(OAl)_{4-n}(OTi)_n$ (con $0<n\leq4$) significativamente diferentes a los de los materiales aquí descritos. Dependiendo de la atmósfera a la que se expongan esos sólidos, el Ti de los materiales TAPOs estará como $Ti^{III}(OP)_4$, si no se expone a una atmósfera oxidante, o $Ti^{IV}(OP)_4$, por simple exposición a atmósfera que contenga, por ejemplo, oxígeno u otra especie gaseosa capaz de oxidar Ti(III) a Ti(IV). La composición

química de estos materiales es $Ti_xAl_{1-x}PO_4$ y $Ti_xAl_{1-x}PO_{4+(x/2)}$, respectivamente, donde "x" tiene un valor comprendido entre 0,01-0,3 incluidos ambos límites.

La presente invención engloba asimismo un método de obtención de estos materiales TAPOs, tanto Ti(III)APOs como Ti(IV)APOs, antes descritos, que comprenden Ti en su estructura. El método de obtención de los aluminofosfatos que comprenden Ti(III) en su estructura comprende las siguientes etapas:

- mezclar mediante agitación, preferentemente bajo atmósfera inerte, al menos los siguientes reactivos: al menos una fuente de aluminio, al menos una fuente de fósforo, al menos una fuente de titanio en estado de oxidación inferior a (IV), preferentemente (III), y agua, hasta formar un gel de fórmula

  $$(y-x)Al:xTi:yP:nH_2O,$$

  donde *x* tiene un valor comprendido entre 0,01 y 0,3 incluidos ambos límites; *y* tiene un valor comprendido entre 0,5 y 1,5 incluidos ambos límites, y *n* tiene un valor comprendido entre 5 y 300 incluidos ambos límites; y
- calentar el gel, preferentemente bajo atmósfera inerte, a una temperatura comprendida entre 100 °C y 300 °C incluidos ambos límites y a presión autógena (la generada por el gel a la temperatura de calentamiento) o controlada, entre 1 y 100 bares ambos límites incluidos.

Cuando opcionalmente los aluminofosfatos denominados Ti(III)APOs que son obtenidos mediante este procedimiento se exponen al aire o a una atmósfera oxidante de otro gas capaz de oxidar Ti, dicho Ti con estado de oxidación (III) se oxida a Ti(IV), dando lugar a aluminofosfatos TI(IV)APOs.

En definitiva, en esta invención se reivindica unos materiales cristalinos microporosos de diferentes estructuras y de composición de aluminofosfato, que también comprenden Ti en estado de oxidación (III) en su estructura (y que se oxida a Ti(IV) en presencia de un agente oxidante adecuado). Puesto que el Ti(III) sustituye parcialmente al Al(III) en la red $AlPO_4$ se genera un nuevo tipo de entorno químico de átomos de titanio incorporados en la estructura de aluminofosfatos cristalinos microporos (AlPOs), en el que el titanio se encuentran unido a cuatro átomos de fósforo vecinos a través de átomos de oxígeno, formando enlaces Ti-O-P, y que denominaremos $Ti(OP)_4$. La novedad del método reside en el empleo de compuestos de titanio en estado de oxidación inferior a (IV), es decir 0, (II) ó (III) y siendo preferentemente (III), como fuente de Ti en la preparación del gel, cuyo tratamiento hidrotérmico en condiciones adecuadas conduce a la formación de cristales de aluminofosfatos cristalinos que comprenden titanio en su estructura, así como en el mantenimiento de estado de oxidación por debajo de (IV) durante la preparación y, preferentemente en (III), durante el tratamiento de dicho gel de síntesis, hasta la cristalización del material TAPO que, una vez separado de las aguas madres y secado, contendrá esos centros en el entorno requerido en estado de oxidación (III), si se mantiene en ausencia de aire, o bien en estado de oxidación (IV), por oxidación espontánea del Ti(III) incorporado al exponerlo al ambiente.

Otro objeto de la presente invención es el uso de los materiales aluminofosfatos que comprenden Ti descritos como catalizadores.

Descripción detallada de la invención

Si en una realización preferida de la invención los aluminofosfatos que comprenden Ti con un estado de oxidación (III) antes descritos están expuestos al aire o a otra atmósfera de un gas capaz de oxidar el Ti(III),

entonces se obtienen de manera espontánea aluminofosfatos que comprenden Ti(IV), estando cada heteroátomo de Ti unido a cuatro átomos de fósforo a través de átomos de oxígeno formando centros del tipo $Ti(OP)_4$ (concretamente, $Ti^{IV}(OP)_4$), como cuando se encuentra en su estado no oxidado. De esta forma, la presente invención cubre también los aluminofosfatos del tipo descrito en el apartado anterior (Ti(III)APOs) que, en su forma oxidada, comprenden Ti(IV) en los centros $Ti(OP)_4$. La composición química de estos materiales es $Ti_xAl_{1-x}PO_{4+(x/2)}$, donde "x" tiene un valor comprendido entre 0,01-0,3 incluidos ambos límites.

En cualquiera de los dos estados del aluminofosfato objeto de protección, oxidado (comprendiendo Ti(IV)) y sin oxidar (comprendiendo Ti(III)), x está preferentemente comprendido entre 0,01 y 0,10 incluidos ambos límites.

También preferentemente, el aluminofosfato puede comprender (estar dopado con) no sólo Ti(III), sino además al menos otro cualquiera de los heteroátomos cuya incorporación en aluminofosfatos (AlPOs) ya se ha descrito (por ejemplo, Be(II), Mg(II), Si(IV), Sc(III), Ti(IV), V(IV), V(V), Cr(III), Cr(VI), Mn(II), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ga(III), Ge(IV), As(V), Y(III), Zr(IV), Nb(V), Mo(VI), Cd(II), In(III), Sn(II), Sn(IV)) y cualquier combinación de los mismos, ya sea para introducir bifuncionalidad en los materiales Ti(III)APOs o para favorecer, alterar o potenciar sus caracteres y potenciales catalíticos ácido y/o rédox en materiales Ti(III)APOs y/o Ti(IV)APOs.

También preferentemente, en cualquiera de sus variantes anteriores, el aluminofosfato aquí descrito puede comprender también al menos un compuesto orgánico R que actúa como agente director de estructura, es decir, cuya presencia favorece la formación de una fase cristalina deseada. Esos agentes directores de estructura pueden tener una naturaleza química muy variada, pero por lo general,

pueden ser aminas, primarias, secundarias o terciarias, aminas lineales o cíclicas, o sales de amonio cuaternario. R puede estar presente en el aluminofosfato en un porcentaje en peso del total del aluminofosfato comprendido entre 0,1% y 40% incluidos ambos límites, y más preferentemente entre 5% y 25% incluidos ambos límites.

Otro objeto de la presente invención es un gel de síntesis de los aluminofosfatos de tipo Ti(III)APOs aquí descritos, cuya composición es

$$(y-x)\mathrm{Al}:x\mathrm{Ti}:y\mathrm{P}:n\mathrm{H_2O},$$

donde x tiene un valor comprendido entre 0,01-0,3 incluidos ambos límites; y tiene un valor comprendido entre 0,5 y 1,5 incluidos ambos límites, y n tiene un valor comprendido entre 5 y 300 incluidos ambos límites. En una realización preferida, dicho gel de síntesis comprende el compuesto orgánico R antes descrito que actúa como agente de estructura, siendo entonces su composición

$$(y-x)\mathrm{Al}:x\mathrm{Ti}:y\mathrm{P}:z\mathrm{R}:n\mathrm{H_2O}$$

donde z representa la relación molar de R respecto a los demás componentes del gel, y puede tomar valores comprendidos entre 0 (si el gel no contiene agente director de estructura) y 2, aunque más preferentemente los aluminofosfatos comprenden R en una proporción molar z comprendida entre 0,5 y 2, y más preferentemente todavía entre 0,5 y 1, incluidos ambos límites en todos los casos. En esa misma composición de gel, y puede tomar valores entre 1 y 1,5, x entre 0,01 y 0,3, y n entre 5 y 300.

Los procedimientos de síntesis de aluminofosfatos cristalinos microporosos, denominados en general por el acrónimo $AlPO_4$, son bien conocidos [F. D'Yvoire, Bull. Soc. Chim. Fr. 372, 1762-1776 (1961); S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flaningen, US Patent 4,310,440 (1982); S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flaningen, J. Am. Chem. Soc. 104, 1146-1147 (1982)]. Como se ha dicho, el método de síntesis de la presente invención conlleva la

preparación de una mezcla de reacción, denominada gel de síntesis, compuesta por tres ingredientes esenciales, además del agua.

En el método esencial descrito en el apartado anterior, *x* tiene un valor preferido comprendido entre 0,01 y 0,1 incluidos ambos límites; *y* tiene un valor preferido de 1; y *n* tiene un valor preferido comprendido entre 20 y 50, incluidos ambos límites. Estas variables pueden seleccionarse indistintamente unas de otras.

Preferentemente, la fuente de aluminio es por ejemplo un compuesto de aluminio, siendo más preferentemente seleccionado entre un hidróxido de aluminio, un óxido de aluminio (alúmina), un óxido de aluminio parcialmente hidratado como la bohemita o pseudobohemita, sales de aluminio y cualquier combinación de los mismos. También de manera preferida y no limitante, la fuente de fósforo es por ejemplo un compuesto de fósforo, siendo más preferentemente seleccionado entre ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido fosforoso (H_3PO_3) y cualquier mezcla de ellos. Asimismo, de forma preferente, la fuente de titanio es por ejemplo un compuesto de titanio en estado de oxidación inferior a (IV), preferentemente (III), siendo éste más preferentemente seleccionado dentro del grupo compuesto por $TiCl_3$ sólido, $TiCl_3$ disuelto en agua o en disoluciones ácidas, TiF_3 y cualquier mezcla de ellos.

En el caso del titanio, de forma preferida su contenido en el aluminofosfato puede variar desde relaciones molares Ti/(Ti+Al+P) que van de 0,01 hasta 0,15. Opcionalmente, se puede adicionar a la mezcla al menos un compuesto orgánico R (preferentemente en forma de sal de catión orgánico, tales como hidróxidos o haluros de amonio cuaternario, o directamente como molécula puramente orgánica pero susceptible de protonarse, al menos parcialmente, tales como aminas), que actúa como agente director de estructura, es decir, cuya presencia favorece

la obtención de una fase cristalina deseada. Esos agentes directores de estructura pueden tener una naturaleza química muy variada, pero por lo general, son aminas primarias, secundarias o terciarias; aminas lineales o cíclicas, sales de amonio cuaternario (preferiblemente hidróxidos de amonios cuaternarios) y cualquier mezcla de ellos. Preferentemente, el compuesto químico, denominado R, se adiciona en una proporción molar *z* comprendida entre 0,5 y 2, siendo más preferentemente de 0,5-1, para obtener una composición de $gel(y-x)Al:xTi:yP:zR:nH_2O$, donde *x* puede variar entre 0,01 y 0,3; *y* puede variar entre 0,5 y 1,5, y *n* entre 5 y 300.

También opcionalmente se puede adicionar a la mezcla al menos una especie química (caracterizada por su carácter ácido-base y por su capacidad para controlar o modificar el pH del gel hacia valores o tendencias de pH concretos), tales como cualquier tipo de ácido fuerte (como, por ejemplo, HCl ó HNO_3) o ácido algo más débil (como ácido acético) o de base fuerte (como, por ejemplo, NaOH ó KOH) o base algo más débil (como el NH_3), o una disolución acuosa tampón para modificar o controlar el pH.

Básicamente, la mezcla de los tres ingredientes esenciales (fuente de aluminio, fuente de fósforo y fuente de titanio, disueltas o dispersadas en agua), en las proporciones dadas por la composición de gel diseñada, y sobre todo para ajustar el pH prediseñado en función de la estructura a obtener que eventualmente puede lograrse mediante la adición de especies químicas extras si así se requiere, se calienta a temperaturas comprendidas generalmente entre 100 °C y 300 °C incluidos ambos límites bajo presión autógena, durante períodos de tiempo que pueden estar comprendidos entre algunas horas y varios días, en función de las características de la mezcla de reacción.

En un caso preferido, la mezcla se lleva a cabo adicionando primero la fuente de fósforo en la totalidad de agua, adicionando a continuación la fuente de Ti en estado de oxidación (III) o inferior hasta formar una mezcla, normalmente una disolución, y, sobre ella, añadiendo lentamente una fuente de aluminio hasta originar una mezcla, normalmente una suspensión.

Para una mayor garantía en la conservación del estado de oxidación del Ti por debajo de (IV) a lo largo del método, se puede controlar preferentemente la atmósfera para evitar la presencia de oxígeno u otro gas capaz de oxidar Ti con estado de oxidación (III) o inferior a Ti(IV). Así, la preparación del gel de síntesis mediante mezcla y/o el calentamiento o cristalización bajo condiciones hidrotérmicas del material se realizan preferentemente en una atmósfera inerte que no contenga oxígeno en estado gaseoso, para mantener el Ti en estado de oxidación (III) o incluso inferior durante todo el proceso de formación del material TAPO. Preferentemente, la atmósfera inerte con ausencia de O_2 en la etapa de mezcla o preparación del gel y/o en la etapa de calentamiento (o cristalización) es una atmósfera de nitrógeno. El uso de compuestos de titanio con estados de oxidación inferior a (IV) como fuentes de Ti en la preparación del gel de síntesis y la conservación de ese estado de oxidación durante la cristalización no sólo suponen la incorporación de Ti en redes AlPOs microporosas en un entorno no descrito hasta ahora, sino que además imponen que todo el Ti incorporado lo haga exclusivamente en ese entorno, lo que viene además facilitado por la escasa tendencia a generar especies con Ti-O-Ti cuando la fuente de partida de este metal es de estado de oxidación (III), en comparación a esa misma tendencia cuando usamos fuentes de Ti(IV) [H. Gao, W. Lu, Q. Chen, Micropor. Mesopor. Mater. 34, 307-315 (2000)].

El agua presente como componente del gel de síntesis por sí misma no oxida el Ti(III) que contiene el gel a Ti(IV) de manera apreciable en el tiempo que dura la preparación del gel y el proceso global de cristalización, tal como hemos comprobado experimentalmente y como también se ha descrito cuando se usa $TiCl_3$ como fuente de Ti en la preparación de la zeolita TS-1 [H. Gao, W. Lu, Q. Chen, Micropor. Mesopor. Mater. 34, 307-315 (2000)]. Incluso su presencia, lejos de ser indiferente a la cinética de oxidación de Ti(III) a Ti(IV) llevada a cabo por el oxígeno del aire, la retarda considerablemente, pues cuando la muestra conserva la humedad, el oxígeno sólo puede acceder a los centros de Ti(III) a través de su limitada solubilidad en el agua que moja la muestra. Prueba de ello es que el material de color morado (color característico del Ti(III)) que resulta de la cristalización de los geles aluminofosfatos que contienen Ti(III) mantiene su color expuesto al aire mientras está húmedo, pero lo pierde espontánea e inmediatamente en cuanto el agua se elimina por simple evaporación a temperatura ambiente. Sin ningún control de la atmósfera durante los procesos de preparación del gel y de su tratamiento hidrotérmico, resulta un material mayoritariamente morado pero contaminado parcialmente con material blanco o ligeramente amarillento, característico del Ti(IV), que se ha demostrado que también contiene titanio. Esa porción de material donde el Ti(III) se ha oxidado a Ti(IV) se localiza selectivamente en la porción superior de la muestra cuando está en el dispositivo que se emplea para cristalizar el gel en condiciones hidrotérmicas, que puede ser por ejemplo un autoclave, concretamente la que está más próxima a los gases, sugiriendo que el oxígeno presente en la atmósfera de dicho dispositivo (autoclave), que se disolverá en mayor medida bajo las condiciones hidrotérmicas de cristalización (presiones y temperaturas relativamente altas) es el

responsable de esa oxidación parcial. Con un control exhaustivo de la atmósfera de síntesis, evitando la presencia de oxígeno, se consigue un material de la misma topología que sin control de esa atmósfera pero homogéneamente morado, color que sólo se pierde tras secarse en atmósfera no controlada.

Los materiales TAPOs resultantes pueden comprender dos tipos de centros, ambos no descritos en aluminofosfatos, dependiendo de la atmósfera a la que se expongan tras su preparación. Así, si se mantienen en ausencia de oxígeno, se obtendrán materiales aluminofosfatos que comprenden Ti(III) (Ti(III)APOs) con propiedades rédox por explotar, por ejemplo, en la producción de plásticos. Además, se trata de los primeros materiales TAPOs que no contienen centros ácidos de naturaleza Brönsted coexistiendo con los centros rédox. Por el contrario, si se exponen a oxígeno molecular, se obtienen materiales TAPOs que comprenden Ti(IV) (Ti(IV)APOs), pero con un entorno diferente al de los TAPOs conocidos: en lugar de entornos $Ti(OAl)_4$ o $Ti(OAl)_{4-n}(OTi)_n$ (con $0<n\leq 4$), sus entornos son exclusivamente $Ti(OP)_4$, y por tanto con un comportamiento catalítico propio en reacciones ácidas y de oxidación.

En cuanto al uso de fuentes de Ti con estado de oxidación inferior a (III), éstas son termodinámicamente muy inestables en ese estado de oxidación por lo que tienen tendencia natural a oxidarse, aunque no necesariamente está favorecido cinéticamente. Así, partiendo de fuentes de Ti(0) ó Ti(II) se produce la oxidación a Ti(III) en ausencia de aire, por efecto del agua o del resto de especies químicas que conforman el gel.

Cuando en una síntesis preferente se requiere el control experimental de la atmósfera, se lleva a cabo preferentemente usando un dispositivo experimental, más preferentemente una bolsa de guantes o una caja de guantes, que permita trabajar en atmósfera inerte (en ausencia de

oxígeno), por ejemplo, de nitrógeno. Inicialmente, todos los reactivos (previamente pesados o en sus recipientes comerciales si se dispone de una balanza en el interior del dispositivo con atmósfera controlada), sin ningún tratamiento previo, se introducen en el dispositivo con control de atmósfera. También se pueden introducir en este momento los autoclaves secos, así como todas las herramientas necesarias para su sellado. Asimismo, en el dispositivo con atmósfera controlada, hemos de disponer del material de laboratorio (placa agitadora, vaso de mezcla, barra agitadora, espátula, pH-metro, etc.) necesario para llevar a cabo la preparación del gel. Tras asegurarnos de la ausencia de oxígeno (en el caso de una bolsa de guantes sencilla y común, una secuencia de tres vaciados de su contenido, cada uno seguido de un llenado con gas inerte, es suficiente para garantizar una ausencia razonable de oxígeno), procedemos a la mezcla de reactivos como se describe a continuación, preferentemente bajo una agitación vigorosa, de al menos 300 r.p.m., dada por ejemplo por una placa agitadora y por una barra agitadora contenida en un vaso de preparación, donde se prepara la mezcla de reacción. Por ejemplo, sobre la fuente diluida de fósforo, en la totalidad de agua dada en la composición de gel expresada más abajo, se añade la fuente de Ti(III), formándose una disolución morada. Sobre ella, se añade lentamente la fuente sólida de aluminio, lo que origina una suspensión también de color morado. Finalmente, si se desea añadir, se adiciona el agente director de estructura que provoca en general un aumento de la viscosidad en el gel, aunque, agitando manualmente con una espátula por unos segundos, siempre se puede conseguir un gel homogéneo y suficientemente fluido para que se pueda seguir agitando magnéticamente. La composición de gel resultante, que mantiene el color morado característico del Ti(III), responde a la siguiente estequiometría:

$(y-x)$ Al : x Ti : y P : z R : 5-300 H_2O,

donde R es cualquier especie orgánica que actúa como agente director de estructura, y cuya naturaleza química puede ser amina o cualquier hidróxido de amonio cuaternario; x y z representan las relaciones molares de Ti y de R, respectivamente. x puede variar entre 0,01 y 0,3, siendo preferentemente un valor dentro del intervalo 0,01-0,10, mientras que z, dependiendo de la naturaleza de R, varía desde 0 (si no se añade ningún agente director de estructura) hasta 2, siendo sus valores preferentes los comprendidos en el intervalo 0,5-2, más preferentemente 0,5-1,0, incluidos ambos límites. y puede variar entre 0,5 y 1,5. El contenido de agua del gel varía preferentemente entre 20 y 50. La composición está diseñada de forma que se supone que el Ti(III) va a ocupar sitios de Al(III) en el material TAPO final, por lo que un aumento de la relación molar de Ti(III) conlleva un descenso de la relación molar de Al(III), de forma que preferentemente la suma de los moles de ambos debe igualar los moles de P(V).

Los geles que no contienen agente director de estructura tienen un pH inferior a 2, mientras que los que sí lo contienen tiene un pH comprendido entre 3 y 10, dependiendo sobre todo de la naturaleza de R y del valor de z. Una vez añadidos todos los reactivos, los geles se dejan, preferentemente bajo agitación vigorosa de al menos 300 r.p.m. durante un tiempo que varía, según el gel que se prepare, entre 5 minutos y 4 horas, incluidos ambos límites.

Estos geles se introducen en un dispositivo que permita llevar a cabo la cristalización en condiciones hidrotérmicas, como pueden ser autoclaves, que se sellan preferentemente bajo atmósfera inerte, antes de sacarse del dispositivo de mezcla en atmósfera inerte, como es la bolsa de guantes. Estos autoclaves se someten a tratamientos hidrotérmicos muy similares a los de cualquier

aluminofosfato cristalino, tal y como se describió anteriormente, que consisten en temperaturas entre 100 °C y 300 °C incluidos ambos límites bajo presión autógena o modificada (entre 1 y 100 bares), durante períodos de tiempo comprendidos preferiblemente entre 2 horas y 20 días, incluidos ambos límites. El contenido de los autoclaves se pesa antes y después del tratamiento, y sistemáticamente se comprueba que no existe ningún tipo de fuga durante el proceso de cristalización, lo que indirectamente nos garantiza que tampoco el oxígeno del aire exterior accede al interior del autoclave, pues ese acceso es mucho más improbable que la fuga de agua por encontrarse generalmente el autoclave sobrepresionado frente al ambiente, y por poseer la molécula de oxígeno un diámetro cinético mayor que el agua.

En una realización preferida, una vez finalizado el período de tratamiento hidrotérmico, el sólido se puede filtrar y lavar con abundante agua, obteniéndose un sólido morado. A continuación, dicho sólido se puede secar, por ejemplo expuesto al aire, de tal forma que cambia a blanco, obteniéndose así el material Ti(IV)APO-5. Para conservar el color morado del sólido basta con mantenerlo en contacto con las aguas madres (o simplemente mojado), bajo atmósfera inerte, o bien llevar a cabo el lavado y el filtrado bajo atmósfera inerte y conservarlo seco, también bajo atmósfera inerte. En cualquiera de estos dos casos, el material morado es el que denominamos Ti(III)APO-5.

Otro objeto de la presente invención estaría constituido por el gel de síntesis de aluminofosfatos de tipo Ti(III) y Ti(IV) que se obtiene en la etapa de mezcla del método descrito en esta memoria, es decir, de la primera etapa del método antes de someter dicha mezcla a calentamiento. El gel presenta en su forma más esencial la siguiente composición:

$$(y-x)\mathrm{Al}:x\mathrm{Ti}:y\mathrm{P}:n\mathrm{H_2O},$$

donde *x* tiene un valor comprendido entre 0,01-0,3 incluidos ambos límites; *y* tiene un valor comprendido entre 0,5 y 1,5 incluidos ambos límites, y *n* tiene un valor comprendido entre 5 y 300 incluidos ambos límites. Dicho gel puede comprender el compuesto orgánico R descrito en la presente memoria, con las especificaciones referidas.

Por último, respecto al uso como catalizador del aluminofosfato descrito en la presente memoria, en cualquiera de sus variantes, cabe indicar que se refiere al uso preferible como catalizador de oxidación selectiva de compuestos orgánicos, tales como por ejemplo olefinas o alcoholes.

Preferentemente, los materiales aluminofosfatos aquí descritos, en cualquiera de sus variantes, se usan como catalizadores en reacciones de oxidación de un doble enlace de olefinas, produciendo epóxido (epoxidación). La oxidación de estos carbonos en posiciones de doble enlace de las olefinas, que están más activados, se ha identificado casi exclusivamente en catalizadores que contienen Ti incorporado en materiales microporosos en su estado de oxidación +4.

También preferentemente, los materiales aluminofosfatos aquí descritos, en cualquiera de sus variantes, se usan como catalizadores en reacciones de oxidación de una posición alílica a un doble enlace de olefinas (oxidación alílica). Esta posición de las olefinas está menos activada que los carbonos de doble enlace, lo que demuestra la singularidad del efecto encontrado. Se ha comprobado que esta reacción se ve favorecida significativamente con el tiempo de reacción en detrimento de la epoxidación antes comentada. La existencia de productos oxidados en la oxidación alílica implica la existencia de un mecanismo radicalario, escasamente encontrado en materiales similares, que a tiempos relativamente cortos (como por ejemplo, 6 horas) se da en

mayor extensión que el convencional de la epoxidación del doble enlace. Este mecanismo radicalario se ha probado por la presencia de diciclohexeno, formado por la dimerización de dos moléculas de ciclohexeno activadas en posiciones alílicas.

De esta forma, en un caso particular de la invención, los materiales aluminofosfatos aquí descritos en cualquiera de sus variantes se usan como catalizadores en reacciones de dimerización de olefinas. En otro caso particular, se usan como catalizadores en reacciones de oligomerización de olefinas. Y en otro caso particular, en reacciones de polimerización de olefinas.

Asimismo, el aluminofosfato descrito en la presente memoria también puede ser utilizado en reacciones de catálisis ácida, tales como por ejemplo deshidratación de alcoholes. Preferiblemente, los materiales Ti(III)APOs presentan propiedades rédox por explotar en catálisis, por ejemplo, en la producción de plásticos. Por su parte, los materiales Ti(IV)APOs presentan un comportamiento catalítico propio en reacciones ácidas y de oxidación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) experimental del material Ti(IV)APO-5 descrito en el ejemplo 1 de esta memoria, comparado con el patrón de DRX teórico de un material con estructura AFI (la correspondiente a un $AlPO_4$-5 dopado o no con heteroátomos).

La Figura 2 muestra los espectros de la región ultravioleta-visible (UV-vis) adquiridos por reflectancia difusa del Ti(III)APO-5 todavía mojado (y, por tanto, de color morado), cuya preparación se describe en el ejemplo 1 de esta memoria, así como de la misma muestra Ti(IV)APO-5 tras secarse (de color blanco amarillento). Para facilitar su comparación, la intensidad de los espectros ha sido normalizada. En el primero de los espectros se señala la

asignación "transiciones d-d" a la banda ancha en la región del visible.

La Figura 3 muestra los espectros de RMN de ^{31}P, adquiridos girando la muestra a 10 KHz al ángulo mágico, de los materiales Ti(IV)APO-5 con relación Ti/P de 0.04 y 0.10, cuya preparación se ha detallado en los ejemplos 1 y 2, respectivamente. A efectos comparativos, se incluye también el espectro de un $AlPO_4$-5 preparado bajo las mismas condiciones que los dos Ti(IV)APO-5, pero partiendo de un gel sin Ti.

La Figura 4 muestra el patrón de DRX experimental del material Ti(IV)APO-11 descrito en el ejemplo 3 de esta memoria, comparado con el patrón de DRX teórico de un material con estructura AEL (la correspondiente a un $AlPO_4$-11 dopado o no con heteroátomos).

La Figura 5 muestra el patrón de DRX experimental del material Ti(IV)APO-41 descrito en el ejemplo 4 de esta memoria, comparado con el patrón de DRX teórico de un material con estructura AFO (la correspondiente a un $AlPO_4$-41 dopado o no con heteroátomos).

EJEMPLOS DE LA REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN

A continuación, se aportan detalles experimentales más concretos para cuatro ejemplos de preparación de cuatro materiales titano-aluminofosfatos (TAPOs), con diferente topología. En particular, para dos de poro grande (los dos TAPO-5, con estructura AFI) con diferente contenido de Ti, y dos de poro medio (TAPO-11, de código AEL, y TAPO-41, de código AFO). En realidad, puesto que en cada ejemplo se describe la preparación de Ti(III)APO-n y de su homólogo estructural y de composición química Ti(IV)APO-n, con los siguientes ejemplos se describe la preparación de ocho materiales diferentes, con tres topologías diferentes y dos contenidos diferentes de Ti de partida.

Ejemplo 1. Preparación de TAPO-5 (Ti(IV)APO-5 o Ti(III)APO-5) con una relación molar Ti/P de 0.04

Una vez introducidos en una bolsa de guantes todas las fuentes de reactivos y material de laboratorio (vaso de preparación, placa magnética agitadora, barra agitadora, espátula, balanza, pipetas y pH-metro) necesarios para llevar a cabo la síntesis, y proceder a tres vaciados de atmósfera en la bolsa de guantes ya sellada, seguidos de los correspondientes llenados con N_2 gas puro, se preparó el gel bajo atmósfera de N_2 tal como sigue. Se diluyeron 3,000 g de ácido fosfórico (disolución acuosa al 85 % en peso) en 10,176 g de agua destilada en el vaso de preparación, que estuvo sometido a una agitación constante de al menos 300 r.p.m. durante todo el proceso de preparación del gel. Sobre esta disolución, se añadieron 1,574 g de una disolución acuosa comercial de $TiCl_3$ (10,20 % de $TiCl_3$ en una disolución acuosa al 20,98 % de HCl), lo que origina una disolución morada. Cinco minutos después, se añadieron lentamente 1,948 g de $Al(OH)_3*xH_2O$. Una vez homogeneizada la mezcla, que ahora es una suspensión morada, se añaden gota a gota 4,066 g del agente director de estructura N-metildiciclohexilamina (MCHA). La adición parcial de este reactivo provoca un aumento momentáneo de la viscosidad del gel, aunque el gel se puede volver de una fluidez adecuada para su agitación magnética, simplemente añadiendo el resto de reactivo MCHA hasta alcanzar la relación molar dada en su composición, agitándolo a mano con ayuda de la espátula o aumentando la velocidad de agitación magnética (hasta 500 r.p.m.) por unos minutos. La preparación del gel se completó dejándolo homogeneizarse durante 1 hora bajo agitación magnética vigorosa (al menos 300 r.p.m.). La composición final del gel fue:

0,96 Al : 0,04 Ti : 1,0 P : 0,8 MCHA : 0,32 HCl : 25 H_2O

y su pH de 6,3.

El gel así formado se introdujo en un autoclave que se cerró bajo atmósfera de N_2, y se sometió a un tratamiento hidrotérmico de 175 °C durante 18 horas. Tras

ese tratamiento, el autoclave se enfrió sumergiéndose en agua a temperatura ambiente. Su contenido sólido se recuperó por filtración a vacío, y se lavó con 300 ml de agua, resultando un sólido morado (Ti(III)APO-5) que, al secarse al aire, adquirió un color blanco ligeramente amarillento, completándose la obtención de Ti(IV)APO-5.

El sólido se caracterizó por diferentes técnicas físico-químicas. El contenido de Ti en la muestra final se determinó por espectroscopía de plasma inducido (ICP), resultando una composición molar del sólido calcinado de $Ti_{0.020}Al_{0.482}P_{0.498}O_4$, lo que apoya la incorporación de Ti en sitios de Al en una proporción Ti/Al o Ti/P prácticamente igual a la del gel de partida. Expresado en % en peso, la muestra Ti(IV)APO-5 calcinada y seca contiene un 1,03 % de Ti. En la Figura 1 se muestra su patrón de difracción de rayos X (DRX) experimental, obtenido con la radiación Cu Kα1, comparado con el patrón de DRX teórico de la estructura AFI. El patrón de difracción contiene todas y cada una de las reflexiones que caracterizan a la fase AFI, que es la topología en la que cristalizan el $AlPO_4$-5 puro o el TAPO-5. Además, no hay ninguna reflexión que no pertenezca a la fase AFI o que sugiera la presencia de ninguna otra fase cristalina, ni tampoco hay ninguna evidencia de la presencia de una cantidad significativa de material que no haya reaccionado o de cualquier otro material amorfo. La Figura 2 muestra los espectros de UV-visible por reflectancia difusa de la muestra mojada, todavía de color morado, y de la muestra seca, de color blanco. El espectro de la muestra morada efectivamente contiene una banda ancha en la zona visible, correspondiente a las transiciones d-d del Ti(III), que no se pueden dar en un TAPO donde todo el Ti está en estado de oxidación (IV), pues ese ion posee una configuración electrónica con d^0, y que por tanto son necesariamente debidas a la presencia de Ti en estado de oxidación (III).

La banda más intensa, la que aparece en la región ultravioleta del espectro, se asigna a transferencias de carga desde los átomos de oxígeno de la red a los átomos de Ti. Esa banda, tanto en los espectros de la muestra húmeda como los de la seca, no es simétrica sino que tiene diferentes componentes. Aunque componentes parecidas se han asignado en la bibliografía a diferentes mecanismos de incorporación de Ti en la red $AlPO_4$ [M. H. Zahedi-Niaki, M. Parkash Kapoor, S. Kaliaguine, J. Catal. 177, 231-239 (1998); E. Gianotti, A. Frache, S. Coluccia, J.M. Thomas, T. Maschmeyer, L. Marchese, J. Molec. Catal. A Chem. 204-205, 483-489 (2003); S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, M. Chiesa, G. Berlier, S Van Doorslaer, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 7340-7343 (2011)], en nuestro caso se podría asignar a Ti incorporados a la red en un entorno $Ti(OP)_4$ con diferente grado de hidratación, es decir, $Ti(OP)_4(H_2O)_w$, donde *w* puede tomar valores de 0, 1 ó 2 (completando a lo sumo un número de coordinación 6 para el Ti), de forma que a mayor valor de *w*, la banda aparecerá a mayores longitudes de onda, por suponer un aumento del número de coordinación del Ti. Apoyando esta asignación, la proporción relativa de las componentes de mayor longitud de onda de la banda del espectro de la muestra seca (por simple exposición a temperatura ambiente) es significativamente inferior a la de la misma banda de la muestra húmeda.

Ejemplo 2. Preparación de TAPO-5 (Ti(III)APO-5 o Ti(IV)APO-5) con una relación Ti/P de 0,1

El procedimiento de síntesis seguido para la preparación de este material TAPO (Ti(III)APO-5 o Ti(IV)APO-5) es análogo al descrito en el ejemplo 1 para el TAPO-5 con relación Ti/P de 0,04. La única diferencia es la cantidad de Ti en el gel, de forma que su relación molar *x* se aumentará de 0,04 a 0,10 con las consiguientes variaciones en relación molar de Al (de 0,96 a 0,90) y de HCl (de 0,32 a 0,79, por usarse TiCl3 en disolución acuosa

de HCl al 20.98 % como fuente de Ti). La composición del gel fue:

0,90 Al : 0,10 Ti: 1,0 P: 1,5 MCHA : 0,79 HCl : 25 H_2O,

y su pH de 7,1. Nótese que también se ha variado significativamente la relación de MCHA, desde 0.8 para el TAPO-5 con relación Ti/P de 0,04 hasta 1.5 para el de relación 0,10. Esa variación fue prediseñada para compensar el efecto que en el pH del gel final tendría el aumento de relación de HCl (de 0,32 a 0,79) que conlleva el aumento en el contenido de Ti en gel, pues su fuente TiCl3 está en una disolución acuosa al 20.98 % de HCl. La consecuencia es que, efectivamente, se parte en ambos casos de geles con valores de pH parecidos (6,3 y 7,1)

El gel así formado se introdujo en un autoclave que se cerró bajo atmósfera de N_2, y se sometió a un tratamiento hidrotérmico de 175 °C durante 18 horas. Tras ese tratamiento, el autoclave se enfrió sumergiéndose en agua a temperatura ambiente. Su contenido sólido se recuperó por filtración a vacío, y se lavó con 300 ml de agua, resultando un sólido morado (Ti(III)APO-5) más intenso que el de la muestra Ti(III)APO-5 con relación Ti/P de 0.04 que, al secarse al aire, adquirió un color blanco ligeramente amarillento, completándose la obtención del material Ti(IV)APO-5.

La difracción de rayos X (patrón no mostrado) nos confirmó que AFI es la única fase presente en la muestra resultante. El contenido de Ti en el sólido resultante fue de 3,26 %, que corresponde a una relación Ti/(Ti+P+Al) de 0,064, que es ligeramente más alta a la del gel (0,05). En la Figura 3 se presenta el RMN de ^{31}P en estado sólido de esta muestra Ti(IV)APO-5 comparada con el de la muestra Ti(IV)APO-5 de relación Ti/P de 0.04 (descrita en el ejemplo 1) y con la de un $AlPO_4$-5 preparado con el mismo agente de estructura MCHA y mediante el mismo procedimiento experimental, evidentemente sin la adición de ninguna

fuente de Ti (composición del gel: 1,0 Al : 1,0 P : 0,8 MCHA: 25 H_2O; tratamiento hidrotérmico: 175 °C, 18 horas). La señal más intensa en los tres espectros está centrada a un desplazamiento químico de ^{31}P próximo a -30 ppm. Este desplazamiento en AlPOs ha sido asignado a entornos tetraédricos de $P(OAl)_4$ [W. L. Shea, R. B. Borade and A. Clearfield, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 3143 (1993)], los únicos que deberían estar presentes en un $AlPO_4$-5. Nuestra muestra de $AlPO_4$-5 contiene, además, una pequeña banda que resuena a más bajas frecuencias (δ ^{31}P de -10 ppm), que se debe a una pequeña cantidad de especies de fósforo que no han reaccionado [M. Sánchez-Sánchez, R. van Grieken, D. P. Serrano, J. A. Melero, J. Mater. Chem. 19, 6833-6841 (2009)] o a defectos o imperfecciones del cristal [H. Nakayama, T. Equchi, N. Nakamur, S. Yamaguchi, M. Danjyo, M. Tsuhako, J. Mater. Chem. 7, 1063-1066 (1997); M. Hartmann, A. M. Prakash, L. Kevan, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94, 723-727 (1998)].

Los espectros de RMN de ^{31}P de las muestras Ti(IV)APO-5 preparadas según el procedimiento descrito se caracterizan por tener, además de la asignada a entornos $P(OAl)_4$, una señal adicional muy ancha y poco definida, que también resuena a más bajas frecuencias respecto a la asignada a entornos $P(OAl)_4$. Esta señal se ha asignado a la presencia de fósforo en entornos $P(OAl)_{4-n}(OTi)_n$, donde *n* tiene un valor entero entre 1 y 4. Esta asignación se apoya en las características de la propia banda y en estudios bibliográficos apoyan esa asignación. Así, la banda tiene cierta asimetría, lo que se justificaría con la presencia de diferentes entornos con diferente valor de *n*. Además, la intensidad de esa banda crece con el contenido de Ti, lo que indica que aumenta la proporción relativa de átomos de P que tienen como vecinos al menos un átomo de Ti, y a la vez se detecta un cambio en la asimetría de la señal, de forma que las componentes con un valor *n* más alto ganan

intensidad relativa con el contenido de Ti, lo que sugiere que también crece el número de P que tienen en su segunda esfera de coordinación más de un átomo de Ti. La incorporación de otros heteroátomos como Mg [P. J. Barrie, J. Klinowski, J. Phys. Chem. 93, 5972-5974 (1989)] o Zn [N. N. Tusar, V. Kaucic, S. Geremia, G. Vlaic, Zeolites 15, 708-713 (1995)] en sitios de Al en una red $AlPO_4$ tienen un efecto muy parecido (incluido el sentido del desplazamiento de la frecuencia de resonancia) en los correspondientes espectros de ^{31}P. Además, una señal de ^{31}P NMR a -5.1 ppm en materiales mesoporosos TiPO (titanofosfatos) donde P y Ti están en entornos tetraédricos se ha asignado a entornos $P(OTi)_4$ [A. Bhaumik, S. Inagaki, J. Am. Chem. Soc. 123, 691-696 (2001)], por lo que las señales de los entornos $P(OAl)_{4-n}(OTi)_n$ es previsible que aparezcan entre -5 (n=4) y -30 ppm (n=0), tal como ocurre en nuestras muestras.

Ejemplo 3. Preparación de TAPO-11 (Ti(III)APO-11 o Ti(IV)APO-11)

Una vez introducidos en una bolsa de guantes todas las fuentes de reactivos y material de laboratorio necesarios (vaso de preparación, placa magnética agitadora, barra agitadora, espátula, balanza, pipetas y pH-metro) para llevar a cabo la síntesis, y proceder a tres vaciados de atmósfera en la bolsa de guantes ya sellada, seguidos de los correspondientes llenados con N_2 gas puro, se preparó el gel bajo atmósfera de N_2 tal como sigue. Se diluyeron 3,000 g de ácido fosfórico (disolución acuosa al 85 % en peso) en 10,718 g de agua destilada en el interior del vaso de preparación, que estuvo sometido a una agitación constante de al menos 300 r.p.m. durante todo el proceso de preparación del gel. Sobre esta disolución, se añadieron 0,787 g de una disolución acuosa comercial de $TiCl_3$ (10,20 % de $TiCl_3$ en una disolución acuosa al 20,98 % de HCl), lo que origina una disolución morada. Cinco minutos después, se añadieron lentamente 1,989 g de $Al(OH)_3*xH_2O$. Una vez

homogeneizada la mezcla, que ahora es una suspensión morada, se añaden gota a gota 2,106 g del agente director de estructura dipropilamina (DPA). La adición parcial de este reactivo provoca un aumento momentáneo de la viscosidad del gel, aunque el gel se puede volver de una fluidez adecuada para su agitación magnética, simplemente añadiendo el resto de reactivo DPA hasta alcanzar la relación molar dada en su composición, agitándolo a mano con ayuda de la espátula o aumentando la velocidad de agitación magnética (hasta 500 r.p.m.) por unos minutos. La preparación del gel se completó dejándolo homogeneizarse durante 1 hora bajo agitación magnética vigorosa (al menos 300 r.p.m.). La composición final del gel fue:

0,98 Al : 0,02 Ti : 1.0 P : 0,8 DPA : 0,16 HCl : 25 H_2O,

y su pH de 6,1.

El gel así formado se introdujo en un autoclave que se cerró bajo atmósfera de N_2, y se sometió a un tratamiento hidrotérmico de 160 °C durante 48 horas. Tras ese tratamiento, el autoclave se enfrío sumergiéndose en agua a temperatura ambiente. Su contenido sólido se recuperó por filtración a vacío, y se lavó con 300 ml de agua, resultando un sólido morado que, al secarse al aire, se convirtió en blanco ligeramente amarillento.

El sólido se caracterizó por diferentes técnicas físico-químicas. En la Figura 4 se muestra su patrón de difracción de rayos X experimental, obtenido con la radiación Cu $K_{\alpha 1}$. El patrón de difracción contiene todas y cada una de las reflexiones que caracterizan a la fase AEL, que es la topología en la que cristalizan el $AlPO_4$-11 puro o el TAPO-11. Además, no hay ninguna reflexión que no pertenezca a la fase AEL o que sugiera la presencia de ninguna otra fase cristalina, ni tampoco hay ninguna evidencia de la presencia de material amorfo o que no haya reaccionado.

Ejemplo 4. Preparación de TAPO-41 (Ti(III)APO-41 o Ti(IV)APO-41)

Una vez introducidos en una bolsa de guantes todas las fuentes de reactivos y material de laboratorio necesarios (vaso de preparación, placa magnética agitadora, barra agitadora, balanza, espátula, pipetas y pH-metro) para llevar a cabo la síntesis, y proceder a tres vaciados de atmósfera en la bolsa de guantes ya sellada, seguidos de los correspondientes llenados con N_2 gas puro, se preparó el gel bajo atmósfera de N_2 tal como sigue. Se diluyeron 3.000 g de ácido fosfórico (disolución acuosa al 85 % en peso) en 10.176 g de agua destilada en el interior del vaso de preparación, que estuvo sometido a una agitación constante de al menos 300 r.p.m. durante todo el proceso de preparación del gel. Sobre esta disolución, se añadieron 1.574 g de una disolución acuosa comercial de $TiCl_3$ (10.20 % de $TiCl_3$ en una disolución acuosa al 20.98 % de HCl), lo que origina una disolución morada. Cinco minutos después, se añadieron lentamente 1.948 g de $Al(OH)_3*xH_2O$. Una vez homogeneizada la mezcla, que ahora es una suspensión morada, se añaden gota a gota 2.106 g del agente director de estrucutra dipropilamina (DPA). La adición parcial de este reactivo provoca un aumento momentáneo de la viscosidad del gel, aunque el gel se puede volver de una fluidez adecuada para su agitación magnética, simplemente añadiendo el resto de reactivo DPA hasta alcanzar la relación molar dad por la composición, agitándolo a mano con ayuda de la espátula o aumentando la velocidad de agitación magnética (hasta 500 r.p.m.) por unos minutos. La preparación del gel se completó dejándolo homogeneizarse durante 1 hora bajo agitación magnética vigorosa (300 r.p.m.). La composición final del gel fue:

0,96 Al : 0,04 Ti : 1,0 P : 0,8 DPA : 0,32 HCl : 25 H_2O,

y dio un pH de 5.8.

El gel así formado se introdujo en un autoclave que se cerró bajo atmósfera de N_2, y se sometió a un tratamiento hidrotérmico de 160 °C durante 21 horas. Tras ese tratamiento, el autoclave se enfrío sumergiéndose en agua a temperatura ambiente. Su contenido sólido se recuperó por filtración a vacío, y se lavó con 300 ml de agua, resultando un sólido morado (Ti(III)APO-41) que, al secarse, se convirtió en blanco ligeramente amarillento, completándose la obtención del material Ti(IV)APO-41.

El sólido se caracterizó por diferentes técnicas físico-químicas. El contenido de Ti de la muestra Ti(IV)APO-41 calcinada y seca es de 1,23 % en peso de Ti, que es ligeramente superior a la de la muestra Ti(IV)APO-5 con la misma relación Ti/P y a la que cabría esperar por el contenido de Ti en el gel (aproximadamente 1,03 %). En la Figura 4 se muestra su patrón de difracción de rayos X experimental, obtenido con la radiación Cu $K_{\alpha 1}$. El patrón de difracción contiene todas y cada una de las reflexiones que caracterizan a la fase AFO, que es la topología en la que cristalizan el $AlPO_4$-41 puro o el TAPO-41. Además, no hay ninguna reflexión que no pertenezca a la fase AFO o que sugiera la presencia de ninguna otra fase cristalina, ni tampoco hay ninguna evidencia de la presencia de material amorfo o que no haya reaccionado.

El hecho de que geles preparados según el mismo procedimiento experimental y prácticamente con la misma composición (ejemplos 3 y 4), excepto en el contenido de Ti y las consiguientes diferencias en relación molar de Al (por estrategia) y de HCl (por naturaleza de la fuente de $TiCl_3$), den fases TAPO con diferente topología (AEL partiendo de un gel con relación Ti/P de 0.02, y AFO partiendo de un gel de relación Ti/P de 0.04), sugiere la participación del Ti en el proceso de cristalización, favoreciendo un tipo u otro de estructura, lo que puede

tomarse como un apoyo adicional a su presencia efectiva en la red cristalina de los correspondientes materiales.

Ejemplo 5: Oxidación de ciclohexeno con agua oxigenada usando Ti(IV)APO-5 con una relación Ti/P de 0.04 como catalizador

A continuación, se presenta un ejemplo concreto de actividad catalítica del catalizador Ti(IV)APO-5 con una relación Ti/P de 0.04, cuya síntesis se describe en el Ejemplo 1 de la presente memoria, en la oxidación de ciclohexeno con H_2O_2 al 30 % como agente oxidante.

La reacción se llevó a cabo bajo condiciones anhidras. Puesto que los materiales son hidrófilos y el agente oxidante, H_2O_2, es comercial en disolución acuosa, se procedió a la deshidratación de catalizador y agua oxigenada como paso previo a la reacción. El catalizador, previamente calcinado a 550 °C durante 5 horas bajo un flujo de 30 ml/min de aire seco, se deshidrató en una estufa a 150 °C durante 18 horas. La disolución acuosa de H_2O_2 al 30 % en peso (26.8 g), se disolvió en acetonitrilo (353.0 g), que es el disolvente de la reacción, y se trató en un sohxlet a 76 °C (temperatura medida en contacto con la disolución) que contenía un tamiz molecular 3A durante 52 horas, tras comprobarse que la cantidad de agua del sistema, que tras ese tiempo apenas se podía detectar por espectroscopía infrarroja, permanece constante con el tiempo de tratamiento. Del tratamiento se recuperaron 302.40 g que contenían un 2.12 % en peso de agua oxigenada, determinada mediante valoración iodométrica. De esa disolución se tomaron 25.25 g, sobre los que se añadieron 0.29 g de catalizador deshidratado, 2.99 g de ciclohexeno, 6.62 g de acetonitrilo y 0.30 g de tolueno (usado como patrón interno para los análisis cromatográficos), para obtener una composición molar de la fase líquida de 20.0 acetonitrilo : 0.55 H_2O_2 : 1.0 ciclohexeno : 0.089 tolueno.

La mezcla de reacción incluyendo el catalizador se introduce en un matraz de 100 ml conectado a un refrigerante, y se calienta a 70 °C bajo agitación. De la mezcla de reacción se extrajeron muestras tras 1, 6 y 28 horas de reacción. La identificación y cuantificación de los productos formados por la reacción del ciclohexeno según el análisis cromatográfico, se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 1. Conversión y selectividad en la reacción de de ciclohexeno con agua oxigenada usando como catalizador Ti(IV)APO-5 con una relación Ti/P de 0.04

tiempo (h)	**Conversión (%)**	**Selectividad a epóxido (%)**	**Selectividad a productos derivados de la activación alílica (%)**		
			Ciclo-hexenol	**Ciclo-hexenona**	**Diciclo-hexeno**
1	9.6	83.3	0.0	0.0	17.7
6	27.9	47.5	1.4	3.3	47.8
28	51.8	27.2	5.9	19.8	47.1

De los datos de esta tabla, se deduce que el catalizador tiene una actividad notable y en general superior a la publicada para otros aluminofosfatos microporosos que comprenden Ti. En cuanto a la selectividad, presenta un comportamiento singular respecto a todos los materiales microporosos que comprenden Ti, incluyendo los basados en sílice que han sido, con diferencia, los más investigados y con mayor aplicación y proyección industrial. Esa singularidad consiste en que, además de oxidar la molécula de ciclohexeno en sus carbonos en posiciones más activados, las que forman el doble enlace, produciendo el epóxido, como hacen casi exclusivamente los catalizadores que contienen Ti

incorporado en materiales microporosos en su estado de oxidación 4+, también produce oxidación en la posición alílica del doble enlace, que está menos activada que los carbonos del doble enlace. Además, esa selectividad se ve favorecida sustancialmente con el tiempo de reacción en detrimento de la epoxidación. La existencia de productos oxidados en la oxidación alílica implica la existencia de un mecanismo radicalario, escasamente encontrado en materiales similares, que a tiempos relativamente cortos (6 horas) se da en mayor extensión que el convencional de la epoxidación del doble enlace. Prueba de este mecanismo radicalario es la presencia de diciclohexeno, formado por la dimerización de dos moléculas de ciclohexeno activadas en posiciones alílicas, y que ya a las 6 horas es el producto mayoritario.

Esta particular selectividad podría ser de gran interés para aplicaciones industriales, en particular en el área de Química Fina.

Hemos de señalar que los catalizadores de Ti basados en tamices moleculares como el que se reivindica en esta invención, se utilizan ampliamente en la industria para la oxidación de diversos compuestos orgánicos, en procesos que son bien conocidos.

REIVINDICACIONES

1. Aluminofosfatos cristalinos microporosos inorgánicos que comprenden en su estructura heteroátomos de titanio, caracterizados por que el titanio se encuentra en estado de oxidación Ti(III) y cada heteroátomo está unido a cuatro átomos de fósforo mediante átomos de oxígeno formando centros del tipo $Ti^{III}(OP)_4$, y las redes inorgánicas microporosas de dichos aluminofosfatos presentan la siguiente composición química

$$Ti_xAl_{1-x}PO_4$$

donde *x* tiene un valor comprendido entre 0,01-0,3 incluidos ambos límites.

2. Aluminofosfatos según la reivindicación anterior, caracterizados por que en su estado oxidado el titanio se encuentra en estado de oxidación Ti(IV) formando centros del tipo $Ti^{IV}(OP)_4$, y las redes inorgánicas microporosas de dichos aluminofosfatos presentan la siguiente composición química

$$Ti_xAl_{1-x}PO_{4+x/2}$$

donde *x* tiene un valor comprendido entre 0,01-0,3 incluidos ambos límites.

3. Aluminofosfatos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados por que *x* está comprendido entre 0,01 y 0,1 incluidos ambos límites.

4. Aluminofosfatos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por que comprenden en sus estructuras al menos un segundo heteroátomo seleccionado del grupo compuesto por Be(II), Mg(II), Si(IV), Sc(III), Ti(IV), V(IV), V(V), Cr(III), Cr(VI), Mn(II), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ga(III), Ge(IV), As(V), Y(III), Zr(IV),

Nb(V), Mo(VI), Cd(II), In(III), Sn(II), Sn(IV) y cualquier combinación de los mismos.

5. Un método de obtención de aluminofosfatos cristalinos microporosos inorgánicos que comprenden Ti(III) de acuerdo con la reivindicación 1, dicho método comprendiendo las siguientes etapas:

- mezclar mediante agitación al menos los siguientes reactivos: al menos una fuente de aluminio, al menos una fuente de fósforo, al menos una fuente de titanio en estado de oxidación (III) o inferior y agua, hasta formar un gel de fórmula

$$(y-x)\mathrm{Al}:x\mathrm{Ti}:y\mathrm{P}:n\mathrm{H_2O},$$

donde x tiene un valor comprendido entre 0,01-0,3 incluidos ambos límites; y tiene un valor comprendido entre 0,5 y 1,5 incluidos ambos límites, y n tiene un valor comprendido entre 5 y 300 incluidos ambos límites;

- calentar el gel bajo condiciones hidrotérmicas, a una temperatura comprendida entre 100 °C y 300 °C incluidos ambos límites y a presión autógena o controlada entre 1 y 100 bares, ambos límites incluidos.

6. Método según la reivindicación anterior, caracterizado por que la mezcla de reactivos se lleva a cabo bajo atmósfera controlada, libre de oxígeno y cualquier otra especie gaseosa oxidante.

7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado por que el gel se calienta bajo atmósfera controlada libre de oxígeno y cualquier otra especie gaseosa oxidante.

8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado por que la atmósfera controlada es de nitrógeno.

9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado por que *x* tiene un valor comprendido entre 0,01 y 0,1 incluidos ambos límites; *y* tiene un valor de 1; y *n* está comprendido entre 20 y 50 incluidos ambos límites.

10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado por que la al menos una fuente de aluminio es un compuesto de aluminio seleccionado dentro del grupo compuesto por un hidróxido de aluminio, un óxido de aluminio, un óxido de aluminio parcialmente hidratado, una sal de aluminio y cualquier combinación de los mismos.

11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado por que la al menos una fuente de fósforo es un compuesto de fósforo seleccionado dentro del grupo compuesto por ácido fosfórico, ácido fosforoso y cualquier mezcla de ellos.

12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizado por que la al menos una fuente de titanio es un compuesto de titanio en estado de oxidación (III).

13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, caracterizado por que la al menos una fuente de titanio es un compuesto de titanio en estado de oxidación (III) seleccionado dentro del grupo compuesto por $TiCl_3$ sólido, $TiCl_3$ disuelto en agua, $TiCl_3$ disuelto en disoluciones ácidas, TiF_3 y cualquier mezcla de ellos.

14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 13, caracterizado por que se adiciona a la mezcla al menos

un compuesto orgánico R que actúa como agente director de estructura.

15. Método según la reivindicación 14, caracterizado por que el al menos un compuesto orgánico es seleccionado dentro del grupo compuesto por aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, aminas lineales, aminas cíclicas y sales de amonio cuaternario.

16. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15, caracterizado por que la composición de la mezcla que da lugar al gel responde a la siguiente relación molar:

$$(y-x)Al:xTi:yP:zR:nH_2O,$$

donde *x* puede variar entre 0,01 y 0,3; *y* puede variar entre 0,5 y 1,5; *n* puede variar entre 5 y 300, y z se adiciona en una proporción molar comprendida entre 0,5 y 2, incluidos ambos límites en todos los casos.

17. Método según la reivindicación 16, caracterizado por que el compuesto orgánico R se adiciona a la mezcla en una proporción molar tal que *z* varía entre 0,5 y 1, incluidos ambos límites.

18. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 17, caracterizado por que se adiciona a la mezcla al menos una especie química para modificar o controlar el pH, tal como cualquier tipo de ácido fuerte o ácido más débil, o de base fuerte o base más débil, o una disolución acuosa tampón.

19. Método según la reivindicación 18, caracterizado por que la especie química es seleccionada dentro del grupo compuesto por HCl, HNO_3, ácido acético, NaOH, KOH y NH_3.

20. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 19, caracterizado por que la mezcla se lleva a cabo adicionando primero la fuente de fósforo en el agua, a continuación la fuente de Ti de estado de oxidación inferior a (IV) hasta formar una mezcla homogénea y, sobre ella, añadiendo lentamente la fuente de aluminio hasta originar una suspensión también homogénea.

21. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 20, caracterizado por que tras la adición de los reactivos y antes de someter la mezcla a calentamiento, dicha mezcla se mantiene en agitación al menos a 300 r.p.m. durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 4 horas, incluidos ambos límites.

22. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 21, caracterizado por que el calentamiento se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 2 horas y 20 días, incluidos ambos límites.

23. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 22, caracterizado por que tras el calentamiento, los aluminofosfatos obtenidos que comprenden Ti(III) se filtran, se lavan con abundante agua, y se secan.

24. Método según la reivindicación anterior, caracterizado por que los aluminofosfatos obtenidos que comprenden Ti(III) se filtran, se lavan con abundante agua, y se secan bajo atmósfera controlada libre de oxígeno u otra especie gaseosa oxidante, para mantener la forma oxidada (III) del Ti.

25. Método según la reivindicación 23, caracterizado por que los aluminofosfatos se secan al aire, lo que conlleva la oxidación espontánea del Ti de su estado (III) a (IV).

26. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 24, caracterizado por que los aluminofosfatos cristalinos microporosos inorgánicos que comprenden Ti(III) obtenidos se mantienen bajo atmósfera controlada, libre de oxígeno u otra especie gaseosa oxidante para mantener el Ti de su estructura en estado de oxidación (III).

27. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 24, caracterizado por que los aluminofosfatos cristalinos microporosos inorgánicos que comprenden Ti(III) obtenidos se exponen a una atmósfera con oxígeno u otra especie gaseosa oxidante, lo que conlleva la oxidación del Ti de su estructura a un estado (IV) formándose así aluminofosfatos de Ti(IV).

28. Gel obtenible mediante la etapa de mezcla de reactivos del método descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 y 20.

29. Gel según la reivindicación anterior, caracterizado por que presenta un pH inferior a 2 cuando no comprende ningún compuesto orgánico R que actúa como agente director de estructura, o un pH comprendido entre 3 y 10 cuando comprende dicho agente R.

30. Aluminofosfatos que comprenden titanio (III) en su estructura, obtenibles mediante el método descrito según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 24 y la reivindicación 26.

31. Aluminofosfatos que comprenden titanio (IV) en su estructura, obtenibles mediante el método descrito según la reivindicación 25 ó 27.

32. Uso de los materiales aluminofosfatos descritos en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 30 y 31 como catalizadores.

33. Uso según la reivindicación anterior, en reacciones de oxidación selectiva de compuestos orgánicos.

34. Uso según la reivindicación anterior, en reacciones de oxidación selectiva de olefinas o alcoholes.

35. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 32 a 34, en reacciones de oxidación selectiva de un doble enlace de olefinas.

36. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 32 a 34, en reacciones de oxidación selectiva de una posición alílica a doble enlace de olefinas.

37. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 32 a 34, en reacciones de polimerización de olefinas.

38. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 32 a 34, en reacciones de oligomerización de olefinas.

39. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 32 a 34, en reacciones de dimerización de olefinas.

40. Uso según la reivindicación 32, en reacciones de catálisis ácida.

41. Uso según la reivindicación anterior, en reacciones de catálisis ácida de deshidratación de alcoholes.

FIGURAS

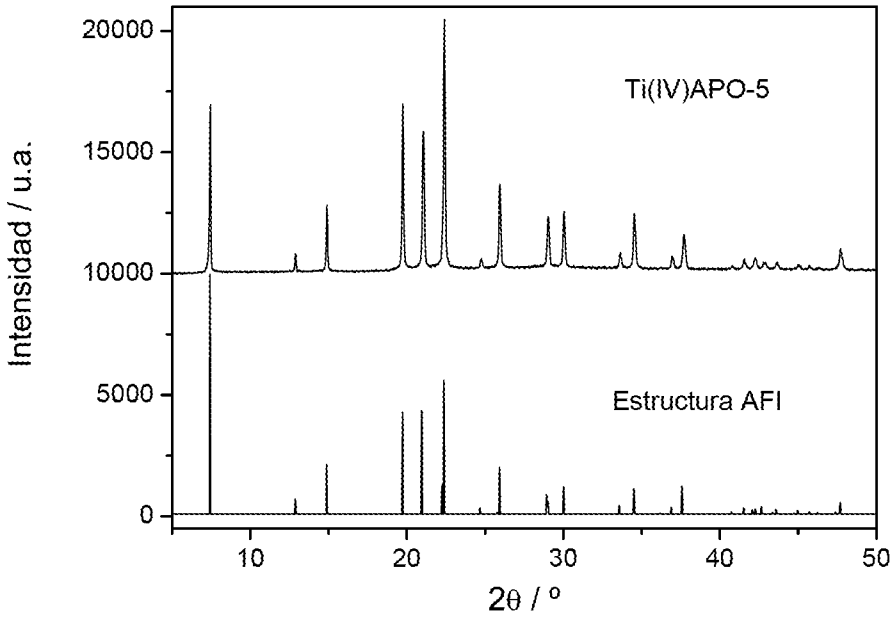

Figura 1

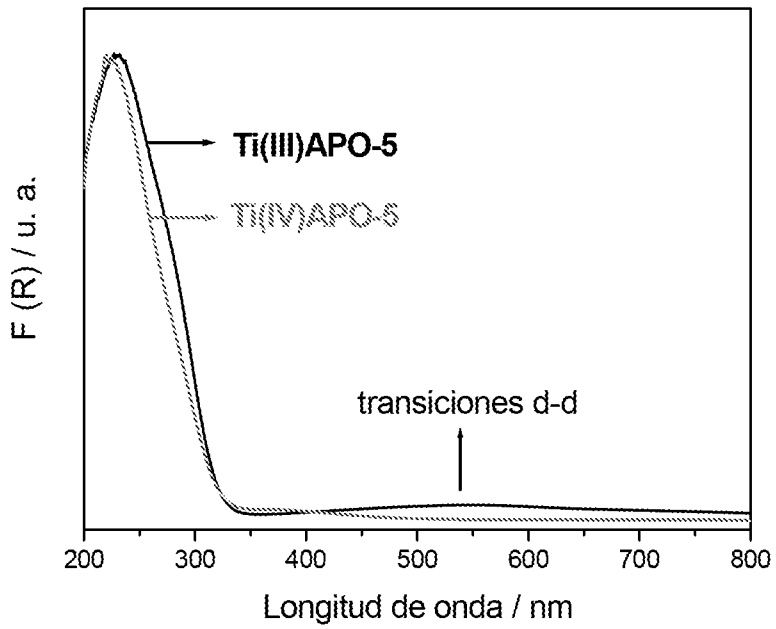

Figura 2

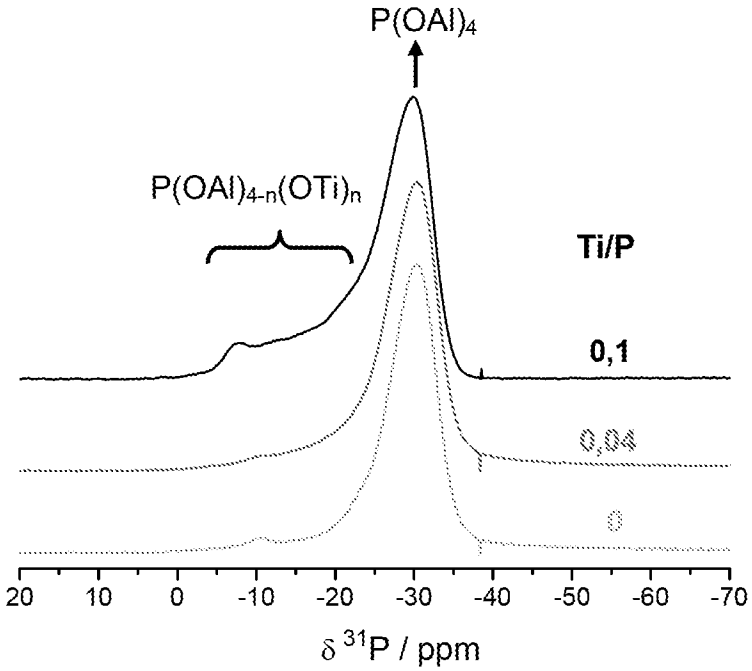

Figura 3

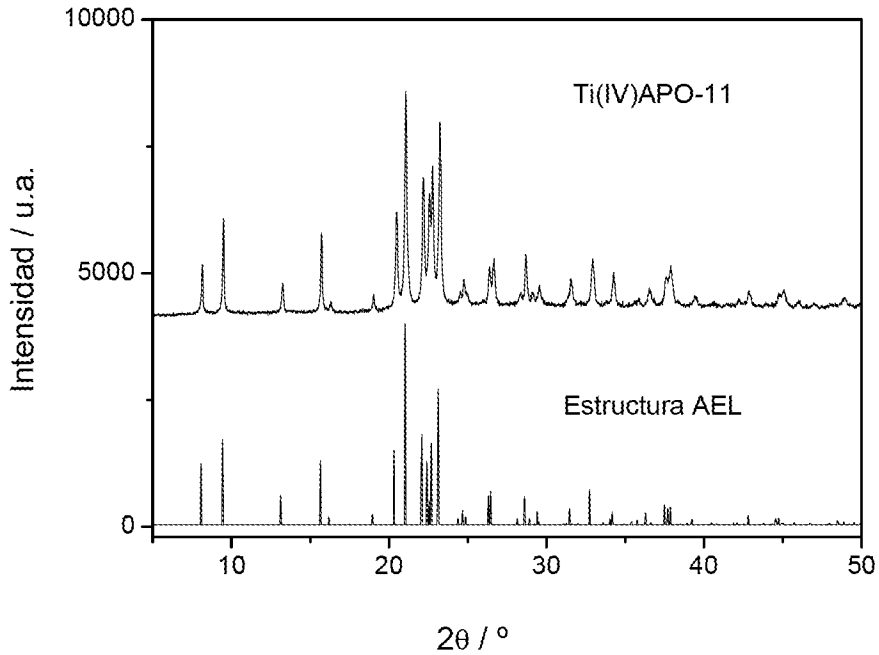

Figura 4

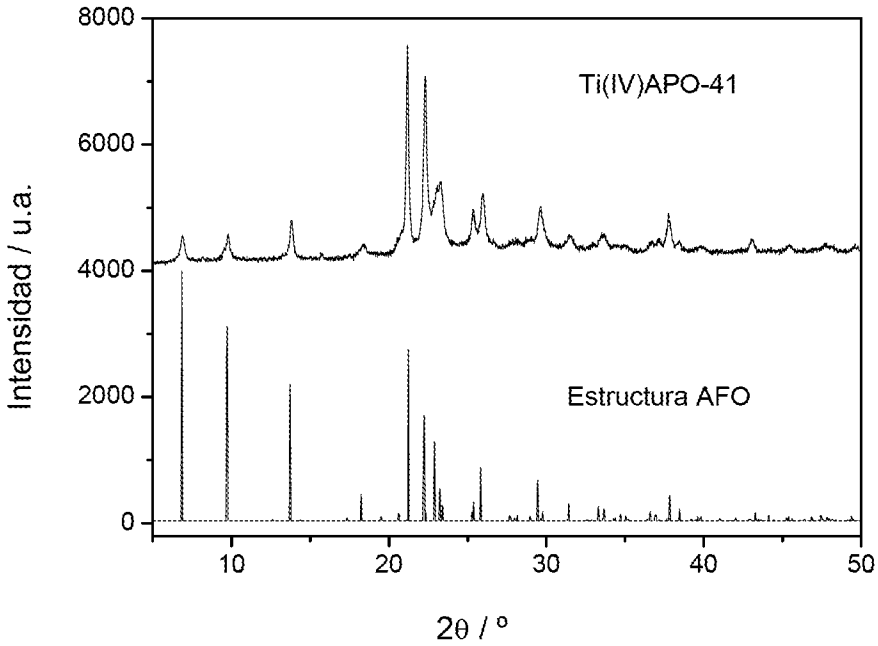
8000
6000
4000
2000
0
Intensidad / u.a.
Ti(IV)APO-41
Estructura AFO
10
20
30
40
50
2θ / º

Figura 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2012/070436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B37/06 (2006.01)
B01J29/84 (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MAURELLI, S., et al., Elucidating the nature and reactivity of Ti ions incorporated in the framework of AlPO-5 molecular sieves. New evidence from 31P HYSCORE spectroscopy. Journal of the American Chemical Society, 2011, Vol.133, págs.7340-7343.	1-41
A	VENKATATHRI, N., et al., Synthesis and characterization of a novel titanium aluminophosphate hollow nanosphere, Materials Science and Engineering C, 2009, Vol.29, págs.242-245. Paragraph: "3.Results and discussion".	1-41
A	SASIDHARAN, M., et al., Synthesis, characterization and catalytic activity of SnAPO-5 in hydrogenation reaction, Indian Journal of Chemistry, 2011, Vol.50A, págs.149-155.	1-41

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2/10/2012	**(08/10/2012)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer M. García Poza Telephone No. 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2012/070436

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
C01B37/06 (2006.01)
B01J29/84 (2006.01)
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

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

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

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	MAURELLI, S., et al., Elucidating the nature and reactivity of Ti ions incorporated in the framework of AlPO-5 molecular sieves. New evidence from 31P HYSCORE spectroscopy. Journal of the American Chemical Society, 2011, Vol.133, págs.7340-7343.	1-41
A	VENKATATHRI, N., et al., Synthesis and characterization of a novel titanium aluminophosphate hollow nanosphere, Materials Science and Engineering C, 2009, Vol.29, págs.242-245. Apartado: "3.Results and discussion".	1-41
A	SASIDHARAN, M., et al., Synthesis, characterization and catalytic activity of SnAPO-5 in hydrogenation reaction, Indian Journal of Chemistry, 2011, Vol.50A, págs.149-155.	1-41

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

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

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
2/10/2012	**08 de octubre de 2012 (08/10/2012)**
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 M. García Poza Nº de teléfono 91 3495568