(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 247 921**

(21) Número de solicitud: 200400968

(51) Int. Cl.:
C01B 33/46 (2006.01)
C10G 11/02 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación: **07.04.2004**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2006**

Fecha de la concesión: **20.04.2007**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.2007**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente: **16.06.2007**

(73) Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia**
CTT-Edif. I1 y I2
Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

(72) Inventor/es: **Corma Canós, Avelino y**
Díaz Cabañas, María José

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **Un material amorfo microporoso, procedimiento de preparación y su uso en la conversión catalítica de compuestos orgánicos.**

(57) Resumen:
Un material amorfo microporoso, procedimiento de preparación y su uso en la conversión catalítica de compuestos orgánicos.
La presente invención se refiere a un material amorfo microporoso caracterizado porque tiene una composición química en el estado calcinado y anhidro que puede representarse por la fórmula empírica:

$$x(M_{1/n}XO_2) : y\ YO_2 : SiO_2$$

en la que:
- x posee un valor inferior a 0.2; pudiendo ser igual a cero,
- y tiene un valor menor de 0.2; pudiendo ser igual a cero,
- M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; y una mezcla de los mismos,
- X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3, e
- Y es uno o más elementos en estado de oxidación +4,

que tiene una distribución uniforme de poro y un volumen de microporo mayor o igual de 0.05 $cm^3.g^{-1}$ y
que tiene una superficie específica superior a 100 $m^2.g^{-1}$;
a su procedimiento de preparación y a su uso.

ES 2 247 921 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Un material amorfo microporoso, procedimiento de preparación y su uso en la conversión catalítica de compuestos orgánicos.

Campo de la técnica

Tamices moleculares microporosos.

Antecedentes

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos formados por una red cristalina de tetraedros TO_4 que comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Son de composición variable, y T representa generalmente átomos con estado de oxidación formal +3 o +4, como por ejemplo Si, Ge, Ti, Al, B o Ga, entre otros.

La existencia de canales y cavidades de dimensiones regulares en el interior de las zeolitas origina una elevada área especifica. El hecho de que el tamaño de poro sea uniforme y con una distribución estrecha, en estos materiales cristalinos, permite adsorber selectivamente moléculas de distinto tamaño en función de las dimensiones de los canales.

Por otro lado, la estructura cristalina de cada zeolita, con un sistema de canales y cavidades específico, da lugar a un patrón de difracción de rayos X característico. Por tanto, las zeolitas se diferencian entre sí por su rango de composición química y su patrón de difracción de rayos X. Ambas características (estructura cristalina y composición química) determinan además las propiedades fisicoquímicas de cada zeolita y su posible aplicación en diferentes procesos industriales.

Se han desarrollado materiales micro y mesoporosos amorfos tales como silicatos, silicoaluminatos y silicotitanatos, entre otros, intentando conseguir propiedades de tamiz molecular, es decir, distribuciones de poro muy estrechas. En el caso de los materiales microporosos, cuando existía una distribución estrecha de poros, se ha visto que los materiales no podían considerarse completamente amorfos. De hecho, aunque no poseían orden a larga distancia, de acuerdo con los difractogramas de rayos X, sí poseían orden a corta distancia, tal y como ponía de manifiesto la espectroscopia de infrarrojo (IR), por lo que los autores concluían que su material contenía ya núcleos de un material cristalino, como podía ser una zeolita (Kragten, D. D.; Fedeyko, J. M.; Sawant, K. R.; Rimer, J. D.; Vlachos, D. G.; Lobo, R. F.; Tsapatsis, M. *Journal of Physical Chemistry B* (2003), 107(37), 10006-10016).

En el caso de los materiales mesoporosos, la síntesis de los tamices moleculares mesoporosos no cristalinos desarrollada por Kresge y colaboradores utilizando surfactantes ha abierto un nuevo campo de aplicaciones en adsorción, catálisis y electrónica (Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* (1992), 359(6397), 710-12).

Cabría pues esperar que el desarrollo de nuevos tamices moleculares microporosos no cristalinos podría abrir nuevas aplicaciones en los campos antes citados cuando se requieran poros menores de 2 nm, e incluso menores de 1 nm.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un material amorfo microporoso caracterizado porque tiene una composición química en el estado calcinado y anhidro que está representado por la siguiente fórmula empírica:

$$x\ (M_{1/n}XO_2) :\ y\ YO_2 : SiO_2$$

en la que:

- x posee un valor inferior a 0.2; preferentemente inferior a 0.1, pudiendo ser igual a cero,
- y tiene un valor menor de 0.2; preferentemente menor de 0.1, pudiendo ser igual a cero,
- M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; y una mezcla de los mismos,
- X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3, e
- Y es uno o más elementos en estado de oxidación +4,

que tiene una distribución uniforme de poro y un volumen de microporo mayor o igual de 0.05 $cm^3.g^{-1}$ y

que tiene una superficie específica superior a 100 $m^2.g^{-1}$.

En el material amorfo microporoso, X está seleccionado preferentemente entre Al, Ga, B, Fe, Cr y una mezcla de ellos, e Y está seleccionado preferentemente entre Ti, Ge, Sn, V y una mezcla de ellos.

Según una realización preferida dicho material amorfo microporoso está caracterizado porque tiene una composición química en el estado calcinado y anhidro que puede representarse por la siguiente fórmula empírica:

$$x\ (M_{1/n}XO_2) :\ y\ YO_2 : SiO_2$$

en la que:

- x posee un valor inferior a 0.1, pudiendo ser igual a cero;

- y tiene un valor menor de 0.1, pudiendo ser igual a cero;

- M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; y una mezcla de los mismos,

- X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3, e

- Y es uno o varios elementos químicos con estado de oxidación +4.

El elemento, o elementos, trivalente X está seleccionado preferentemente entre Al, Ga, B, Fe, Cr y una mezcla de ellos, Y está seleccionado preferentemente entre Ti, Ge, Sn, V y una mezcla de ellos, y entre los cationes inorgánicos que puede representar M, se pueden citar, por ejemplo uno o más metales alcalinos, alcalino térreos o mezclas de ellos.

Según una realización particular de la presente invención el material amorfo microporoso tiene una composición que corresponde a la fórmula:

$$x\ (M_{1/n}XO_2) : SiO_2$$

en la que:

- x posee un valor inferior a 0.2, pudiendo ser igual a cero,

- M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; y una mezcla de los mismos, y

- X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3.

Según una realización particular de la presente invención el material amorfo microporoso tiene una composición en el estado calcinado y anhidro que corresponde a la fórmula:

$$y\ YO_2 : SiO_2$$

en la que:

- y tiene un valor menor de 0.2, preferentemente menor de 0.1, pudiendo ser igual a cero; e

- Y es uno o varios elementos químicos con estado de oxidación +4 preferentemente Ti, Ge, Sn, V o una mezcla de ellos.

Según una realización particular de la presente invención el material amorfo microporoso tiene una composición en el estado calcinado y anhidro que corresponde a la fórmula

$$x\ (HXO_2) : SiO_2$$

en la que:

- x posee un valor inferior a 0.2, preferentemente inferior a 0.1, pudiendo ser igual a cero, y

- X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3, preferentemente Al, Ga, B, Fe, Cr o una mezcla de ellos.

Según una realización particular de la presente invención el material amorfo microporoso tiene una composición en el estado calcinado y anhidro que corresponde a la fórmula SiO_2.

El material no cristalino microporoso de la presente invención, que denominaremos genéricamente MAS, tiene una distribución de poro estrecha y uniforme en el rango del microporo.

Dicho material no cristalino microporoso se caracteriza porque su patrón de difracción de rayos X no presenta picos de difracción, y su espectro de IR no muestra bandas desarrolladas en la zona entre 400 y 600 cm^{-1}, bandas que son características de silicatos cristalinos, como por ejemplo las zeolitas.

La presente invención se refiere también a un método para sintetizar un material amorfo microporoso definido anteriormente, que comprende al menos:

- preparar una mezcla de reacción que comprende al menos:

  - una fuente de SiO_2,

  - uno o más compuestos orgánicos, y

  - agua,

- someter dicha mezcla a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200ºC, preferentemente entre 100 y 200ºC, hasta conseguir formación del material amorfo, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los intervalos:

  - ROH/SiO_2 = 0.01-3.0, preferiblemente 0.1-1.0,

  - H_2O/SiO_2 = 1-100, preferiblemente 1-50,

donde R es una o más compuestos orgánicos.

Opcionalmente la mezcla de reacción puede contener una fuente de iones fluoruro, en cuyo caso como fuente de iones fluoruro se puede usar, por ejemplo, ácido fluorhídrico o fluoruro amónico.

Según una realización particular, el método para sintetizar el material amorfo microporoso comprende:

- preparar una mezcla de reacción que comprende al menos:

  - una fuente de SiO_2,

  - una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y,

  - uno o más compuestos orgánicos,

  - agua,

- someter dicha mezcla a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200ºC, preferentemente entre 100 y 200ºC, hasta conseguir formación del material amorfo, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los intervalos:

  - ROH/SiO_2 = 0.01-3.0, preferiblemente 0.1-1.0

  - H_2O/SiO_2 = 1-100, preferiblemente 1-50, e

  - YO_2/SiO_2 = 0.001-0.2

donde Y es uno o más elementos en estado de oxidación +4, preferentemente Ti, Ge, Sn, V o una mezcla de ellos, y R es uno o más compuestos orgánicos. La adición de este, o estos elementos Y, puede realizarse anteriormente al calentamiento de la mezcla de reacción o en un tiempo intermedio durante dicho calentamiento. Opcionalmente la mezcla de reacción puede contener una fuente de iones fluoruro.

Según una realización particular adicional el método para sintetizar el material amorfo microporoso comprende:

- preparar una mezcla de reacción que comprende al menos:

  - una fuente de SiO_2,

  - una fuente de uno o varios elementos trivalentes X

  - uno o más compuestos orgánicos, y

- agua,

- someter dicha mezcla a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200ºC, preferentemente entre 100 y 200ºC, hasta conseguir formación del material amorfo, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los intervalos:

- ROH/SiO_2 = 0.01-3.0, preferiblemente 0.1-1.0

- H_2O/SiO_2 = 1-100, preferiblemente 1-50 y

- X_2O_3/SiO_2 = 0.001-0.1,

donde X es uno o más elementos en estado de oxidación +3, preferentemente seleccionados entre Al, Ga, B, Fe, Cr y una mezcla de ellos, y R es uno o más compuestos orgánicos. La adición de este o estos elementos trivalentes puede realizarse anteriormente al calentamiento de la mezcla de reacción o en un tiempo intermedio durante dicho calentamiento.

Opcionalmente la mezcla de reacción puede contener una fuente de iones fluoruro. En este caso, de manera preferida la proporción de iones fluoruro en la mezcla es HF/SiO_2 = 0.05-3.0.

Según una realización particular adicional el método para sintetizar dicho material amorfo microporoso comprende:

- preparar una mezcla de reacción que comprende al menos:

- una fuente de SiO_2,

- una fuente de uno o varios elementos trivalentes X,

- uno o más elementos M de carga +n,

- uno o más compuestos orgánicos, y

- agua,

- someter dicha mezcla a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200ºC, preferentemente entre 100 y 200ºC, hasta conseguir formación del material amorfo, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los intervalos

- ROH/SiO_2 = 0.01-3.0, preferiblemente 0.1-1.0,

- H_2O/SiO_2 = 1-100,

- X_2O_3/SiO_2 = 0.001-0.1,

donde X es uno o más elementos en estado de oxidación +3, M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n y mezclas de ellos; y R es uno o más compuestos orgánicos. La adición de este o estos elementos trivalentes X, puede realizarse anteriormente al calentamiento de la mezcla de reacción o en un tiempo intermedio durante dicho calentamiento.

Opcionalmente la mezcla de reacción puede contener una fuente de iones fluoruro. En este caso, de manera preferida la proporción de iones fluoruro en la mezcla es $M_{1/n}F/SiO_2$ = 0.05-3.0.

Según una realización particular adicional el método para sintetizar dicho material amorfo microporoso comprende:

- preparar una mezcla de reacción que comprende al menos:

- una fuente de SiO_2,

- una fuente de uno o varios elementos trivalentes X,

- una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y,

- uno o más elementos M de carga +n,

- uno o más compuestos orgánicos, y

- agua,

- someter dicha mezcla a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 20020, preferentemente entre 100 y 200ºC, hasta conseguir formación del material amorfo, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los intervalos:

- ROH/SiO_2 = 0.01-3.0, preferiblemente 0.1-1,

- H_2O/SiO_2 = 1-100, preferiblemente 1-50,

- X_2O_3/SiO_2 = 0.001-0.1, e

- YO_2/SiO_2 = 0.001-0.2,

donde X es uno o más elementos en estado de oxidación +3, Y es uno o más elementos en estado de oxidación +4, M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n, y una mezcla de los mismos, y R es uno o más compuestos orgánicos. La adición de este o estos elementos tri- y/o tetravalentes, X e Y, puede realizarse anteriormente al calentamiento de la mezcla de reacción o en un tiempo intermedio durante dicho calentamiento.

Opcionalmente la mezcla de reacción puede contener una fuente de iones fluoruro. En este caso, de manera preferida la proporción de iones fluoruro en la mezcla es $M_{1/n}F/SiO_2$ = 0.05-3.0.

Según una realización particular preferida, la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los intervalos:

ROH/SiO_2 = 0.1-1.0

$M_{1/n}F/SiO_2$ = 0-1.0

X_2O_3/SiO_2 = 0.001-0.05

YO_2/SiO_2 = 0.001-0.1,

H_2O/SiO_2 = 1-50,

donde X es uno o varios elementos trivalentes seleccionado entre Al, B, Ga, Fe y Cr, e Y es uno o varios elementos tetravalentes seleccionado entre Ti, Ge, Sn y V.

En el método de la presente invención, entre las fuentes de SiO_2 se pueden citar, por ejemplo, tetraetilortosilicato, sílice coloidal y sílice amorfa.

Entre los elementos en estado de oxidación +3 se puede usar el Al, pudiendo usar como fuente de aluminio, por ejemplo, alcóxidos de aluminio, óxidos de aluminio o sales de aluminio.

En cualquiera de las realizaciones del método de preparación del material amorfo descrito anteriormente el compuesto orgánico R está preferentemente en forma de hidróxido. Alternativamente, es posible utilizar el catión orgánico en forma de sal (por ejemplo, un haluro, preferiblemente cloruro, bromuro o ioduro).

Según una realización preferida del método de síntesis, el compuesto orgánico comprende uno o varios grupos amino. Dicho compuesto orgánico puede también comprender uno o varios grupos amonio.

Según una realización preferida del método de síntesis, el compuesto orgánico está seleccionado entre N(16)-metilesparteinio, hidróxido de 1,4-bisciclohexilpirrolidiniobutano, hidróxido de 1,8-bisquinuclidiniooctano, hidróxido de 1,4-bisciclohexilpirrolidiniobutano, hidróxido de hexametonio e hidróxido de tetraetilamonio.

El tratamiento térmico de la mezcla de reacción puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla. Una vez finalizada la preparación del material amorfo microporoso, se separa el producto sólido y se seca. La calcinación posterior a temperaturas entre 400 y 700ºC, preferiblemente entre 450 y 600ºC, muestra que los materiales son térmicamente estables, y se produce la descomposición de los restos orgánicos ocluidos y la salida de éstos, dejando libres los poros.

De manera general, la mezcla de reacción tiene una composición que responde a la fórmula empírica

$$a\ ROH :\ b\ M_{1/n}F :\ x\ X_2O_3 :\ y\ YO_2 :\ SiO_2 :\ w\ H_2O$$

donde X es uno o más elementos en estado de oxidación +3, Y es uno o más elementos en estado de oxidación +4, M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n, y una mezcla de los mismos, y R es uno o más compuestos orgánicos, y los valores de a, b, x, y, y w están en los rangos

a = ROH/SiO_2 = 0.01-3.0, preferiblemente 0.1-1.0

b = $M_{1/n}F/SiO_2$ = 0-3.0, preferiblemente 0.1-1.0

x = X_2O_3/SiO_2 = 0-0.01, preferiblemente 0-0.05

y = YO_2/SiO_2 = 0-0.2, preferiblemente 0-0.1,

w = H_2O/SiO_2 = 1-100, preferiblemente 1-50, más preferiblemente 1-20.

La presente invención se refiere también al uso del material amorfo microporoso definido anteriormente como catalizador en un proceso de conversión de compuestos orgánicos que comprende poner en contacto una alimentación con una cantidad de dicho catalizador.

Dicho proceso puede ser un proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos, preferentemente hidrocarburos.

Según realizaciones preferidas el proceso está seleccionado entre un proceso de hidrocraqueo, hidrocraqueo suave de hidrocarburos, hidrocraqueo suave de hidrocarburos funcionalizados, hidrocraqueo suave de hidrocarburos e hidrocarburos funcionalizados, hidroisomerización de olefinas, un proceso de isomerización de parafinas ligeras, desparafinado, isodesparafinado y un proceso de alquilación.

En el caso de un proceso de alquilación, dicha alquilación puede estar seleccionada entre alquilación de isoparafinas con olefinas, alquilación de olefinas con isoparafinas, alquilación de aromáticos con olefinas o alcoholes, alquilación de aromáticos sustituidos con olefinas o alcoholes, alquilación de compuestos tiofénicos con olefinas o alcoholes, alquilación de compuestos alquiltiofénicos con olefinas o alcoholes y alquilación de compuestos alquilbenzotiofenicos con olefinas o alcoholes. De manera especialmente preferida, dicha alquilación es la alquilación de benceno con propileno.

Según realizaciones alternativas del uso del material amorfo, microporoso, éste puede actuar como catalizador en un proceso que es una reacción de acilación de compuestos aromáticos sustituidos utilizando ácidos, cloruros de ácido o anhídridos de ácidos orgánicos como agentes acilantes.

Según una realización alternativa adicional el proceso es una oxidación selectiva de compuestos orgánicos usando un oxidante seleccionado entre H_2O_2, peróxidos orgánicos e hidroperóxidos orgánicos.

Según una realización alternativa adicional el proceso está seleccionado entre una reacción de oxidación de tipo Meerwein-Pondorf-Verley y una reacción de oxidación de tipo Baeyer-Villiger.

En el caso de contener Ti, dicho material amorfo microporoso se puede usar como catalizador en un proceso de epoxidación de olefinas, oxidación de alcanos, oxidación de alcoholes y oxidación de compuestos orgánicos que contengan azufre y que puedan producir sulfóxidos y sulfonas, utilizando hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo H_2O_2, tertbutilhidroperóxido, hidroperóxido de cumeno u oxígeno molecular como agentes oxidantes y en amoximación de cetonas, y más específicamente de ciclohexanona a ciclohexanona oxima con NH_3 y H_2O_2, o NH_3 y O_2.

En el caso de contener Sn el material amorfo microporoso de la presente invención se puede usar como catalizador en una oxidación de tipo Baeyer-Villiger utilizando H_2O_2 como agente oxidante.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra el diagrama de difracción de rayos X de una muestra del material amorfo microporoso de la invención, preparado según el ejemplo 1, usando N(16)-metilesparteinio, y antes de calcinar.

La figura 2 muestra el espectro IR de una muestra del material amorfo microporoso de la invención, denominado MAS-1, preparado según el ejemplo 1, usando N(16)-metilesparteinio y antes de calcinar.

La figura 3 muestra la distribución de poro de una muestra del material amorfo microporoso de la invención, preparado según el ejemplo 1, usando N(16)-metilesparteinio, y calcinado.

La figura 4 muestra el diagrama de difracción de rayos X de una muestra del material amorfo microporoso de la invención, preparado según el ejemplo 2, usando N(16)-metilesparteinio, y antes de calcinar.

La figura 5 muestra el diagrama de difracción de rayos X de una muestra del material amorfo microporoso de la invención conteniendo Ti, y preparado según el ejemplo 3, usando N(16)-metilesparteinio, y sin calcinar.

La figura 6 muestra el diagrama de difracción de rayos X de una muestra del material amorfo microporoso de la invención MAS-1 pura sílice, y preparada según el ejemplo 4, usando N(16)-metilesparteinio, y sin calcinar.

La figura 7 muestra el diagrama de difracción de rayos X de una muestra del material amorfo microporoso de la invención preparado según el ejemplo 5, denominado MAS-2, usando hidróxido de 1,8-bisquinuclidiniooctano, y sin calcinar.

La figura 8 muestra el espectro IR de una muestra del material amorfo microporoso de la invención preparado según el ejemplo 5, usando hidróxido de 1,8-bisquinuclidiniooctano, y sin calcinar.

La figura 9 muestra la distribución de poro de una muestra del material amorfo microporoso de la invención, preparado según el ejemplo 5, usando hidróxido de 1,8-bisquinuclidiniooctano, y calcinado.

La figura 10 muestra el diagrama de difracción de rayos X de una muestra del material amorfo microporoso de la invención preparado según el ejemplo 6, usando hidróxido de 1,8-bisquinuclidiniooctano, y sin calcinar.

La figura 11 muestra el diagrama de difracción de rayos X de una muestra del material amorfo microporoso de la invención preparado según el ejemplo 7, denominado MAS-3, usando hidróxido de 1,4-bisciclohexilpirrolidiniobutano, y sin calcinar.

La figura 12 muestra el espectro IR de una muestra del material amorfo microporoso de la invención preparado según el ejemplo 7, usando hidróxido de 1,4-bisciclohexilpirrolidiniobutano y sin calcinar.

La figura 13 muestra la distribución de poro de una muestra del material amorfo microporoso de la invención, preparado según el ejemplo 7, usando hidróxido de 1,4-bisciclohexilpirrolidiniobutano, y calcinado.

La figura 14 muestra el diagrama de difracción de rayos X de una muestra del material amorfo microporoso de la invención preparado según el ejemplo 8, usando hidróxido de 1,4-bisciclohexilpirrolidiniobutano, y sin calcinar.

La figura 15 muestra el diagrama de difracción de rayos X de una muestra del material amorfo microporoso de la invención preparado según el ejemplo 9, denominado MAS-4, usando hidróxido de hexametonio, y sin calcinar.

La figura 16 muestra el espectro IR de una muestra del material amorfo microporoso de la invención preparado según el ejemplo 9, usando hidróxido de hexametonio, y sin calcinar.

La figura 17 muestra la distribución de poro de una muestra del material amorfo microporoso de la invención, preparado según el ejemplo 9, usando hidróxido de hexametonio, y calcinado.

La figura 18 muestra el diagrama de difracción de rayos X de una muestra del material amorfo microporoso de la invención preparado según el ejemplo 10, denominado MAS-5, usando hidróxido de tetraetilamonio, y sin calcinar.

La figura 19 muestra el espectro IR de una muestra del material amorfo microporoso de la invención preparado según el ejemplo 10, usando hidróxido de tetraetilamonio, y sin calcinar.

La figura 20 muestra el diagrama de difracción de rayos X de una muestra del material amorfo microporoso de la invención preparado según el ejemplo 11, usando hidróxido de tetraetilamonio, y sin calcinar.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se hidrolizan 0.272 gramos de isopropóxido de aluminio y 4.167 gramos de tetraetilortosilicato en 11.00 gramos de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio con una concentración de 0.91 moles/Kg. La disolución obtenida se mantiene en agitación dejando evaporar todo el alcohol formado en la hidrólisis y el agua sobrante. Posteriormente, se añade 0.416 g de una disolución de ácido fluorhídrico (48.1% de HF en peso) y se sigue evaporando hasta que la mezcla de reacción alcanza una composición final:

$$SiO_2 : 0{,}033\ Al_2O_3 : 0{,}50\ ROH : 0{,}50\ HF : 2\ H_2O$$

donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

El gel se calienta a 175ºC en estático durante 16 horas en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100ºC es MAS1. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido, medido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija y empleando la radiación K_α del Cu, se muestra en la figura 1 y el espectro IR en la figura 2.

El material se calcina a 580ºC durante 3 horas en flujo de aire para eliminar la materia orgánica y los iones fluoruro ocluidos en su interior. El sólido denominado MAS-1 presenta un superficie específica de 738 m^2/g y un volumen

de microporo de 0.28 cm^3/g. El diámetro de poro es de 7.5 Å, y la distribución de poro medida por adsorción de Ar siguiendo el formalismo de Hovartz-Kavazoe se presenta en la figura 3.

Ejemplo 2

En 132.98 g de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio con una concentración de 0.94 moles/Kg se hidrolizan 52.08 g de tetraetilortosilicato y 2.04 g de isopropóxido de aluminio. La disolución obtenida se mantiene en agitación dejando evaporar el etanol y el isopropanol formados en la hidrólisis. Posteriormente, se añade 5.20 g de una disolución de ácido fluorhídrico (48.1% de HF en peso) y se sigue evaporando hasta que la mezcla alcanza la composición:

$$SiO_2 : 0{,}02\ Al_2O_3 : 0{,}50\ ROH : 0{,}50\ HF : 2\ H_2O$$

donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

El gel se calienta durante 16 horas en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175ºC en estático. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100ºC es MAS-1. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido se muestra en la figura 4.

El sólido denominado MAS-1, tras calcinar a 580ºC en flujo de aire durante 3 horas presenta un superficie específica de 643 m^2/g y un volumen de microporo de 0.24 cm^3/g.

Ejemplo 3

Se hidrolizan 0.19 g de tetraetilortotitanato y 8.33 g de tetraetilortosilicato en 24.39 g de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio con una concentración de 0.86 moles/Kg. En la disolución obtenida se deja evaporar todo el alcohol formado en la hidrólisis y parte del agua sobrante. Posteriormente, se añade 0.80 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición final del gel de síntesis es:

$$SiO_2 : 0{,}02\ TiO_2 : 0{,}50\ ROH : 0{,}50\ HF : 2\ H_2O$$

donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

El gel se calienta a 175ºC en estático durante 3 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100ºC es Ti-MAS-1. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido se muestra en la figura 5.

Ejemplo 4

Se hidrolizan 34.67 g de tetraetilortosilicato en 73.45 g de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio con una concentración de 1.133 moles/Kg, manteniendo en agitación y dejando evaporar todo el etanol formado en la hidrólisis. Posteriormente, se añade 3.55 g de una disolución de ácido fluorhídrico (46.9% de HF en peso) y se continúa evaporando hasta que la mezcla de reacción alcanza una composición final:

$$SiO_2 : 0{,}50\ ROH : 0{,}50\ HF : 3\ H_2O$$

donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

Tras 2 días de cristalización a 175ºC en agitación en autoclaves de acero con una funda interna de teflón, se obtiene MAS-1 pura sílice. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido se muestra en la figura 6.

Ejemplo 5

En 18.80 g de disolución de hidróxido de 1,8-bisquinuclidiniooctano con una concentración de 0.81 moles de OH/Kg se hidrolizan 6.34 g de tetraetilortosilicato y 0.12 g de isopropóxido de aluminio. La disolución obtenida se mantiene en agitación dejando evaporar el etanol y el isopropanol formados en la hidrólisis. Posteriormente, se añade 0.61 g de una disolución de ácido fluorhídrico (49.8% de HF en peso) y se sigue evaporando hasta que la mezcla alcanza la composición:

$$SiO_2 : 0{,}01\ Al_2O_3 : 0{,}25\ R(OH)_2 : 0{,}50\ HF : 15\ H_2O$$

donde $R(OH)_2$ es hidróxido de 1,8-bisquinuclidiniooctano.

El gel se calienta durante 7 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175ºC en agitación. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100ºC es MAS-2. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido se muestra en la figura 7 y el espectro IR en la figura 8.

El material se calcina a 580ºC durante 3 horas en flujo de aire para eliminar la materia orgánica y los iones fluoruro ocluidos en su interior. El sólido denominado MAS-2 presenta un superficie específica de 388 m^2/g y un volumen de microporo de 0.14 cm^3/g. El diámetro de poro es de 6.0 Å, y la distribución de poro medida por adsorción de Ar siguiendo el formalismo de Hovartz-Kavazoe se presenta en la figura 9.

Ejemplo 6

En 18.84 g de disolución de hidróxido de 1,8-bisquinuclidiniooctano con una concentración de 1.06 moles OH/Kg se hidrolizan 8.32 g de tetraetilortosilicato y 0.16 g de isopropóxido de aluminio. La disolución obtenida se mantiene en agitación dejando evaporar el etanol y el isopropanol formados en la hidrólisis. Posteriormente, se añade 0.85 g de una disolución de ácido fluorhídrico (46.9% de HF en peso) y se sigue evaporando hasta que la mezcla alcanza la composición:

$$SiO_2 : 0{,}01\ Al_2O_3 : 0{,}50\ R(OH)_2 : 0{,}50\ HF : 15\ H_2O$$

donde $R(OH)_2$ es hidróxido de 1,8-bisquinuclidiniooctano.

El gel se calienta durante 3 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 150ºC en agitación. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100ºC es MAS-2. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido se muestra en la figura 10.

Ejemplo 7

Se hidrolizan 1.27 gramos de isopropóxido de aluminio y 12.93 gramos de tetraetilortosilicato en 70.04 gramos de disolución de hidróxido de 1,4-bisciclohexilpirrolidiniobutano con una concentración de 0.47 moles OH/Kg. La disolución obtenida se mantiene en agitación dejando evaporar todo el alcohol formado en la hidrólisis y el agua sobrante. Posteriormente, se añade 1.33 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso) y se sigue evaporando hasta que la mezcla de reacción alcanza una composición final:

$$SiO_2 : 0{,}05\ Al_2O_3 : 0{,}27\ R(OH)_2 : 0{,}54\ HF : 7{,}25\ H_2O$$

donde ROH es hidróxido de 1,4-bisciclohexilpirrolidiniobutano.

El gel se calienta a 175ºC en agitación durante 5 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100ºC es MAS-3. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido se muestra en la figura 11 y el espectro IR en la figura 12.

El material se calcina a 580ºC durante 3 horas en flujo de aire para eliminar la materia orgánica y los iones fluoruro ocluidos en su interior. El sólido denominado MAS-1 presenta un superficie específica de 418 m^2/g y un volumen de microporo de 0.15 cm^3/g. El diámetro de poro es de 6.2 Å y la distribución de poro medida por adsorción de Ar siguiendo el formalismo de Hovartz-Kavazoe se presenta en la figura 13.

Ejemplo 8

En 38.75 g de disolución de hidróxido de 1,4-bisciclohexilpirrolidiniobutano con una concentración de 0.28 moles OH/Kg se hidrolizan 8.65 g de tetraetilortosilicato y 0.34 g de isopropóxido de aluminio. La disolución obtenida se mantiene en agitación dejando evaporar el etanol y el isopropanol formados en la hidrólisis. Posteriormente, se añade 0.88 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso) y se sigue evaporando hasta que la mezcla alcanza la composición:

$$SiO_2 : 0{,}02\ Al_2O_3 : 0{,}27\ R(OH)_2 : 0{,}54\ HF : 7{,}25\ H_2O$$

donde ROH es hidróxido de 1,4-bisciclohexilpirrolidiniobutano.

El gel se calienta durante 4 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175ºC en agitación. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100ºC es MAS-3. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido se muestra en la figura 14.

Ejemplo 9

En 39.01 g de disolución de hidróxido de hexametonio con una concentración de 0.84 moles OH/Kg se disuelven 0.24 g de GeO_2. En la disolución obtenida se hidrolizan 11.84 g de tetraetilortosilicato, y se mantiene en agitación dejando evaporar el etanol formado. Posteriormente, se añade 1.37 g de una disolución de ácido fluorhídrico (48.1 de HF en peso) y se sigue evaporando hasta que la mezcla alcanza la composición:

$$0{,}96\ SiO_2 : 0{,}04\ GeO_2 : 0{,}28\ R(OH)_2 : 0{,}56\ HF : 7\ H_2O$$

donde $R(OH)_2$ es hidróxido de hexametonio.

El gel se calienta durante 5 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 135ºC en agitación. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100ºC es MAS-4. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido se muestra en la figura 15 y el espectro IR en la figura 16.

El material se calcina a 580ºC durante 3 horas en flujo de aire para eliminar la materia orgánica y los iones fluoruro ocluidos en su interior. El sólido denominado MAS-4 presenta una superficie específica de 348 m^2/g y un volumen de microporo de 0.13 cm^3/g. El diámetro de poro es de 5.5 Å y la distribución de poro medida por adsorción de Ar siguiendo el formalismo de Hovartz-Kavazoe se presenta en la figura 17.

Ejemplo 10

Se añaden 19.9 g de tetraetilortosilicato sobre 14.39 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) al 40% en peso y 3 g de agua y se agita la mezcla. A continuación se adiciona una solución que contiene 0.32 g de aluminio metálico (99.95%) previamente disuelto en 9 g de TEAOH (40%). Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añaden 2.15 g de una disolución acuosa de ácido fluorhídrico (48% de HF en peso). La composición del gel es:

$$SiO_2 : 0{,}062\ Al_2O_3 : 0{,}665\ ROH : 0{,}54\ HF : 7\ H_2O.$$

donde ROH es hidróxido de tetraetilamonio.

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 140ºC durante 6 días en una estufa provista de un sistema de rotación. Transcurrido este tiempo se recuperan, mediante filtración, lavado con agua y posterior secado a 100ºC, 27.9 g de sólido por 100 g de gel. El sólido obtenido es MAS-5, y su patrón de difracción de rayos X se muestra en la figura 18 y el espectro IR en la figura 19.

El material se calcina a 580ºC durante 3 horas en flujo de aire para eliminar la materia orgánica y los iones fluoruro ocluidos en su interior.

Ejemplo 11

Se hidrolizan 15.00 gramos de tetraetilortosilicato en 16.36 gramos de disolución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) al 40% en peso y 3 g de agua y se agita la mezcla. La disolución obtenida se mantiene en agitación dejando evaporar todo el alcohol formado en la hidrólisis y el agua sobrante. Posteriormente, se añade 1.56 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso) y se sigue evaporando hasta que la mezcla de reacción alcanza una composición final:

$$SiO_2 : 0{,}54\ ROH : 0{,}54\ HF : 7\ H_2O$$

donde ROH es hidróxido de tetraetilamonio.

El gel se calienta a 175ºC en agitación durante 4 horas en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100ºC es MAS-5, y su difractograma se muestra en la figura 20.

Ejemplo 12

En este ejemplo se muestra la actividad catalítica de un catalizador bifuncional formado por una función ácida (MAS, preparado según ejemplo 2) y una función hidrogenante-deshidrogenante (Pt 1.0% en peso), introducido por impregnación a partir de una solución acuosa de ácido hexacloro platínico, para el hidrocraqueo de n-hexadecano. La reacción se llevó a cabo, en un reactor continuo de lecho fijo, a 270ºC, 40 bares de presión, con una relación molar H_2/hexadecano de 95 y un tiempo de contacto (W/F) de 0.27 horas. En estas condiciones la conversión de n-hexadecano fue de 84.6% con una selectividad a isómeros C_{16} del 2.3% y una selectividad a productos de hidrocraqueo

del 97.7%. Entre los productos de hidrocraqueo no se detectaron productos con uno o dos átomos de carbono. El rendimiento a productos C_5-C_7 fue del 35.8%.

Ejemplo 13

En este ejemplo se muestra la actividad de un catalizador bifuncional formado por una función ácida (MAS, preparado según ejemplo 2) y una función hidrogenante (Pt, 1% en peso), introducido por impregnación a partir de una solución acuosa de ácido hexacloro platínico, para el hidrocraqueo de un gasoil hidrotratado conteniendo 10.6% en peso de hidrocarburos con un punto de ebullición entre 250ºC y 380ºC, y 89.4% con punto de ebullición por encima de 380ºC, y un contenido de azufre de 87 ppm. Las condiciones de reacción fueron: 370ºC, 0.2 horas tiempo de contacto (W/F), 50 bares de presión y relación en volumen en condiciones normales de H_2/gasoil = 988.

Después de ocho horas en estas condiciones de reacción, la conversión (380ºC) fue de 56.4% con rendimientos a gases del 0.7%, a nafta (65º-150ºC) del 12.5%, a keroseno (150º-250ºC) del 20.1%, y a destilados medios (250º-380ºC) del 23.0%.

Ejemplo 14

En este ejemplo se muestra la actividad catalítica para craqueo catalítico de un material MAS preparado según ejemplo 2, en el que se utiliza n-decano como reactivo. Las condiciones de reacción fueron: presión atmosférica, relación en peso catalizador/alimentación de 0.70, temperatura de 500ºC y tiempo de reacción de 60 segundos. En estas condiciones la conversión fue del 33%.

Ejemplo 15

En este ejemplo se muestra la actividad catalítica para el craqueo de un gasoil de vacío, del material MAS preparado según ejemplo 2. Las condiciones de reacción fueron: presión atmosférica, relación catalizador/alimentación 0.65 en peso, temperatura de reacción de 500ºC y, tiempo de reacción de 60 segundos. La conversión fue del 60% en peso, con un rendimiento a gases, gasolina, diesel y coque del 19.1, 23.2, 14.0 y 3.7%, respectivamente, siendo la relación propileno/propano en los gases del 4.9, para un rendimiento en propileno del 7%.

REIVINDICACIONES

1. Un material amorfo microporoso **caracterizado** porque tiene una composición química en el estado calcinado y anhidro que puede representarse por la fórmula empírica:

$$x\ (M_{1,n}XO_2) :\ y\ YO_2 : SiO_2$$

en la que:

- x posee un valor inferior a 0.2; pudiendo ser igual a cero,

- y tiene un valor menor de 0.2; pudiendo ser igual a cero,

- M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n, y una mezcla de los mismos,

- X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3, e

- Y es uno o más elementos en estado de oxidación +4, que tiene una distribución uniforme de poro y un volumen de microporo mayor o igual de 0.05 $cm^3 . g^{-1}$ y

que tiene una superficie específica superior a 100 $m^2.g^{-1}$.

2. Un material amorfo microporoso, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque tiene una composición química en el estado calcinado y anhidro que puede representarse por la fórmula empírica:

$$x\ (M_{1/n}XO_2) :\ y\ YO_2 : SiO_2$$

en la que:

- x posee un valor inferior a 0.1, pudiendo ser igual a cero;

- y tiene un valor menor de 0.1, pudiendo ser igual a cero;

- M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; y una mezcla de los mismos,

- X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3, e

- Y es uno o varios elementos químicos con estado de oxidación +4.

3. Un material amorfo microporoso según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque X está seleccionado entre Al, Ga, B, Fe, Cr y una mezcla de ellos.

4. Un material amorfo microporoso según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque Y está seleccionado entre Ti, Ge, Sn, V y una mezcla de ellos.

5. Un material amorfo microporoso según una de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque su composición corresponde a la fórmula:

$$x\ (M_{1/n}XO_2) : SiO_2$$

en la que:

- x posee un valor inferior a 0.2, pudiendo ser igual a cero,

- M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; y una mezcla de los mismos, y

- X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3.

6. Un material amorfo microporoso según una de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque su composición en el estado calcinado y anhidro puede representarse por la fórmula empírica

$$y\ YO_2 : SiO_2$$

en la que:

- y tiene un valor menor de 0.2, pudiendo ser igual a cero; e

- Y es uno o varios elementos químicos con estado de oxidación +4.

7. Un material amorfo microporoso según una de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque su composición química en el estado calcinado y anhidro se representar por la fórmula empírica

$$x\ (HXO_2) : SO_2$$

en la que:

- x posee un valor inferior a 0.2, pudiendo ser igual a cero, y

- X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3.

8. Un material amorfo microporoso según una de las, reivindicaciones 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque su composición química en el estado calcinado y anhidro se representa por la fórmula empírica SiO_2.

9. Un método para sintetizar un material amorfo microporoso definido en una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque comprende:

- preparar una mezcla de reacción que comprende al menos:

  - una fuente de SiO_2,

  - uno o más compuestos orgánicos, y

  - agua,

- someter dicha mezcla a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200ºC, hasta conseguir formación del material amorfo, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los intervalos

  - ROH/SiO_2 = 0.01-3,

  - H_2O/SiO_2 = 1-100,

donde R es una o más compuestos orgánicos.

10. Un método para sintetizar un material amorfo según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la mezcla de reacción comprende además una fuente de iones fluoruro.

11. Un método para sintetizar un material amorfo según una de las reivindicaciones 9 ó 10, **caracterizado** porque comprende:

- preparar una mezcla de reacción que comprende al menos:

  - una fuente de SiO_2,

  - una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y,

  - uno o más compuestos orgánicos,

  - agua,

- someter dicha mezcla a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200ºC, hasta conseguir formación del material amorfo, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los intervalos:

  - ROH/SiO_2 = 0.01-3.0,

  - H_2O/SiO_2 = 1-100, e

  - YO_2/SiO_2 = 0.001-0.2,

donde Y es uno o más elementos en estado de oxidación +4, y R es uno o más compuestos orgánicos.

12. Un método para sintetizar un material amorfo según la reivindicación 9 ó 10, **caracterizado** porque comprende:

- preparar una mezcla de reacción que comprende:

  - una fuente de SiO_2,

  - una fuente de uno o varios elementos trivalentes X,

  - uno o más compuestos orgánicos, y

  - agua,

- someter dicha mezcla a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200ºC, hasta conseguir formación del material amorfo, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los intervalos

  - ROH/SiO_2 = 0.01-3.0,

  - H_2O/SiO_2 = 1-100, y

  - X_2O_3/SiO_2 = 0.001-0.1,

donde X es uno o más elementos en estado de oxidación +3 y R es uno o más compuestos orgánicos.

13. Un método para sintetizar un material amorfo según una de las reivindicaciones 9 ó 10, **caracterizado** porque comprende:

- preparar una mezcla de reacción que comprende:

  - una fuente de SiO_2,

  - una fuente de uno o varios elementos trivalentes X,

  - uno o más elementos M de carga +n,

  - uno o más compuestos orgánicos, y

  - agua,

- someter dicha mezcla a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200ºC, hasta conseguir formación del material amorfo, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los intervalos

  - ROH/SiO_2 = 0.01-3.0,

  - H_2O/SiO_2 = 1-100, y

  - X_2O_3/SiO_2 = 0.001-0.1,

donde X es uno o más elementos en estado de oxidación +3, M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n, y mezclas de ellos, y R es uno o más compuestos orgánicos.

14. Un método para sintetizar un material amorfo según una de las reivindicaciones 9 ó 10, **caracterizado** porque comprende:

- preparar una mezcla de reacción que comprende:

  - una fuente de SiO_2,

  - una fuente de uno o varios elementos trivalentes X,

  - una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y,

  - uno o más elementos M de carga +n,

  - uno o más compuestos orgánicos, y

  - agua,

- someter dicha mezcla a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200ºC, hasta conseguir formación del material amorfo, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los intervalos:

- ROH/SiO_2 = 0.01-3.0,
- H_2O/SiO_2 = 1-100,
- X_2O_3/SiO_2 = 0.001-0.1,
- YO_2/SiO_2 = 0.001-0.2,

donde X es uno o más elementos en estado de oxidación +3, Y es uno o más elementos en estado de oxidación +4, M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; y una mezcla de los mismos, y R es uno o más compuestos orgánicos.

15. Un método para sintetizar un material amorfo según la reivindicación 14, en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

ROH/SiO_2 = 0.1-1.0

X_2O_3/SiO_2 = 0.001-0.05,

YO_2/SiO_2 = 0.001-0.1,

H_2O/SiO_2 = 1-50,

donde X es uno o varios elementos trivalentes seleccionado entre Al, B, Ga, Fe y Cr, e Y es uno o varios elementos tetravalentes seleccionado entre Ti, Ge, Sn y V.

16. Un método para sintetizar un material amorfo según la reivindicación 14, en el que la mezcla de reacción tiene una composición que responde a la fórmula empírica

$$a\ ROH :\ b\ M_{1/n}F : x\ X_2O_3 :\ y\ YO_2 : SiO_2 :\ w\ H_2O$$

donde X es uno o más elementos en estado de oxidación +3, Y es uno o más elementos en estado de oxidación +4, M está seleccionado entre H^+, uno o varios cationes inorgánicos de carga +n, y una mezcla de los mismos, y R es uno o más compuestos orgánicos,

y los valores de a, b, x, y, y w están en los intervalos:

a = ROH/SiO_2 = 0.1-3.0,

b = $M_{1/n}F/SiO_2$ = 0.1-3.0,

x = X_2O_3/SiO_2 = 0-0.05,

y = YO_2/SiO_2 = 0-0.1, y

w = H_2O/SiO_2 = 1-50.

17. Un método para sintetizar un material amorfo según una de las reivindicaciones 9 a 16, en el que la mezcla se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 100 y 200ºC.

18. Un método para sintetizar un material amorfo según una de las reivindicaciones 9 a 17, en el que el compuesto orgánico R está en forma de hidróxido.

19. Un método para sintetizar un material amorfo según una de las reivindicaciones 9 a 17 en el que el compuesto orgánico comprende uno o varios grupos amino.

20. Un método para sintetizar un material amorfo según una de las reivindicaciones 9 a 17 en el que el compuesto orgánico comprende uno o varios grupos amonio.

21. Un método para sintetizar un material amorfo según una de las reivindicaciones 9 a 17 en el que el compuesto orgánico está seleccionado entre N(16)-metilesparteinio, hidróxido de 1,4-bisciclohexilpirrolidiniobutano, hidróxido de 1,8-bisquinuclidiniooctano, hidróxido de 1,4-bisciclohexilpirrolidiniobutano, hidróxido de hexametonio e hidróxido de tetraetilamonio.

22. Uso de un material amorfo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 como catalizador en un proceso de conversión de compuestos orgánicos que comprende poner en contacto una alimentación con una cantidad de dicho catalizador.

23. Uso según la reivindicación 22 **caracterizado** porque el proceso es un proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos.

24. Uso de un material amorfo según la reivindicación 23 **caracterizado** porque dichos compuestos orgánicos son hidrocarburos.

25. Uso de un material amorfo según la reivindicación 22, **caracterizado** porque el proceso está seleccionado entre un proceso de hidrocraqueo, hidrocraqueo suave de hidrocarburos, hidrocraqueo suave de hidrocarburos funcionalizados, hidrocraqueo suave de hidrocarburos e hidrocarburos funcionalizados, hidroisomerización de olefinas, un proceso de isomerización de parafinas ligeras, desparafinado, isodesparafinado y un proceso de alquilación.

26. Uso de un material amorfo, según la reivindicación 25, **caracterizado** porque el proceso de alquilación está seleccionado entre alquilación de isoparafinas con olefinas, alquilación de olefinas con isoparafinas, alquilación de aromáticos con olefinas o alcoholes, alquilación de aromáticos sustituidos con olefinas o alcoholes, alquilación de compuestos tioféncos con olefinas o alcoholes, alquilación de compuestos alquiltioféncos con olefinas o alcoholes, alquilación de compuestos alquilbenzotiofenicos con olefinas o alcoholes.

27. Uso de un material amorfo, según la reivindicación 25, **caracterizado** porque el proceso de alquilación es la alquilación de benceno con propileno.

28. Uso de un material amorfo según la reivindicación 22, **caracterizado** porque el proceso es una reacción de acilación de compuestos aromáticos sustituidos utilizando ácidos, cloruros de ácido o anhídridos de ácidos orgánicos como agentes acilantes.

29. Uso de un material amorfo según la reivindicación 22, **caracterizado** porque el proceso es una oxidación selectiva de compuestos orgánicos usando un oxidante seleccionado entre H_2O_2, peróxidos orgánicos e hidroperóxidos orgánicos.

30. Uso de un material amorfo según la reivindicación 22, **caracterizado** porque el proceso está seleccionado entre una reacción de oxidación de tipo Meerwein-Pondorf-Verley y una reacción de oxidación de tipo Baeyer-Villiger.

31. Uso de un material amorfo según la reivindicación 22 **caracterizado** porque dicho material amorfo comprende Ti y el proceso está seleccionado entre:

- un proceso de epoxidación de olefinas,

- oxidación de alcanos, oxidación de alcoholes,

- oxidación de compuestos orgánicos que contengan azufre y que puedan producir sulfóxidos y sulfonas, utilizando hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos, u oxígeno molecular como agentes oxidantes y

- amoximación de cetonas.

32. Uso de un material amorfo según la reivindicación 22 **caracterizado** porque dicho material amorfo comprende Sn y el proceso es una oxidación en reacciones Baeyer-Villiger utilizando H_2O_2 como agente oxidante.

Figura 1

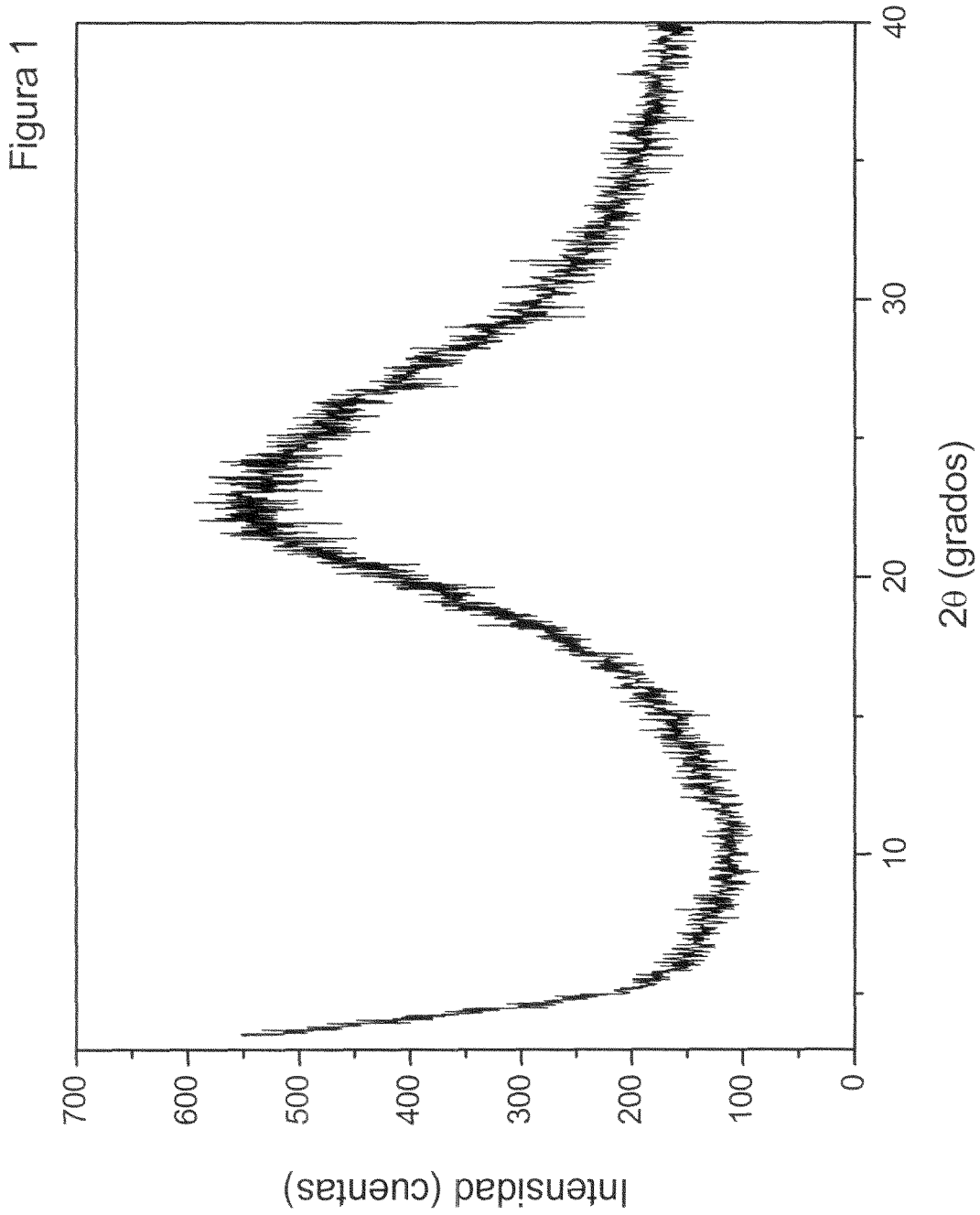

Intensidad (cuentas)
0
100
200
300
400
500
600
700
10
20
30
40
2θ (grados)

Figura 2

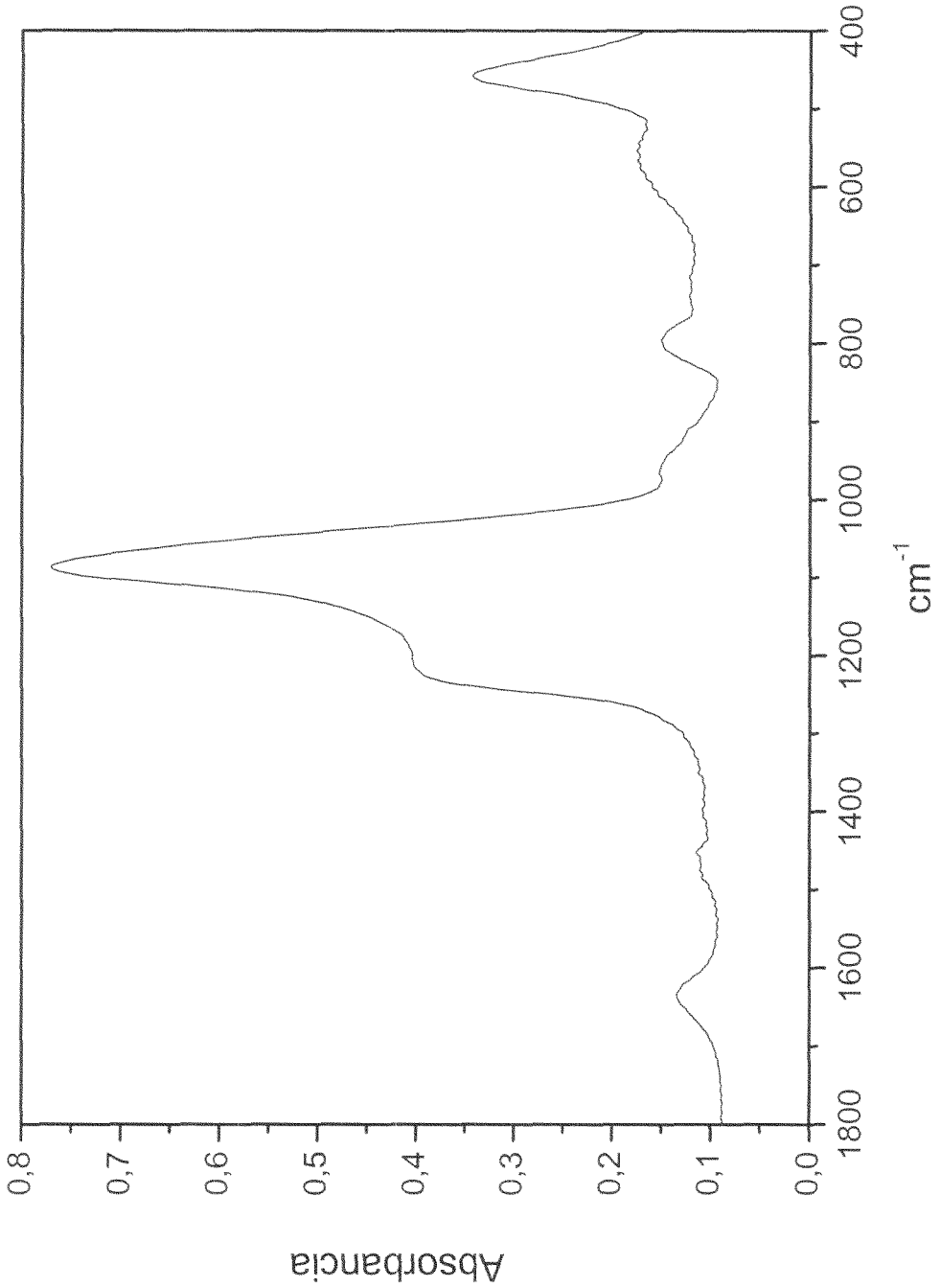

Absorbancia
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
cm-1

Figura 3

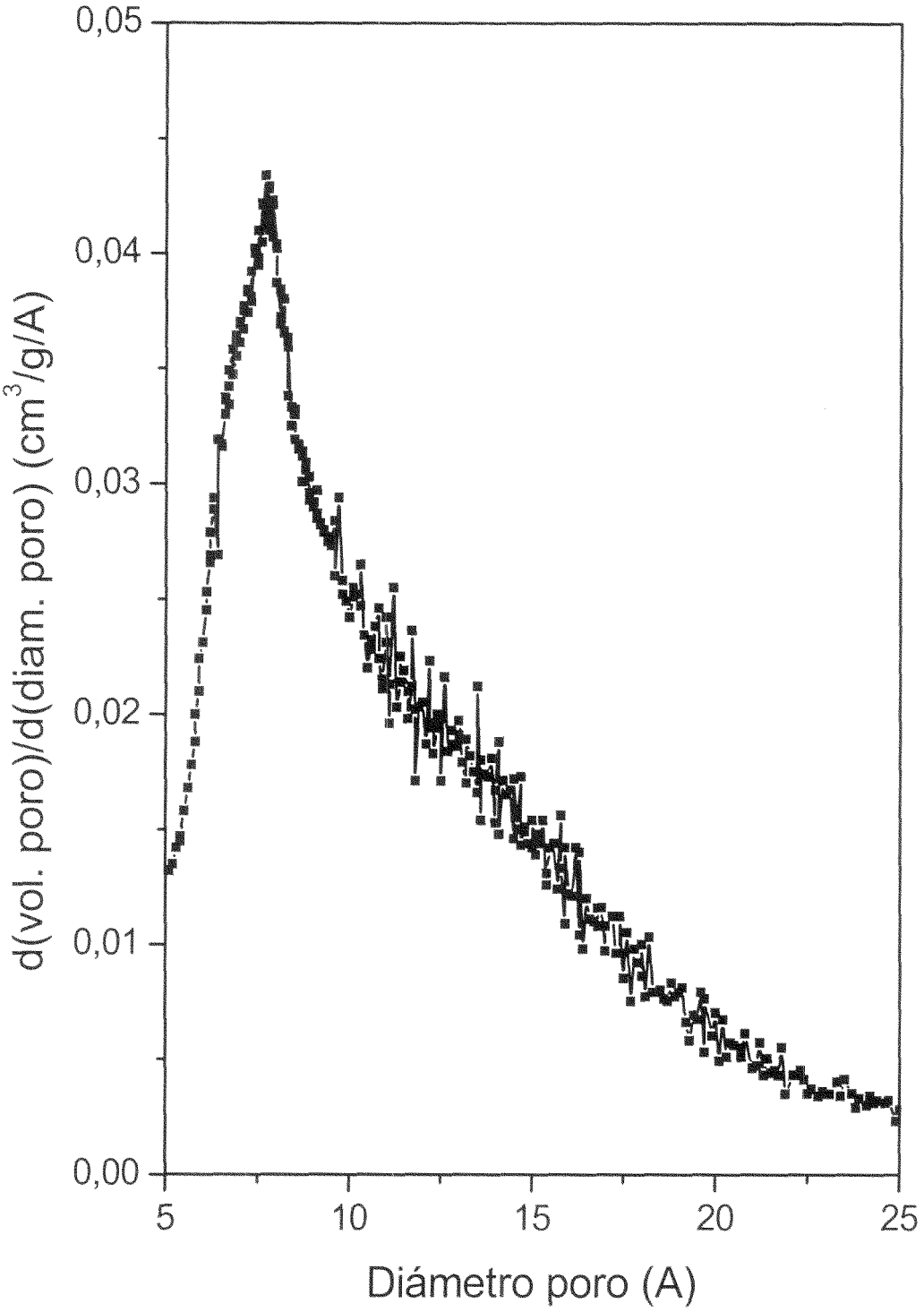

0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0,00
d(vol. poro)/d(diam. poro) (cm3/g/A)
5
10
15
20
25
Diámetro poro (A)

Figura 4

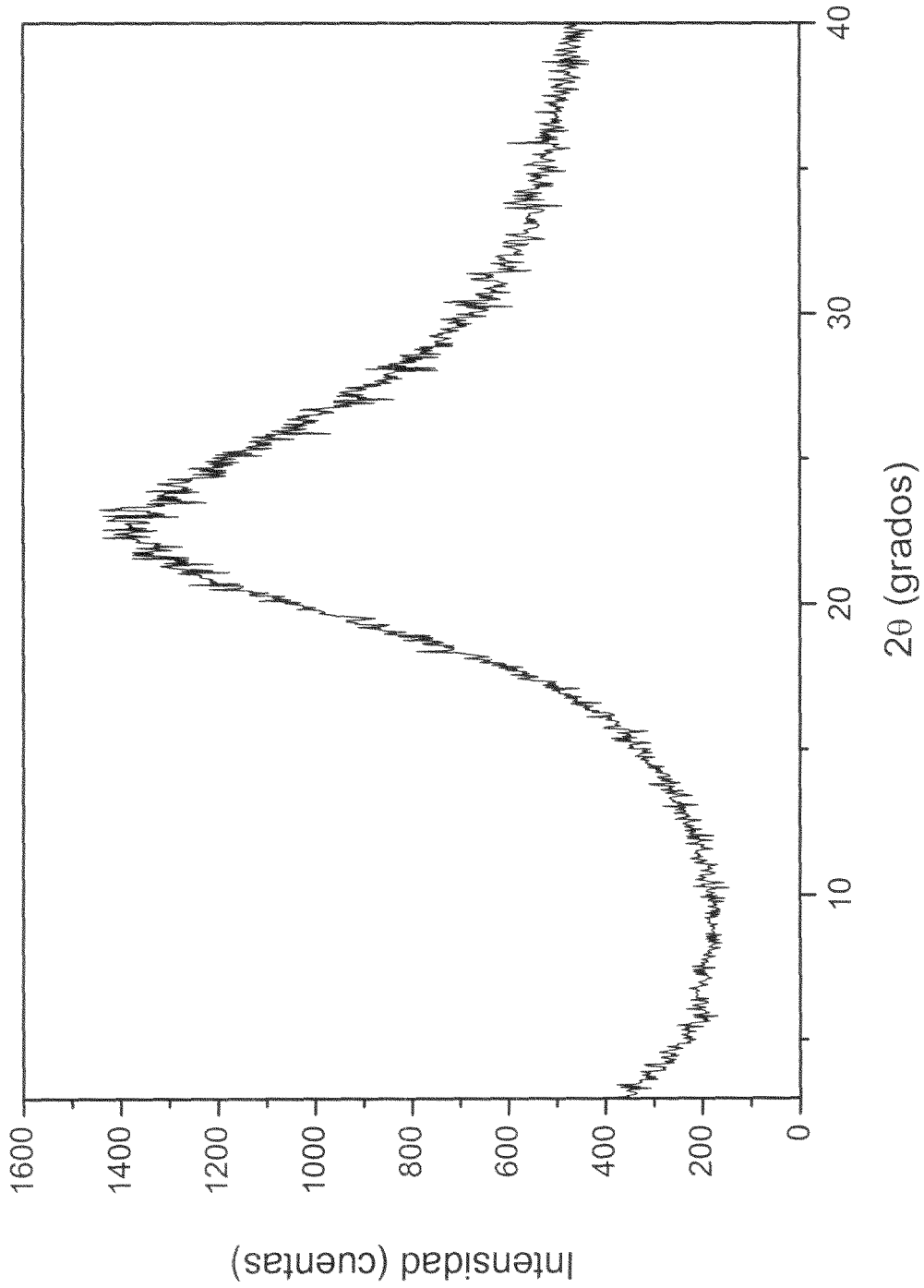

Intensidad (cuentas)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
10
20
30
40
2θ (grados)

Figura 5

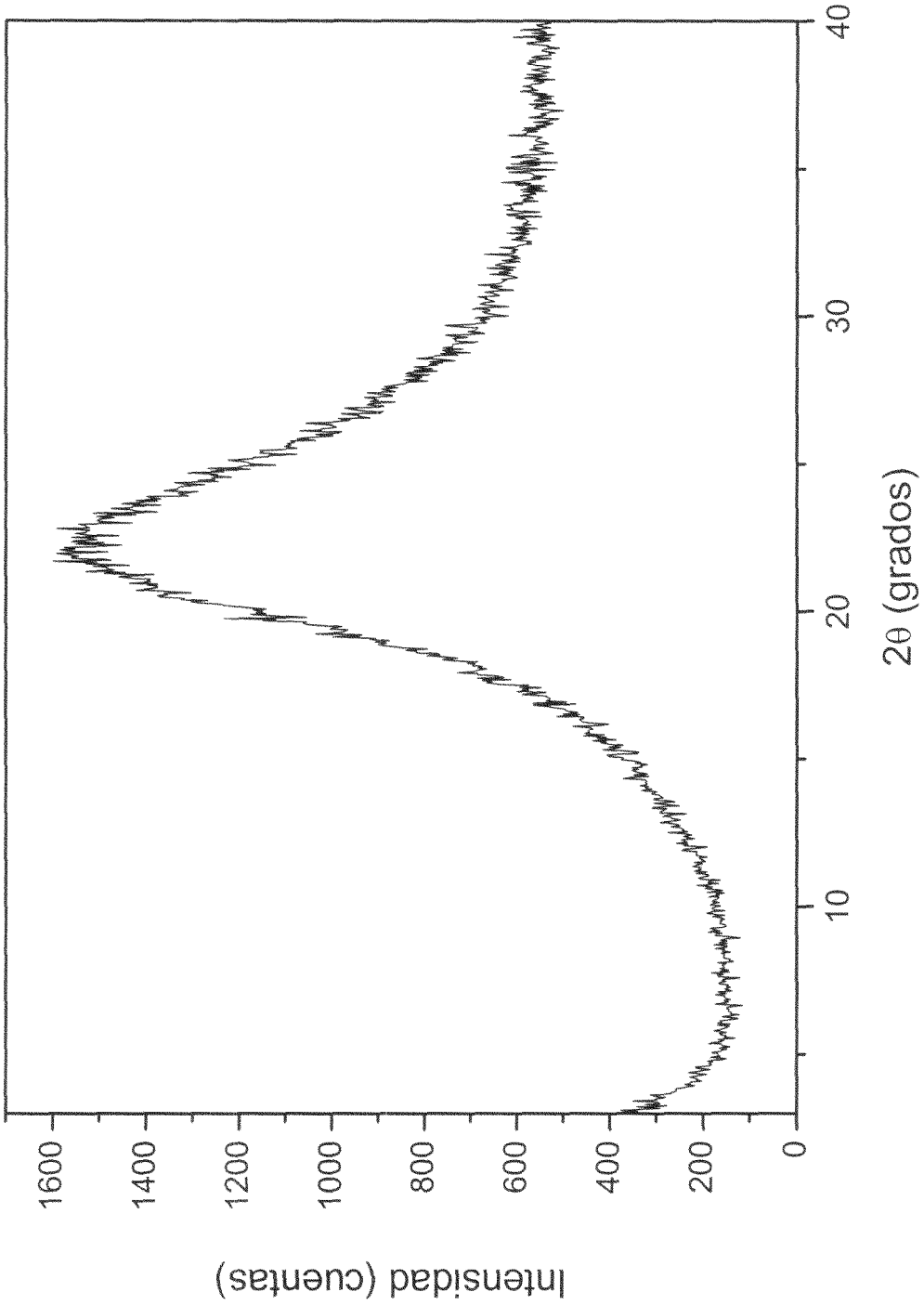

Intensidad (cuentas)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
10
20
30
40
2θ (grados)

Figura 6

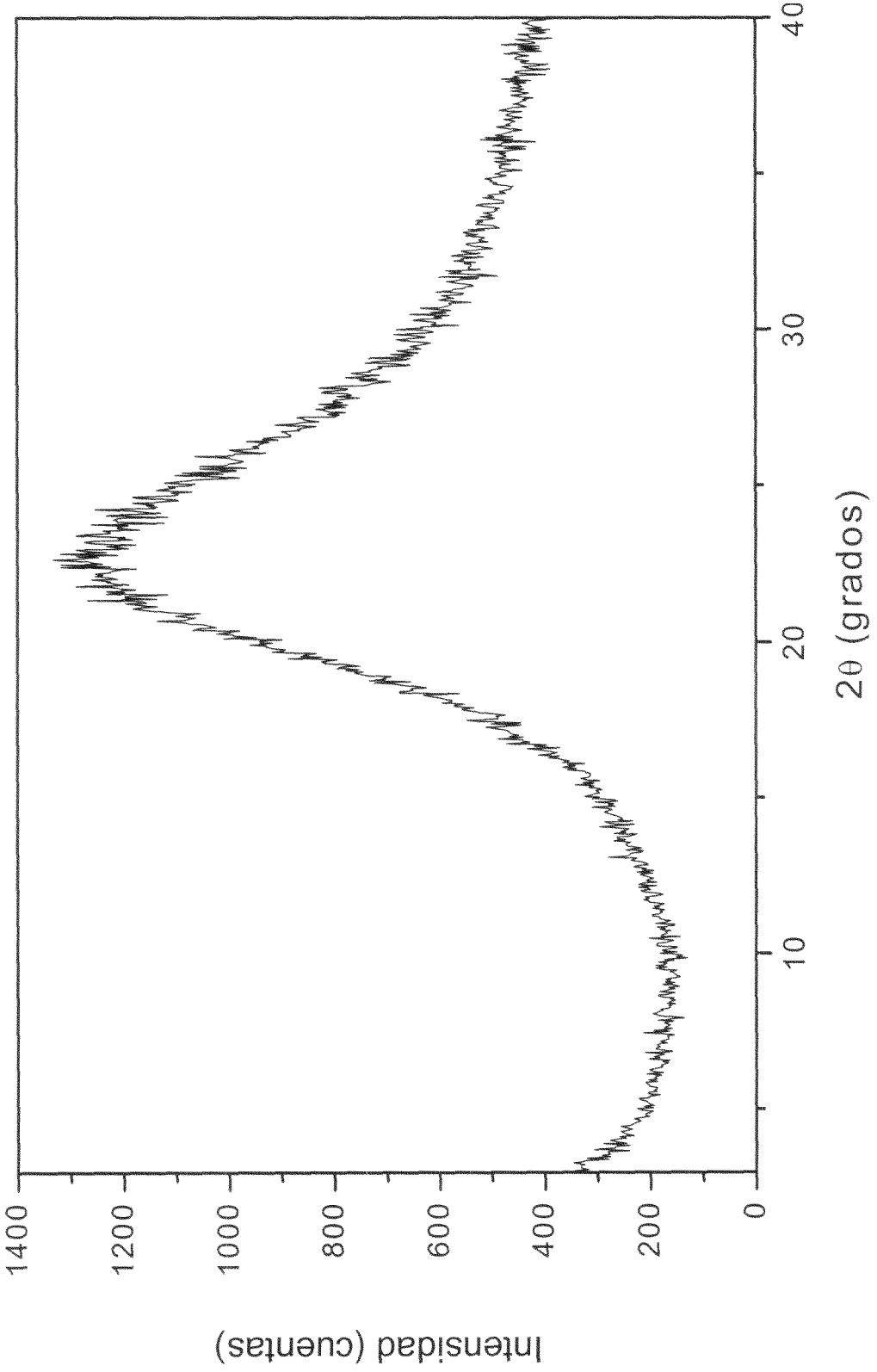

Intensidad (cuentas)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
10
20
30
40
2θ (grados)

Figura 7

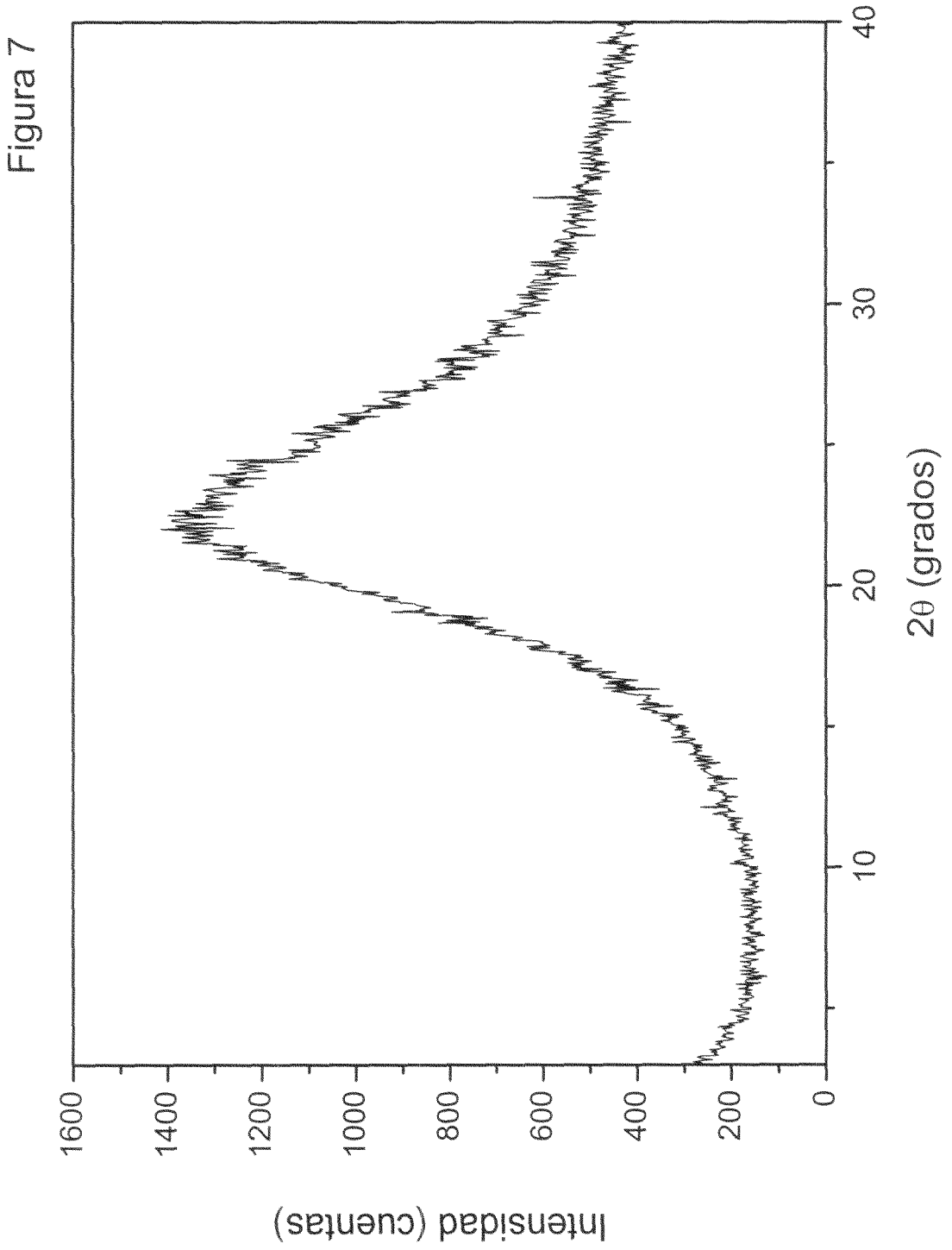

Intensidad (cuentas)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
10
20
30
40
2θ (grados)

Figura 8

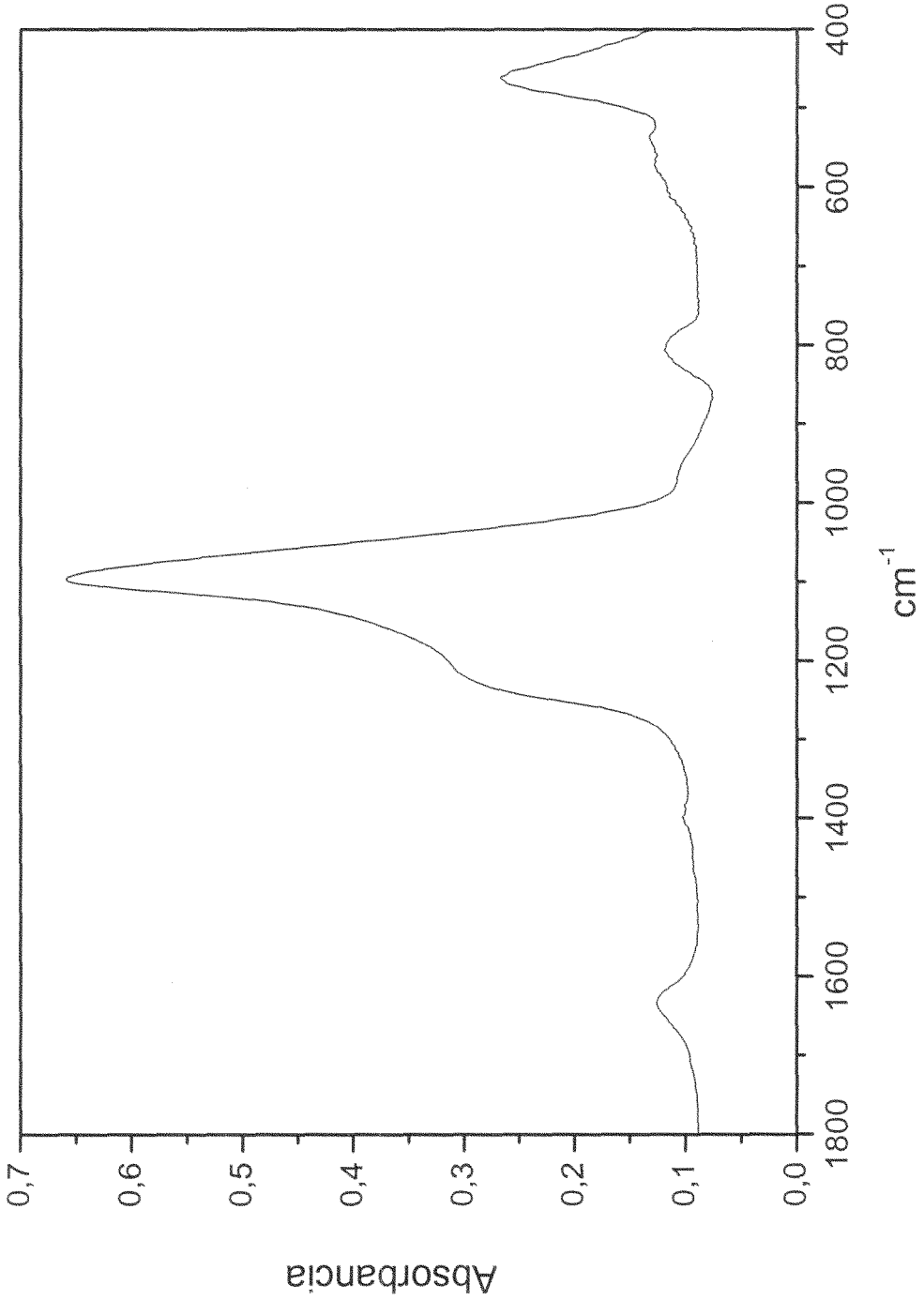

Absorbancia
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
cm-1

Figura 9

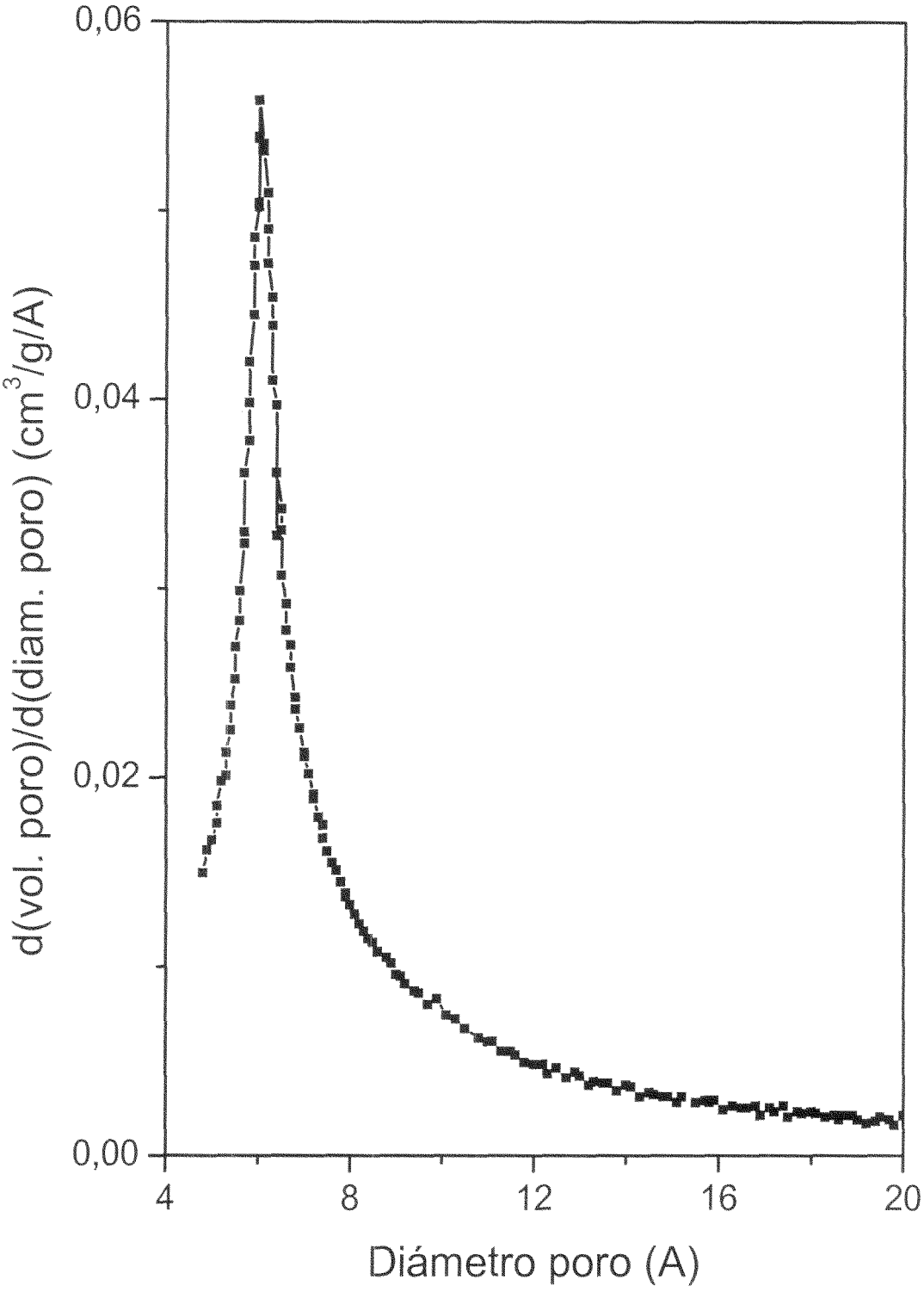

0,06
0,04
0,02
0,00
d(vol. poro)/d(diam. poro) (cm3/g/A)
4
8
12
16
20
Diámetro poro (A)

Figura 10

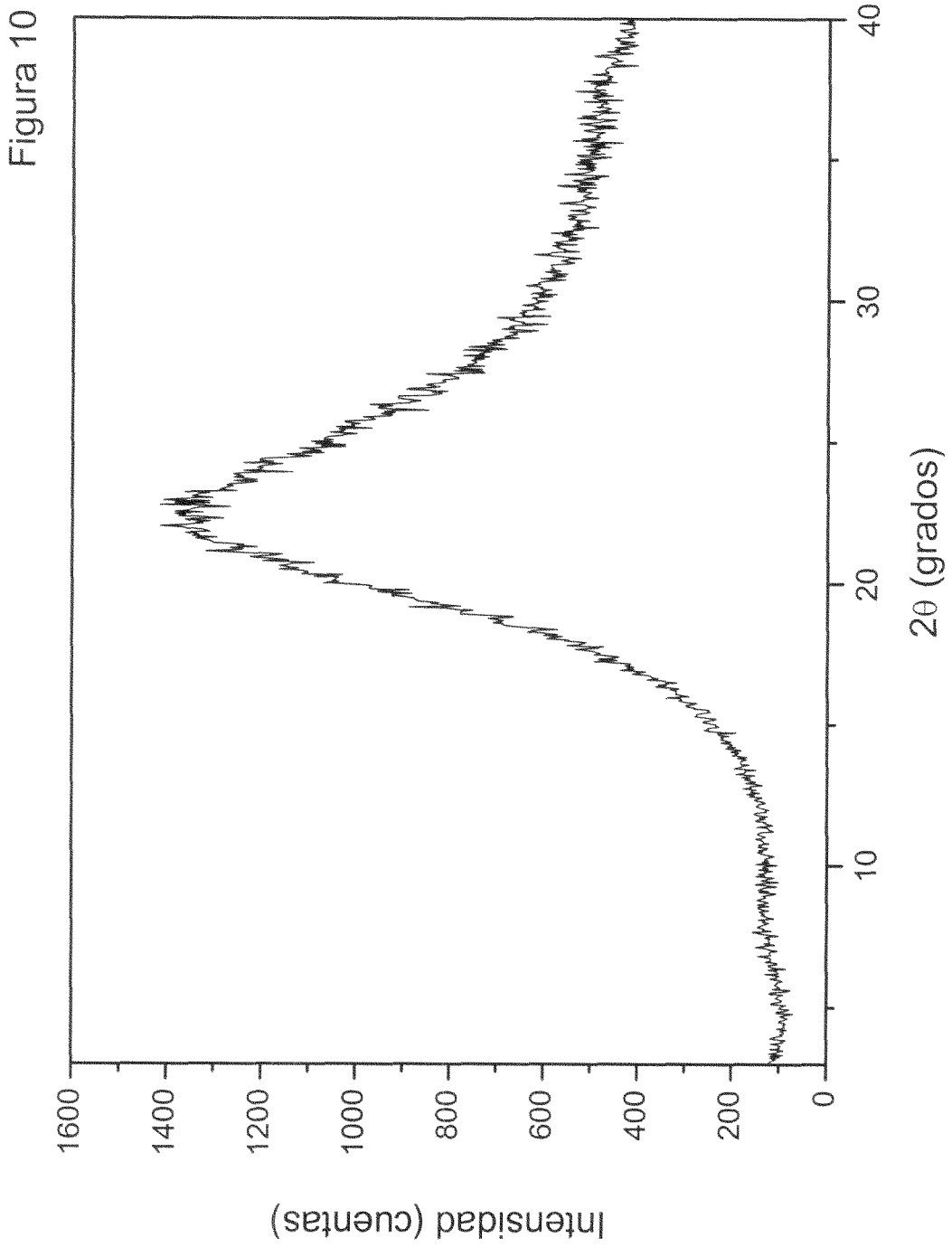

Intensidad (cuentas)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
10
20
30
40
2θ (grados)

Figura 11

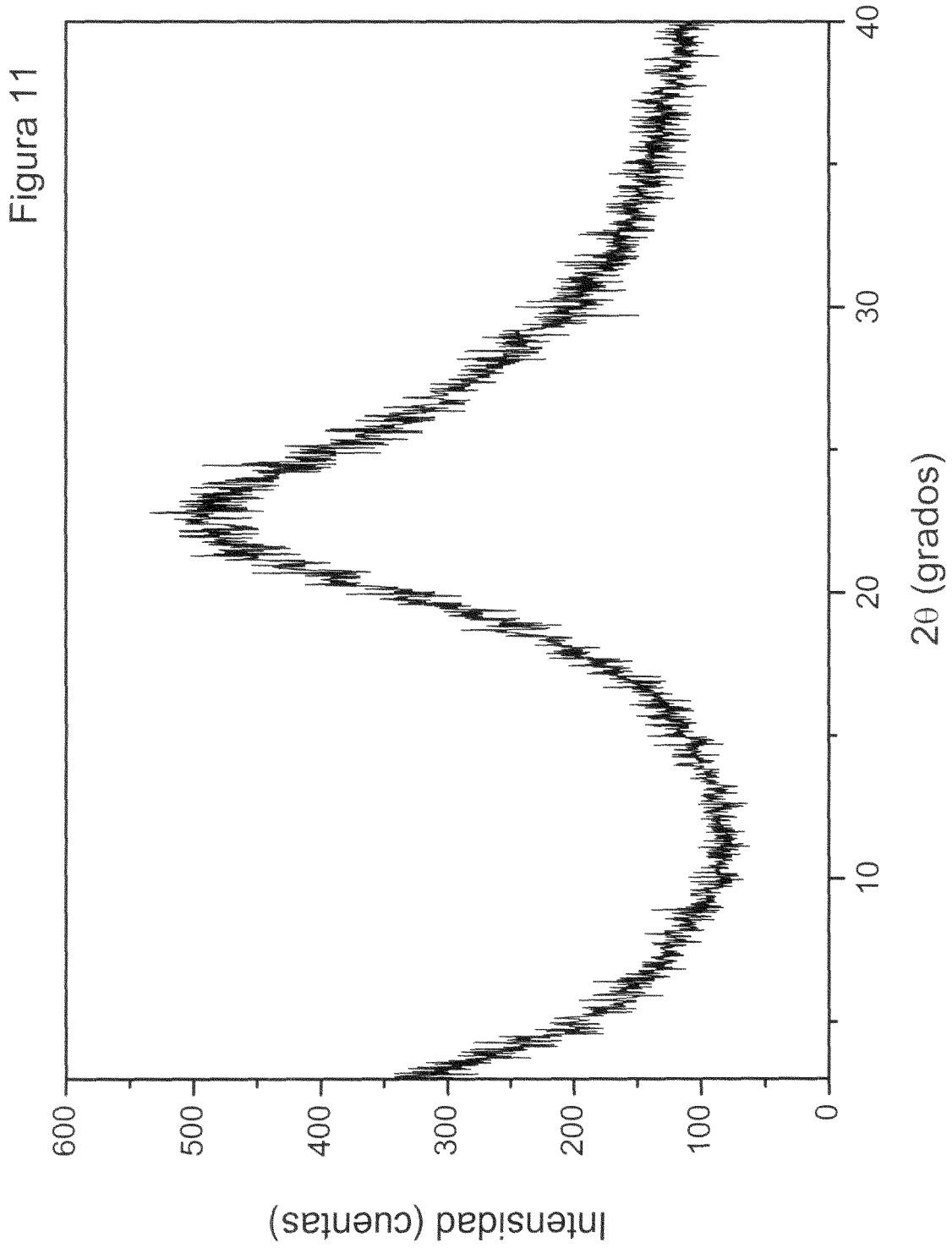

Intensidad (cuentas)
600
500
400
300
200
100
0
10
20
30
40
2θ (grados)

Figura 12

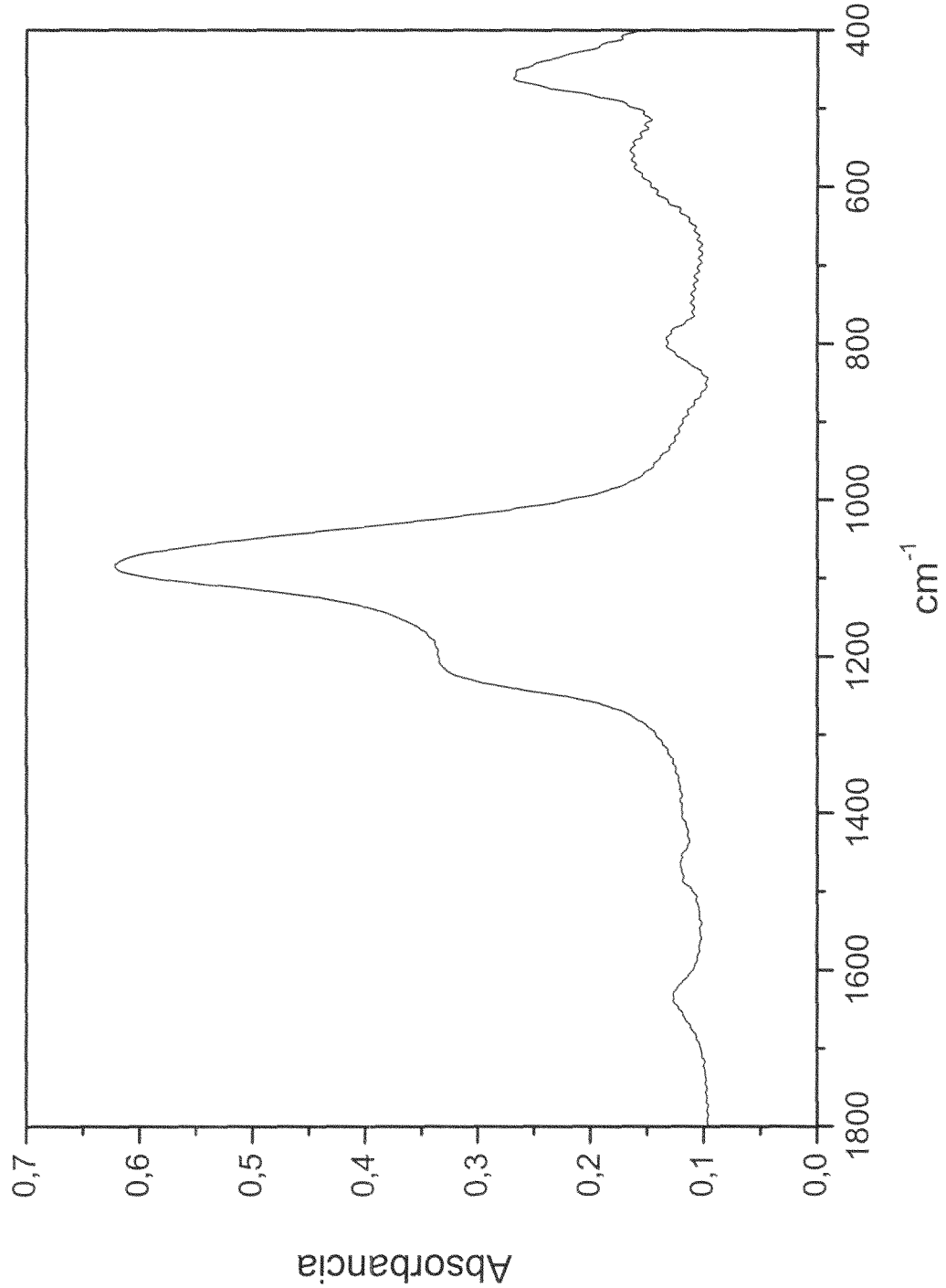

Absorbancia
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
cm-1

Figura 13

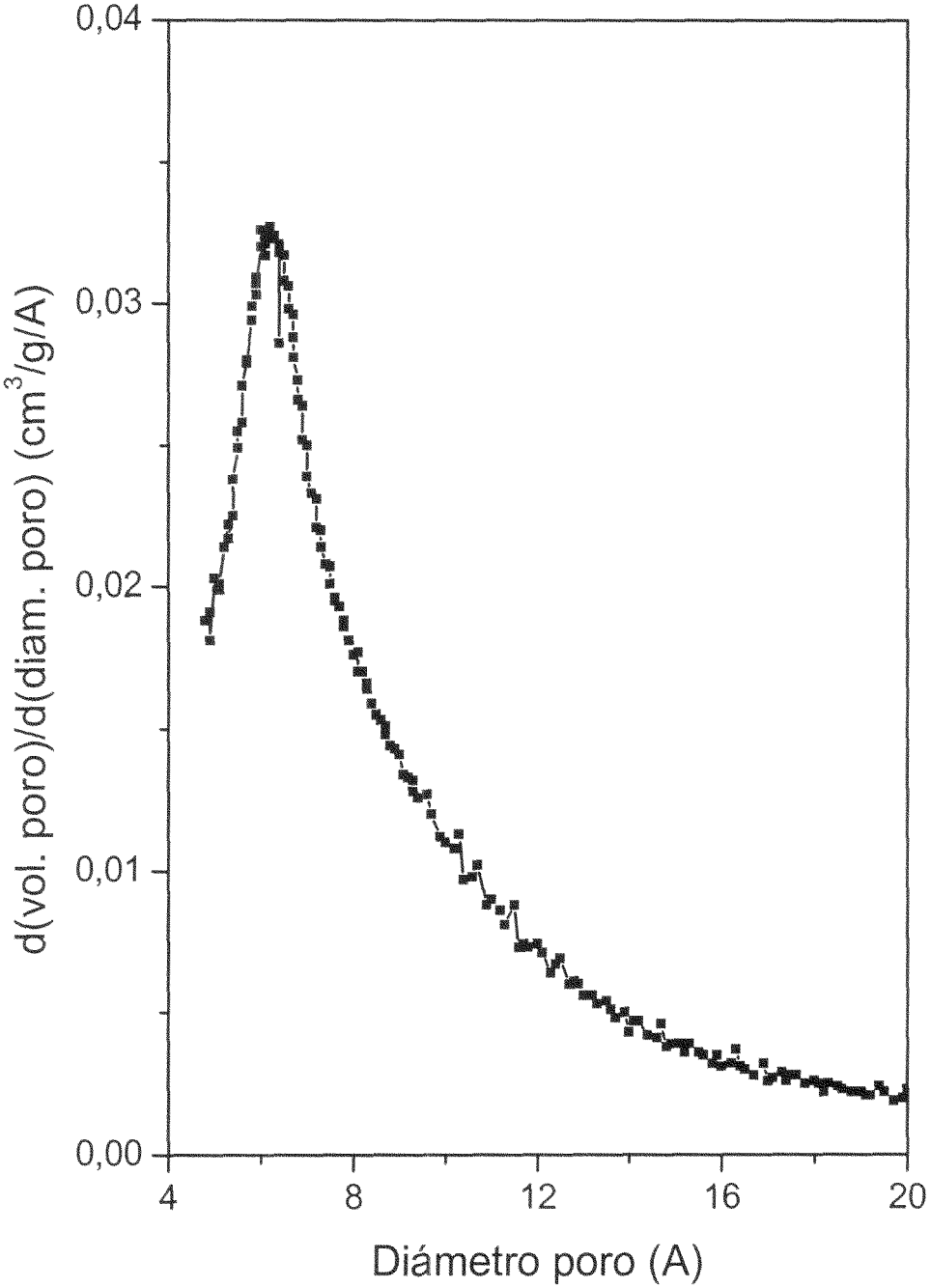

0,04
0,03
0,02
0,01
0,00
d(vol. poro)/d(diam. poro) (cm3/g/A)
4
8
12
16
20
Diámetro poro (A)

Figura 14

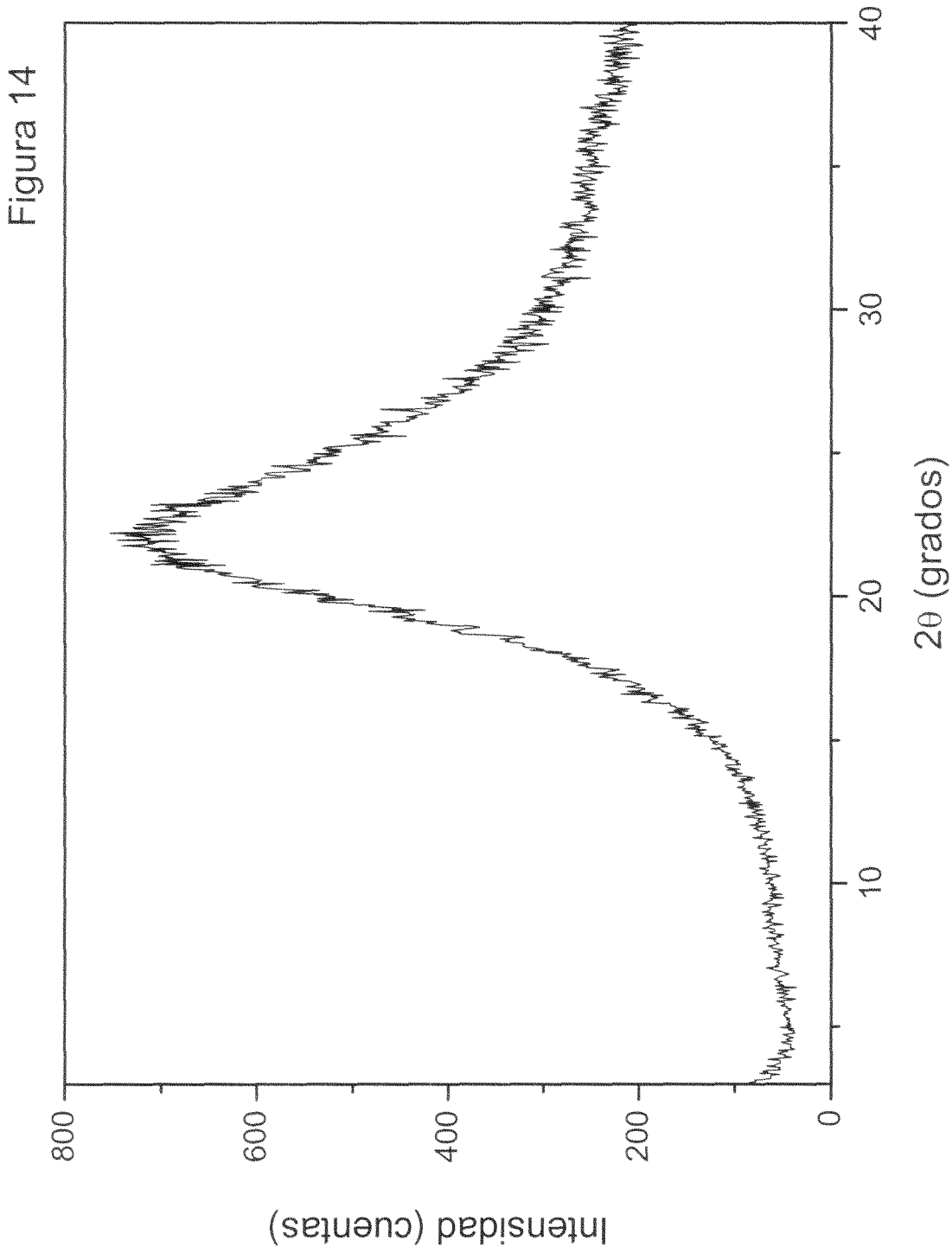


Figura 15

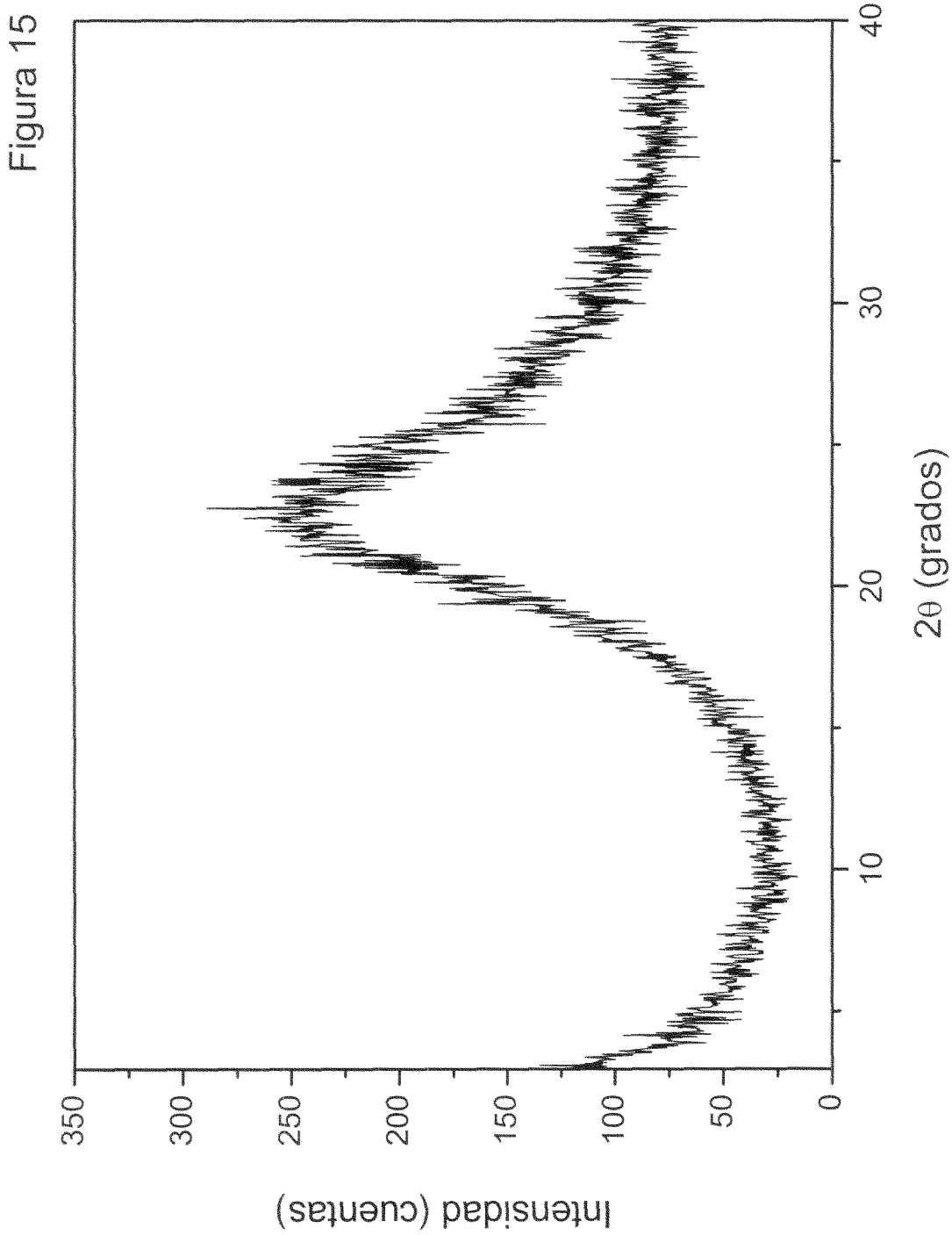

Intensidad (cuentas)
0
50
100
150
200
250
300
350
10
20
30
40
2θ (grados)

Figura 16

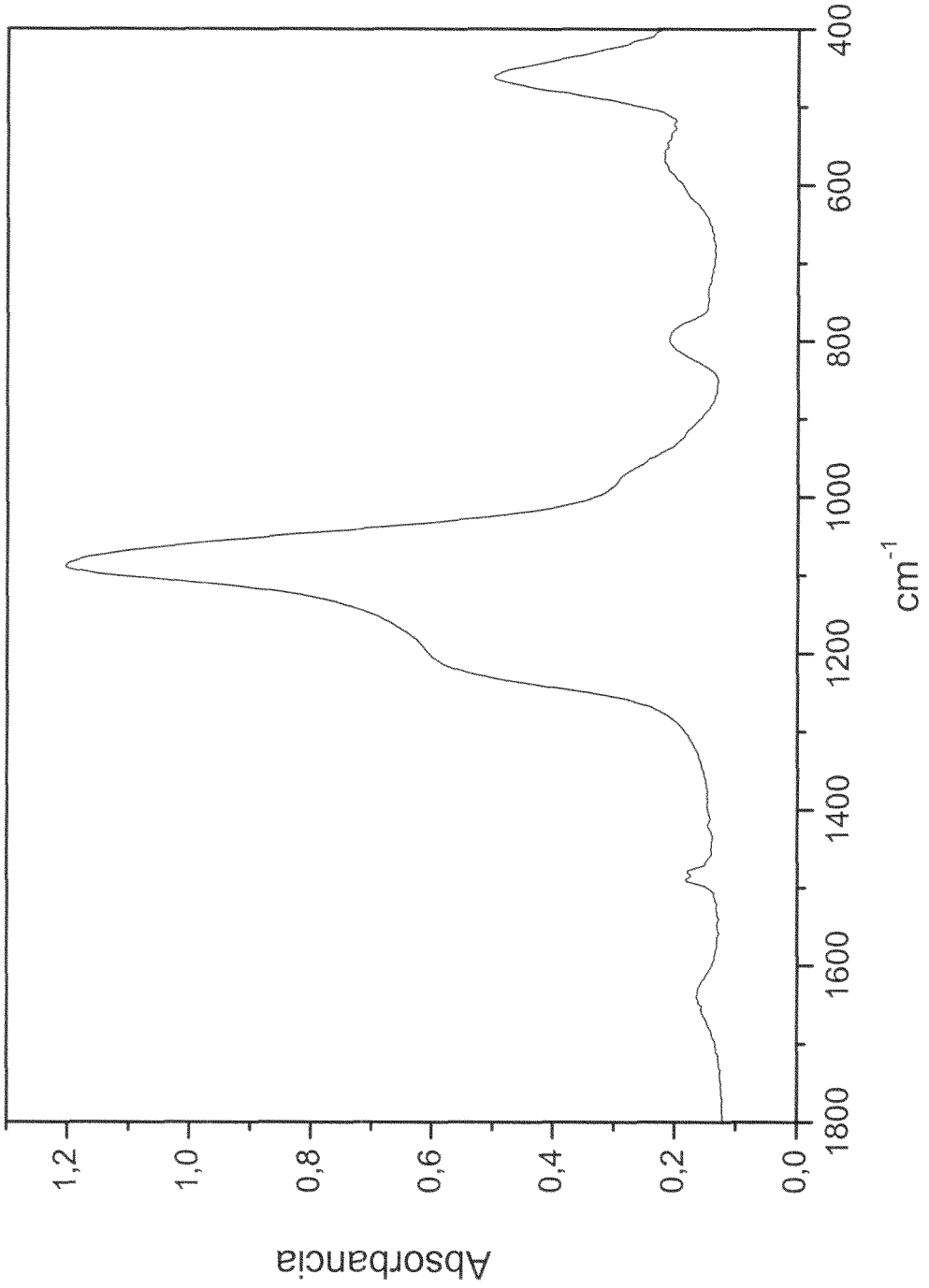

Absorbancia
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
cm-1

Figura 17

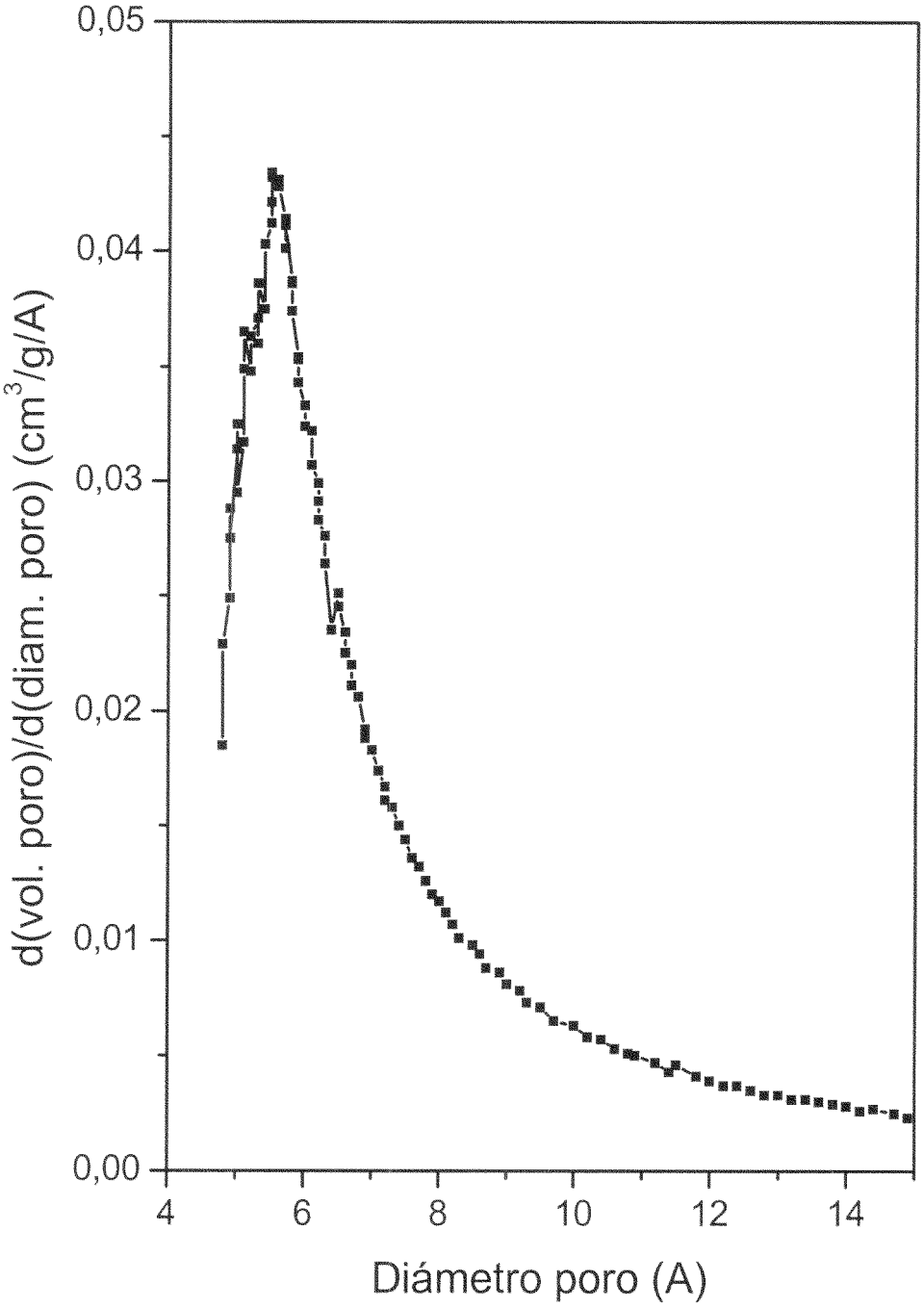

0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0,00
d(vol. poro)/d(diam. poro) (cm3/g/A)
4
6
8
10
12
14
Diámetro poro (A)

Figura 18

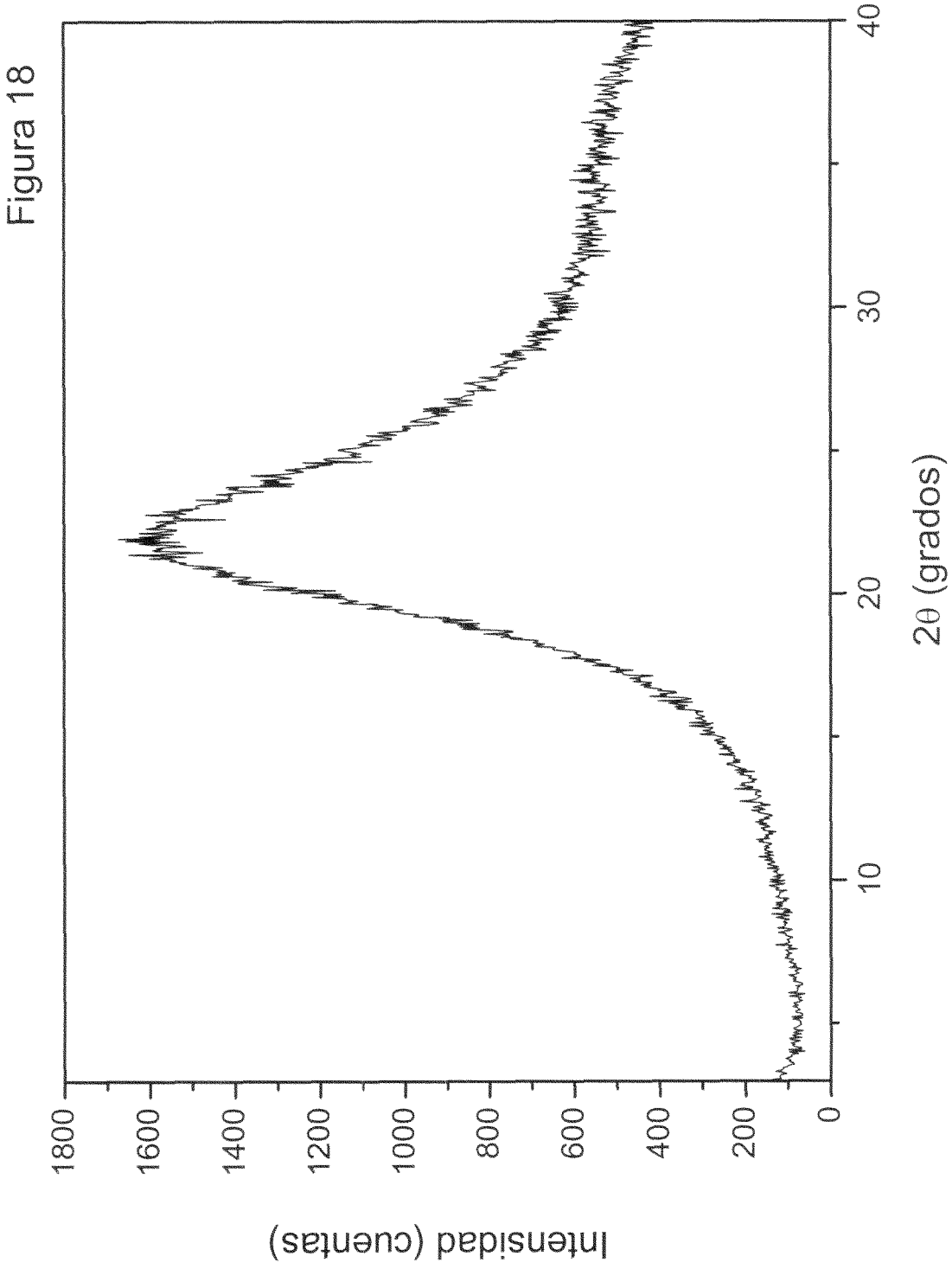

Intensidad (cuentas)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
10
20
30
40
2θ (grados)

Figura 19

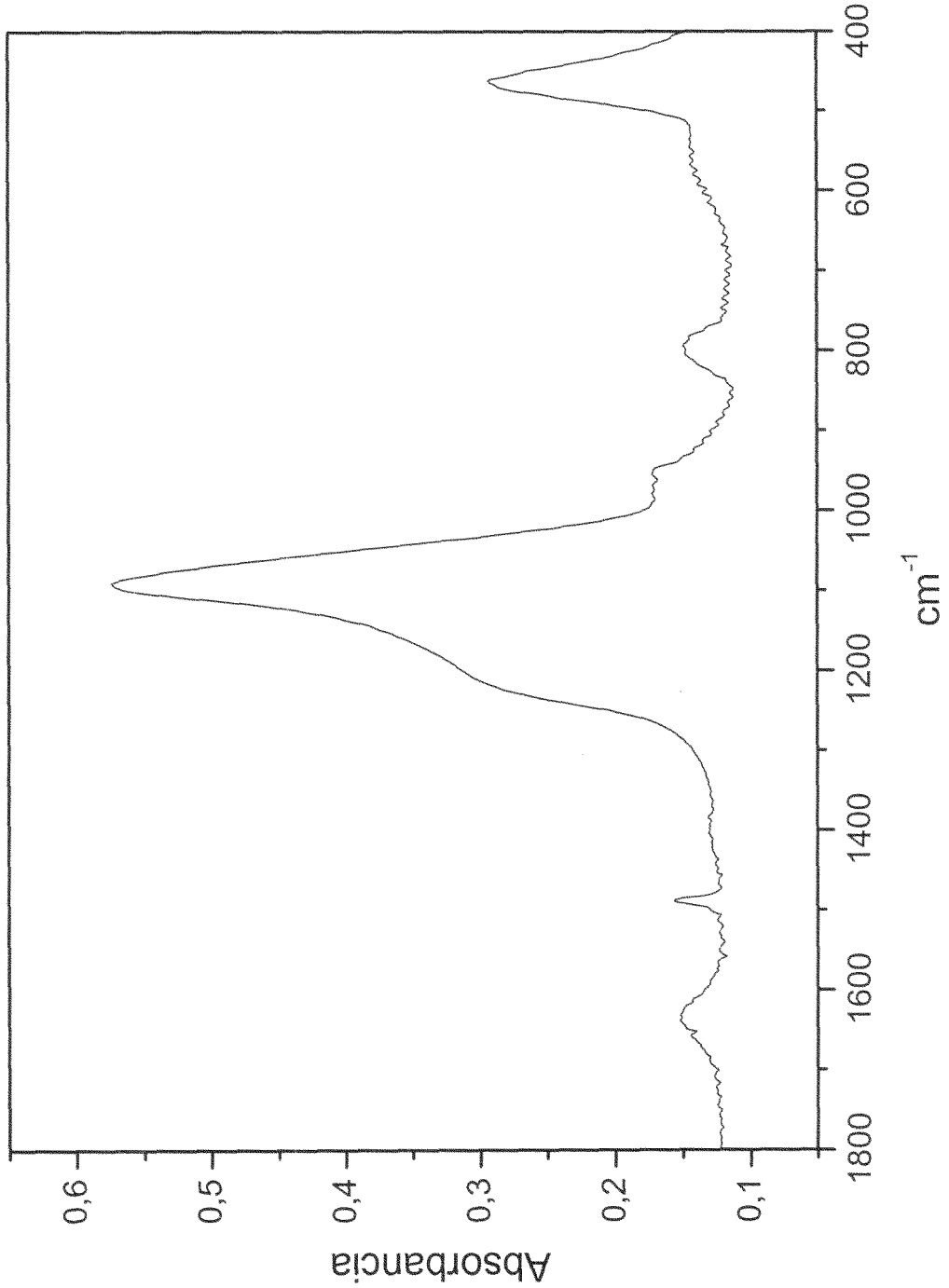
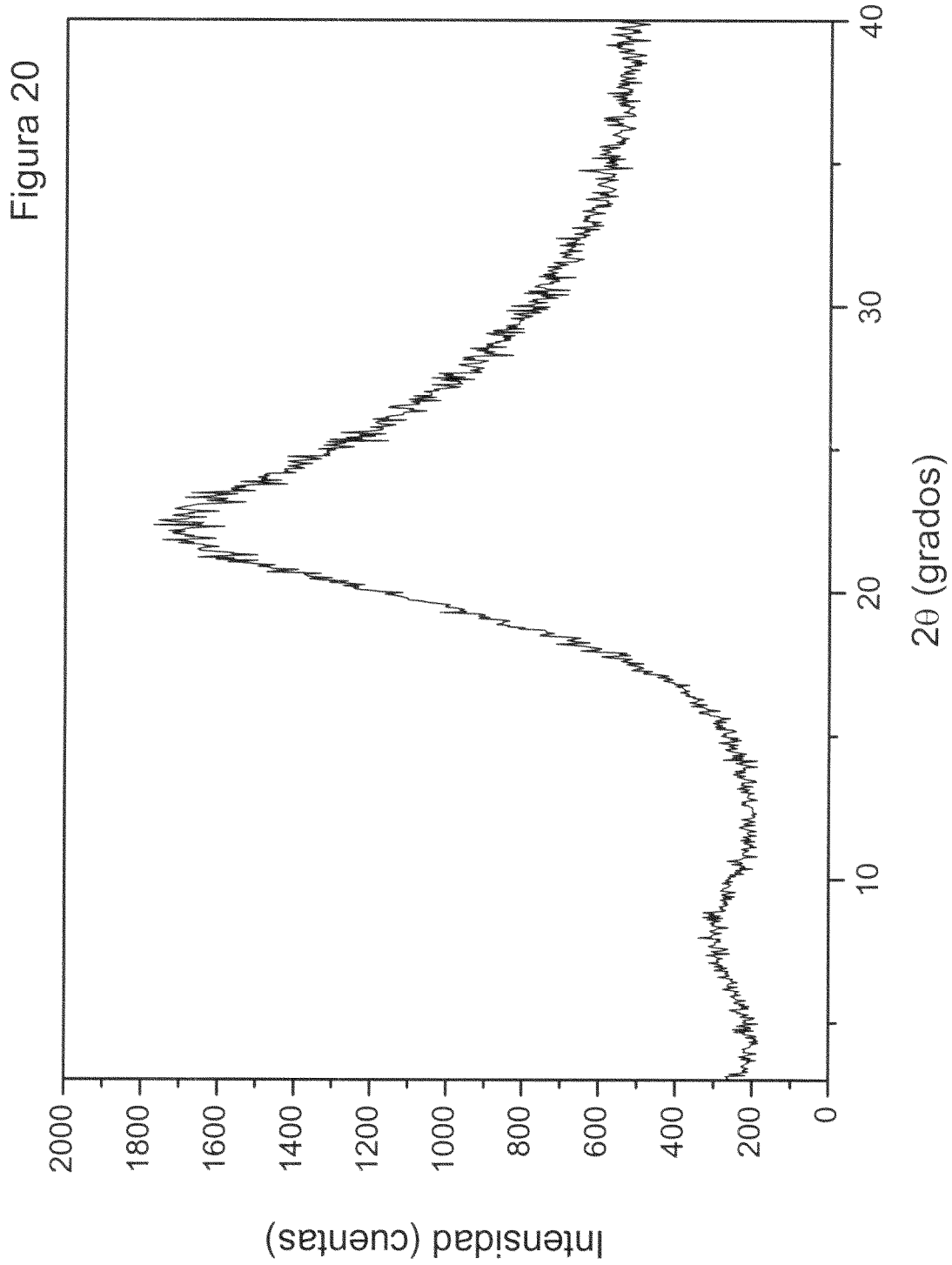

Absorbancia
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
cm-1

Figura 20


Intensidad (cuentas)
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
10
20
30
40
2θ (grados)

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 247 921

(21) Nº de solicitud: 200400968

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **07.04.2004**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 340862 A1 (ENICHEM SYNTHESIS S.P.A.) 08.11.1989, todo el documento.	1-32
A	EP 340868 A1 (ENIRICERCHE S.P.A.) 08.11.1989, todo el documento.	1-32
A	US 6121187 A (MAIER) 19.09.2000, todo el documento.	1-32
A	EP 463673 A1 (ENIRICERCHE S.P.A.) 02.01.1992, todo el documento.	1-32
A	EP 987220 A1 (TECHNISCHE UNIVERSITEIT DELFT; ABB LUMMUS GLOBAL INC.) 22.03.2000, todo el documento.	1-32

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
01.02.2006	N. Vera Gutiérrez	1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B 33/46 (2006.01)
C10G 11/02 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)