

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 804**

21 Número de solicitud: 201430852

51 Int. Cl.:

C01B 39/54 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22

Fecha de presentación:

03.06.2014

43

Fecha de publicación de la solicitud:

08.01.2016

Fecha de la concesión:

05.10.2016

45

Fecha de publicación de la concesión:

13.10.2016

56

Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070438

73

Titular/es:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
C/ Serrano; 117
28006 Madrid (Madrid) ES y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(50.0%)

72

Inventor/es:

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

74

Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54

Título: **SÍNTESIS DE SAPO-18 Y SUS APLICACIONES CATALÍTICAS**

57

Resumen:

Síntesis de SAPO-18 y sus aplicaciones catalíticas.
Síntesis de los polimorfos silicoaluminofosfato y
metalosilicoaluminofosfato del tamiz molecular SAPO-
18 utilizando amonios cuaternarios cíclicos como
agentes directores de estructura orgánicos (ADEO), y
su uso como catalizador.

ES 2 555 804 B1

DESCRIPCIÓN

Síntesis de sa-po-18 y sus aplicaciones catalíticas.

5 Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis del tamiz molecular SAPO-18 en su forma silicoaluminofosfato y metalosilicoaluminofosfato (Me-SAPO-18), utilizando amonios cuaternarios cíclicos como agentes directores de estructura. Este
10 procedimiento, implica la combinación de las diversas fuentes que se requieren para la preparación de un silicoaluminofosfato (SAPO), tales como silicio, aluminio, y fósforo; junto a un amonio cuaternario cíclico, y una fuente de un metal, en el caso de la preparación de Me-SAPO-18. La presente invención además de referirse al método de síntesis, también se refiere a la aplicación de dichos materiales como catalizadores.

15

Antecedentes de la Invención

En 1982, UOP describió por primera vez la preparación de una familia de tamices moleculares, llamados aluminofosfatos (AIPOs) (Wilson, S. T., et al. J. Am Chem. Soc. 1982,
20 104, 1146). La composición de la estructura cristalina microporosa de estos materiales está formada por tetraedros de Al y P que comparten los vértices a través de átomos de O. Los silicoaluminofosfatos (SAPOs) son un caso particular de AIPOs, donde algunos de los átomos de la estructura son parcialmente sustituidos por átomos de silicio (Chen, J. S. et al. J. Phys.Chem., 1994, 98, 10216). Esta sustitución puede tener lugar a través de dos
25 mecanismos diferentes: a) sustitución de un átomo de P por un átomo de Si, generando una carga negativa en la estructura (silicio aislado), o b) sustitución de un átomo de Al y un átomo de P por dos átomos de Si, dando lugar a la formación de dominios ricos en silicio (islas de silicio). Solamente cuando el silicio se encuentra de forma aislada, los SAPOs exhiben una excelente capacidad de intercambio catiónico que permite la presencia de
30 diferentes especies activas, idóneas para diversas aplicaciones catalíticas. Posiblemente, los SAPOs más comunes se encuentran en forma protonada. Los protones asociados con la sustitución del Si de la estructura, les confiere a estos materiales una elevada acidez, que permite su aplicación como catalizadores en procesos catalíticos ácidos, tal como en la síntesis de metanol a olefinas (S.W. Kaiser, U.S. Patent 4,499,327; 1985).

35

Así pues, la distribución del silicio en las paredes de los SAPOs es posiblemente el factor más importante para controlar la acidez de estos materiales. El agente director de estructura orgánico (ADEO) utilizado en la preparación de los SAPOs, no sólo influye en la cristalización de una determinada estructura, sino también en el posicionamiento y
5 coordinación de los átomos de silicio en la estructura cristalina del tamiz molecular.

El silicoaluminofosfato SAPO-18 es un tamiz molecular tridimensional de poro pequeño (aperturas de canales de 8 átomos con diámetros de poro de unos 3.8 Å) con grandes cavidades en su interior. Tal y como se observa en la literatura, la preparación convencional
10 del SAPO-18 se lleva a cabo utilizando como ADEO la molécula orgánica N,N-diisopropiletilamina (Chen et al. Catal. Lett., 1994, 28, 241; Chen et al. J. Phys. Chem., 1994, 98, 10216; Hunger et al., Catal. Lett., 2001, 74, 61; Wragg et al. J. Catal., 2011, 397). Este procedimiento de síntesis del SAPO-18 permite obtener silicoaluminofosfatos con mezclas de silicio aislado e islas de silicio. La presencia de islas de silicio confiere una menor acidez
15 Brönsted a dichos SAPO-18 (Chen et al. J. Phys. Chem., 1994, 98, 10216; Hunger et al., Catal. Lett., 2001, 74, 61; Wragg et al. J. Catal., 2011, 397). Recientemente, se ha descrito la síntesis del SAPO-18 utilizando tetraetilamonio como ADEO, pero este procedimiento de síntesis también muestra grandes entornos de silicio formando islas (Fan et al., J. Mater. Chem., 2012, 22, 6568), y por tanto, menor acidez Brönsted.

Otros cationes, diferentes de los protones, también pueden ser introducidos en los SAPOs. Convencionalmente, la introducción de las especies catiónicas metálicas en los SAPOs (Me-SAPO), se realiza a través de procedimientos post-sintéticos de intercambio catiónico. No obstante, dicho procedimiento post-sintético, requiere de numerosas etapas intermedias
20 para obtener el Me-SAPO: síntesis hidrotermal del SAPO, calcinación, transformación en la forma amónica (si se requiere), intercambio catiónico del metal, y finalmente, calcinación para conseguir el Me-SAPO final. Todo este número de pasos intermedios se traduce en un aumento del coste de la síntesis del correspondiente Me-SAPO.

Además, cuando se quiere introducir un metal catiónico en posiciones extra-red en un SAPO, es muy importante que las especies de silicio se encuentren aisladas en la red cristalina, porque son las que generarán las cargas negativas que permitirán compensar y
30 estabilizar las cargas positivas de los metales catiónicos.

En los últimos años, la preparación de tamices moleculares sustituidos con metales, y particularmente, tamices moleculares de tamaño de poro pequeño con grandes cavidades
35

en su estructura sustituidos con cobre catiónico, han recibido una gran atención debido a su alta actividad y estabilidad para la reducción catalítica selectiva (RCS) de óxidos de nitrógeno (NO_x) con amoníaco o hidrocarburos en presencia de oxígeno (I. Bull, et al., U.S. Patent 0,226,545, 2008). En este sentido, la formación de NO_x durante la combustión de combustibles fósiles, especialmente en transporte, es uno de los grandes desafíos medioambientales actuales.

Recientemente, se ha descrito la introducción de especies Cu catiónicas en la estructura del material SAPO-18 por intercambio catiónico post-sintético (Li et al. WO2008/118434; Ye et al. Appl. Catal. A, 2012, 427, 34; Ye et al., CN102626653). No obstante, la síntesis del tamiz molecular Cu-SAPO-18 requiere un número considerable de pasos para la obtención final del catalizador: síntesis hidrotermal del SAPO-18, eliminación por tratamiento térmico de la materia orgánica recluida en el interior de los poros/cavidades durante la síntesis, intercambio catiónico previo con cationes amonio, intercambio catiónico con cobre, y finalmente, calcinación para conseguir el Cu-SAPO-18. Este material muestra una buena actividad catalítica para la RSC de NO_x, pero menor estabilidad hidrotermal que otros catalizadores, tales como Cu-SSZ-13 ó Cu-SAPO-34 (Ye et al. Appl. Catal. A, 2012, 427, 34). El hecho de que la síntesis del SAPO-18 original se realice según el procedimiento descrito en la referencia (Chen et al. J. Phys. Chem., 1994, 98, 10216), donde parte del silicio se encuentra agregado en formas de islas, evita una buena estabilización de los cationes extra-red, y por tanto, el Cu-SAPO-18 correspondiente muestra una menor estabilidad.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis del SAPO-18, que puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

- i) Preparación de una mezcla que contenga, al menos agua, al menos una fuente de silicio, al menos una fuente de aluminio, al menos una fuente de fósforo, uno o más ADEOs donde al menos uno de ellos es un amonio cuaternario cíclico y donde la mezcla final de síntesis tiene la siguiente composición molar:



donde a está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 0.3, preferentemente entre 0.03 a 0.3, y más preferentemente entre 0.05 a 0.3;

donde b está comprendido entre el intervalo de 0.2 a 0.49, preferentemente entre 0.2 a 0.47, y más preferentemente entre 0.2 a 0.45;

donde c está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 2, preferentemente entre 0.1 a 1, y más preferentemente entre 0.2 a 0.7;

donde d está comprendido entre el intervalo de 1 a 200, preferentemente entre 2 a 100, y más preferentemente entre 3 a 50.

5 ii) Etapa de cristalización en la que la mezcla se trata hidrotermalmente a una temperatura comprendida entre 80-200°C hasta que la formación del material sea cristalino.

 iii) Recuperación del material cristalino.

10 Los principales objetivos de la presente invención serán llevar a cabo un procedimiento eficiente de síntesis que permita por un lado la síntesis de la forma silicoaluminofosfato del SAPO-18 con una buena distribución de silicio en posiciones aisladas para mejorar su acidez Brønsted, y por otro lado, la síntesis en una única etapa (síntesis directa) de la forma metalosilicoaluminofosfato del SAPO-18 (Me-SAPO-18) con especies catiónicas metálicas
15 en posiciones extra-red y silicio aislado en la red cristalina. De esta manera, se conseguirá no sólo reducir el elevado número de etapas requeridas para la síntesis del Me-SAPO-18, sino también mejorar la estabilidad hidrotermal de las especies metálicas catiónicas, y por tanto, la estabilidad hidrotermal del material.

20 Este procedimiento de síntesis se lleva a cabo empleando las diferentes fuentes requeridas en la preparación de un SAPO convencional tales como cualquier fuente de silicio, aluminio y fósforo, junto con al menos un ADEO, siendo al menos uno de ellos un amonio cuaternario cíclico preferentemente seleccionado entre N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMDMP), N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (DEDMP), N,N-dimetil-2,6-dimetilpiperidinio, N-etil-N-metil-2,6-
25 dimetilpiperidinio y combinaciones de los mismos, así como cualquier variación de los mismos. El otro ADEO en el caso de que lo haya, puede ser otro amonio cuaternario cíclico o cualquier otra molécula orgánica, como por ejemplo, cualquier amina, amonio cuaternario, fosfina, fosfonio, fosfaceno y combinaciones de los mismos.

30 Según una realización particular, la etapa de cristalización descrita en (ii) se puede llevar a cabo en autoclaves bajo condiciones tanto estáticas como dinámicas. Además, la temperatura del proceso de cristalización puede estar comprendida, de manera preferente, en el rango de temperaturas entre 100 y 200°C, más preferentemente entre 130 y 190°C, y más preferentemente entre 150 y 190°C y el tiempo de cristalización puede estar
35 comprendido entre 1 hora y 50 días, preferentemente entre 1 y 10 días, y más preferentemente entre 2 y 8 días. Es importante tener en cuenta que los componentes de la

mezcla de síntesis pueden proceder de diversas fuentes, y dependiendo de esto, el tiempo y las condiciones de cristalización pueden variar.

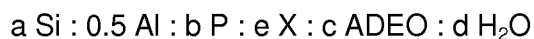
5 Según el procedimiento de la presente invención, a la mezcla de síntesis final de "i" se le puede añadir cristales de SAPO-18 como siembra, pudiendo alcanzar hasta un 25% en peso del total de los óxidos introducidos en la síntesis.

10 Después del proceso de cristalización, los cristales del material SAPO-18 se separan de las aguas madre, y se recuperan. El sólido puede ser lavado y separado de las aguas madre por diferentes técnicas, preferentemente se puede usar la técnica de decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación, o otras técnicas de separación sólido-líquido y combinaciones de las mismas.

15 Según una realización particular, el objetivo puede ser producir el material cristalino calcinado. En este caso, el procedimiento descrito según la presente invención comprende, además, un paso de eliminación de la materia orgánica ocluida en el interior del material, la cual puede realizarse por una técnica seleccionada entre extracción, tratamiento térmico y combinaciones de las mismas a temperaturas superiores a 25°C, durante periodos comprendidos entre 2 minutos y 25 horas.

20 El material producido a través de la presente invención, puede ser peletizado de acuerdo con técnicas conocidas.

25 Según una realización preferida, el procedimiento de síntesis descrito anteriormente puede comprender, además, al menos una fuente de metal, donde el gel de síntesis final tendría la siguiente composición molar:



donde a está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 0.3; preferentemente entre 0.03 a 0.3, y más preferentemente entre 0.05 a 0.3;

30 donde b está comprendido entre el intervalo de 0.2 a 0.49; preferentemente entre 0.2 a 0.47, y más preferentemente entre 0.2 a 0.45;

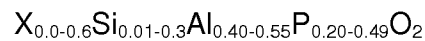
donde c está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 2; preferentemente entre 0.1 a 1, y más preferentemente entre 0.2 a 0.7;

35 donde d está comprendido entre el intervalo de 1 a 200, preferentemente entre 2 a 100, y más preferentemente entre 3 a 50

donde e está comprendido entre el intervalo de 0.00 a 0.6; preferentemente entre 0.01 a 0.4, y más preferentemente de 0.015 a 0.2.

En esta realización describe un procedimiento de síntesis directa en el que se obtiene el producto Me-SAPO-18 donde Me es un metal. De manera preferente dicho metal está seleccionado entre Cu, Ni, Fe, Pt, Pd, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Co, Ti, Sn, y combinaciones de los mismos. De manera preferente dicho metal es Cu.

Además, la presente invención también se refiere al producto obtenido según el procedimiento descrito anteriormente que puede tener la siguiente composición molar:



Según una realización particular, el producto obtenido según el procedimiento de la presente invención puede tener la siguiente composición molar:



Según la presente invención, X es un metal seleccionado entre Cu, Ni, Fe, Pt, Pd, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Co, Ti, Sn y combinaciones de los mismos, y según una realización particular X es Cu.

La fuente de metal puede ser cualquier precursor de los mismos, como por ejemplo, nitratos, oxalatos, sulfatos, complejos organometálicos así como combinaciones de los mismos entre otros.

De manera particular, el procedimiento de síntesis directa del Me-SAPO-18 descrito anteriormente, utiliza Cu como metal para la síntesis directa del Me-SAPO-18. De acuerdo con dicho procedimiento, cualquier fuente de cobre puede ser empleada para la preparación del Cu-SAPO-18, incluyendo el uso de complejos organometálicos de Cu. En este sentido, cualquier amina o mezclas de aminas, capaces de formar complejos organometálicos con el cobre, pueden ser empleadas independientemente del número de átomos de N que tengan en su estructura, independientemente de su forma (cíclica, linear, ramificada...), e independientemente de la naturaleza de la amina (primaria, secundaria, terciaria). Algunos ejemplos de aminas pueden ser tetraetilenpentamina (TEPA), trietilentetramina (TETA),

1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano o 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano y combinaciones de las mismas entre otras.

Según una realización particular, el producto que se obtiene presenta el metal en posiciones extra-red de manera directa y en una sola etapa, evitando el uso de etapas post-sintéticas sucesivas. La combinación de los ADEOs descritos, al menos un amonio cuaternario cíclico, permite una excelente distribución de los centros de silicio en forma aislada en la estructura del SAPO-18, permitiendo compensar y estabilizar las cargas positivas de los metales catiónicos o extra-red.

La presente invención también se refiere al uso de los materiales descritos anteriormente y obtenidos según el procedimiento de la presente invención como catalizadores para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o para su eliminación/separación de la corriente reactiva poniendo en contacto dicha alimentación con el material descrito en su forma activa.

Según una realización particular, el Me-SAPO-18 se puede usar como catalizadores en reacciones de reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x (óxido de nitrógenos) en una corriente de gas. Se ha comprobado que el Cu-SAPO-18 da muy buenos resultados en este tipo de reacciones. En particular, los tamices moleculares Cu-SAPO-18, de acuerdo con la presente invención, se emplean como catalizadores en la RCS de NO_x en presencia de un reductor como amonio, urea y/o hidrocarburos.

Según una realización preferida, según el procedimiento de la presente invención, se consigue sintetizar Cu-SAPO-18 en una sola etapa posicionando preferentemente el Cu catiónico en posiciones extra-red, lo que le confiere al material unas cualidades específicas, tanto de actividad como de estabilidad hidrotermal, para la reacción de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Patrones de difracción de Rayos X de los sólidos sintetizados en los ejemplos 3 y 6 descritos en la presente invención.

5

Figura 2: Espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos de ^{29}Si de las muestras sintetizadas de acuerdo a los ejemplos 3 y 6.

Figura 3: Espectros de UV-Vis de la muestra sintetizada en el ejemplo 6 de la presente invención en su forma sin calcinar, y del complejo Cu-TETA en disolución acuosa.

10

Ejemplos

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

15

Ejemplo 1: Síntesis del ADEO yoduro de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMDMP)

Se mezclan 10 g de 3,5-dimetilpiperidina (Sigma-Aldrich, $\geq 96\%$ en peso) con 19.51 g de bicarbonato potásico (KHCO_3 , Sigma-Aldrich; 99.7% en peso) y se disuelven en 140 ml de metanol. A continuación se añaden 54 ml de yoduro de metilo (CH_3I , Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$ en peso), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 5 días a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la mezcla reactiva se filtra para eliminar el bicarbonato potásico. La disolución filtrada se concentra parcialmente mediante rotavapor. Una vez evaporado parcialmente el metanol, la disolución se lava con cloroformo varias veces y se le añade sulfato magnésico (MgSO_4 , Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$ en peso). Seguidamente la mezcla se filtra para eliminar el sulfato magnésico. La sal del amonio se obtiene por precipitación con dietileter y posterior filtración. El rendimiento final del yoduro de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio es del 85%.

20

Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 10.13 g de la sal orgánica en 75.3 g de agua. A continuación se añaden con 37.6 g de una resina de intercambio aniónico (Dower SBR), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (con un porcentaje de intercambio del 94 %).

30

35

Ejemplo 2: Síntesis del ADEO yoduro de N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (DEDMP)

Se mezclan 36 g de cis-2,6-dimetilpiperidina (Sigma-Aldrich, 98 % en peso) con 320 ml de metanol y 64 g de bicarbonato potásico (KHCO_3 , Sigma-Aldrich; 99.7% en peso).
 5 Posteriormente, se añaden 200 g de yoduro de etilo (Sigma-Aldrich, 99 % en peso), y la mezcla resultante se mantiene a reflujo en durante 5 días. Transcurrido este tiempo, la mezcla reactiva se filtra para eliminar el bicarbonato potásico. La disolución filtrada se concentra parcialmente mediante rotavapor. Una vez evaporado parcialmente el metanol, la disolución se lava con cloroformo varias veces y se le añade sulfato magnésico (MgSO_4 ,
 10 Sigma-Aldrich, ≥ 99.5 % en peso). Seguidamente la mezcla se filtra para eliminar el sulfato magnésico. La sal del amonio se obtiene por precipitación con dietileter y posterior filtración. El rendimiento final del yoduro de N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio es del 75%.
 Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 10 g de la sal orgánica en 75 g de agua. A continuación se añaden con 40 g de una resina de intercambio
 15 aniónico (Dower SBR), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (con un porcentaje de intercambio del 90 %).

Ejemplo 3: Síntesis del material SAPO-18 utilizando DMDMP como ADEO

20 Primero se mezclan 1324.3 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich) con 6287.0 mg de una disolución acuosa al 19% en peso de hidróxido de DMDMP y se mantiene en agitación durante 10 minutos. A continuación, se introducen 1043.8 mg de alumina (75%wt, Condea) y 304.2 mg de una suspensión coloidal de sílice (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla
 25 resultante se mantiene en agitación el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:



30 El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 190°C durante dos días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100°C.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X (DRX), observando la formación del
 35 patrón de DRX característico del SAPO-18 (ver Figura 1).

Tal y como demuestra el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos de Si, el SAPO-18 sintetizado muestra exclusivamente la presencia de Si aislado en su estructura (ver la banda centrada a -90 ppm en la muestra Ejemplo 3 de la Figura 2).

- 5 La muestra se calcina a 550°C en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 4: Síntesis del material SAPO-18 utilizando DMDMP como ADEO

- 10 Primero se mezclan 1365.3 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich) con 6282.0 mg de una disolución acuosa al 19% en peso de hidróxido de DMDMP y se mantiene en agitación durante 10 minutos. A continuación, se introducen 1016.3 mg de alumina (75%wt, Condea) y 195.3 mg de una suspensión coloidal de sílice (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene en agitación el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante
 15 hasta alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:



- El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 190°C durante
 20 dos días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100°C.

- La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de cristalización, observándose el patrón de difracción característico del
 25 SAPO-18.

La muestra se calcina a 550°C en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

30 **Ejemplo 5: Síntesis del material SAPO-18 utilizando DEDMP como ADEO**

- Primero se mezclan 107.5 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich) con 712.2 mg de una disolución acuosa al 15% en peso de hidróxido de DEDMP y se mantiene en agitación durante 10 minutos. A continuación, se introducen 83.5 mg de alumina (75%wt, Condea) y
 35 17.9 mg de una suspensión coloidal de sílice (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla

resultante se mantiene en agitación el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:



5

El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 190°C durante dos días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100°C.

10 La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de cristalización, observándose el patrón de difracción característico del SAPO-18.

La muestra se calcina a 550°C en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

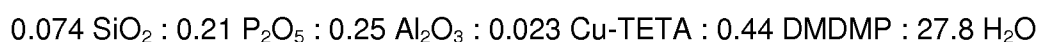
15

Ejemplo 6: Síntesis directa del material Cu-SAPO-18 usando Cu-trietilentetramina (Cu-TETA) como precursor de Cu y DMDMP como ADEO.

20 El primer paso es la preparación del complejo de cobre Cu-TETA. Para ello, se mezclan 405.9 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (98%wt, Alfa) con 74.5 mg de trietilentetramina (TETA, 99%wt, Aldrich), manteniéndola en agitación durante 2 horas. A continuación, se añaden 2700 mg de agua destilada y 1035.8 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich), manteniendo la disolución resultante en agitación

25 durante 5 minutos. Posteriormente, se añaden 8840 mg de una disolución acuosa al 17.1% en peso de hidróxido de DMDMP, y se mantiene en agitación otros 5 minutos. Finalmente, se introducen 734.7 mg de alúmina (75%wt, Condea), y 241.5 mg de una suspensión coloidal de silica (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante 30 minutos, o el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta

30 alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:



El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 175°C durante

35 6 días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100°C.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de cristalización (ver patrón de DRX en la Figura 1).

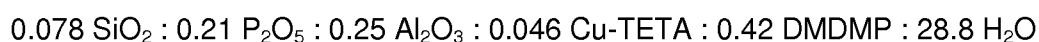
5 La muestra sin calcinar se caracteriza por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) para comprobar que los átomos de cobre se encuentran en posiciones extra-red. El espectro de UV-Vis de la muestra en su forma sin calcinar presenta una única banda centrada en ~260 nm, la cual demuestra la presencia del complejo organometálico intacto en el sólido en posiciones extra-red (ver Figura 3).

10 Tal y como demuestra el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos de Si, el SAPO-18 sintetizado muestra exclusivamente la presencia de Si aislado en su estructura (ver la banda centrada a -90 ppm en la muestra Ejemplo 6 de la Figura 2).

15 La muestra se calcina a 550°C en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 7: Síntesis directa del material Cu-SAPO-18 usando Cu-trietilentetramina (Cu-TETA) como precursor de Cu y DMDMP como ADEO.

20 El primer paso es la preparación del complejo de cobre Cu-TETA. Para ello, se mezclan 799.2 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (98%wt, Alfa) con 145.5 mg de trietilentetramina (TETA, 99%wt, Aldrich), manteniéndola en agitación durante 2 horas. A continuación, se añaden 2800 mg de agua destilada y 1043.2 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich), manteniendo la disolución resultante en agitación
25 durante 5 minutos. Posteriormente, se añaden 8405 mg de una disolución acuosa al 17.1% en peso de hidróxido de DMDMP, y se mantiene en agitación otros 5 minutos. Finalmente, se introducen 734.5 mg de alúmina (75%wt, Condea), y 254.2 mg de una suspensión coloidal de sílica (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante 30 minutos, o el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta
30 alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:



35 El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 175°C durante 6 días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100°C.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de cristalización, observándose el patrón de difracción característico del SAPO-18.

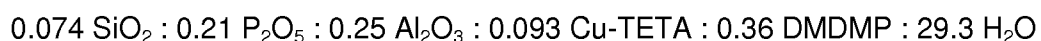
- 5 La muestra se calcina a 550°C en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 8: Síntesis directa del material Cu-SAPO-18 usando Cu-trietilentetramina (Cu-TETA) como precursor de Cu y DMDMP como ADEO.

10

El primer paso es la preparación del complejo de cobre Cu-TETA. Para ello, se mezclan 1591.4 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (98%wt, Alfa) con 296.4 mg de trietilentetramina (TETA, 99%wt, Aldrich), manteniéndola en agitación durante 2 horas. A continuación, se añaden 1056.0 mg de ácido ortofosfórico (85%wt, Aldrich), manteniendo la disolución resultante en agitación durante 5 minutos. Posteriormente, se añaden 10031 mg de una disolución acuosa al 12.2% en peso de hidróxido de DMDMP, y se mantiene en agitación otros 5 minutos. Finalmente, se introducen 735.0 mg de alúmina (75%wt, Condea), y 242.1 mg de una suspensión coloidal de sílica (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante 30 minutos, o el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la concentración deseada del gel. La composición final del gel es:

20



- 25 El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 175°C durante 6 días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100°C.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de cristalización, observándose el patrón de difracción característico del SAPO-18.

30

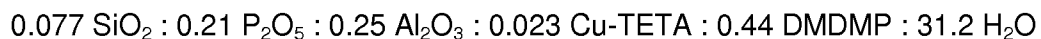
La muestra se calcina a 550°C en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

35

Ejemplo 9: Síntesis directa del material Cu-SAPO-18 usando Cu-trietilentetramina (Cu-TETA) como precursor de Cu y DMDMP como ADEO.

El primer paso es la preparación del complejo de cobre Cu-TETA. Para ello, se mezclan
 5 400.8 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (98%wt, Alfa)
 con 72.9 mg de trietilentetramina (TETA, 99%wt, Aldrich), manteniéndola en agitación
 durante 2 horas. A continuación, se añaden 1076.8 mg de ácido ortofosfórico (85%wt,
 Aldrich), manteniendo la disolución resultante en agitación durante 5 minutos.
 Posteriormente, se añaden 8692 mg de una disolución acuosa al 17.4% en peso de
 10 hidróxido de DMDMP, y se mantiene en agitación otros 5 minutos. Finalmente, se introducen
 734.5 mg de alúmina (75%wt, Condea), y 251.6 mg de una suspensión coloidal de sílica
 (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante 30
 minutos, o el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la
 concentración deseada del gel. La composición final del gel es:

15



El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 190°C durante
 3 días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotérmica, la muestra se
 20 filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100°C.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida
 tras el proceso de observándose el patrón de difracción característico del SAPO-18.

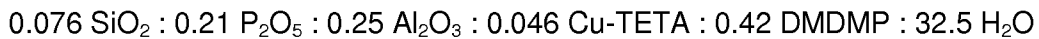
25 La muestra se calcina a 550°C en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica
 ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 10: Síntesis directa del material Cu-SAPO-18 usando Cu-trietilentetramina (Cu-TETA) como precursor de Cu y DMDMP como ADEO.

30

El primer paso es la preparación del complejo de cobre Cu-TETA. Para ello, se mezclan
 799.2 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (98%wt, Alfa)
 con 145.4 mg de trietilentetramina (TETA, 99%wt, Aldrich), manteniéndola en agitación
 durante 2 horas. A continuación, se añaden 1061.6 mg de ácido ortofosfórico (85%wt,
 35 Aldrich), manteniendo la disolución resultante en agitación durante 5 minutos.
 Posteriormente, se añaden 8244 mg de una disolución acuosa al 17.4% en peso de

hidróxido de DMDMP, y se mantiene en agitación otros 5 minutos. Finalmente, se introducen 735.4 mg de alúmina (75%wt, Condea), y 248.1 mg de una suspensión coloidal de silica (Ludox AS40 40%wt, Aldrich). La mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante 30 minutos, o el tiempo necesario para evaporar el agua sobrante hasta alcanzar la
5 concentración deseada del gel. La composición final del gel es:



El gel se transfiere a un autoclave con revestimiento de teflón, y se calienta a 190°C durante
10 3 días en condiciones dinámicas. Tras el proceso de cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y se lava con abundante agua destilada y finalmente se seca a 100°C.

La muestra se caracteriza por difracción de rayos X, para determinar la estructura obtenida tras el proceso de cristalización, observándose el patrón de difracción característico del
15 SAPO-18.

La muestra se calcina a 550°C en aire para eliminar las fracciones de materia orgánica ocluidas en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

20 **Ejemplo 11: Análisis químico de diferentes materiales Cu-SAPO-18 obtenidos en la presente invención**

Relaciones molares de Si y Cu obtenidos por ICP de los materiales sintetizados en los ejemplos 6, 7, 8, 9 y 10 (ver Tabla 1).

25

Tabla 1: Relaciones molares de los sólidos sintetizados según los ejemplos 7, 8 y 9 de la presente invención.

Ejemplo	Si/(Al+P)	Cu/(Al+P)
5	0.097	0.028
7	0.101	0.058
8	0.104	0.063
9	0.089	0.029
10	0.090	0.064

30

Ejemplo 12: Tratamientos térmicos en presencia de vapor

La estabilidad hidrotermal de algunas de las muestras sintetizadas en los ejemplos de la presente invención se estudia tratándolas con vapor (2.2 ml/min) a 750°C durante 13 horas.

5

Ejemplo 13: Ensayo catalítico para la reacción RCS de NOx utilizando diferentes materiales Cu-SAPO-18 sintetizados de acuerdo con la presente invención.

La actividad de estas muestras para la reducción catalítica selectiva de NOx se estudia utilizando un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo de 1.2 cm de diámetro y 20 cm de largo. En un experimento típico, el catalizador se compacta en partículas de tamaño comprendido entre 0.25-0.42 mm, se introducen en el reactor, y se incrementa la temperatura hasta alcanzar 550°C (ver las condiciones de reacción en la Tabla 2); posteriormente, se mantiene esa temperatura durante una hora bajo un flujo de nitrógeno. Una vez se ha alcanzado la temperatura deseada, se alimenta la mezcla reactiva. La RCS de NOx se estudia empleando NH₃ como reductor. El NOx presente a la salida de los gases del reactor se analiza de forma continua mediante un detector quimiluminiscente (Thermo 62C).

15

Tabla 2: Condiciones de reacción de la RCS de NOx.

20

<i>Flujo de gas total (ml/min)</i>	300
<i>Carga del catalizador (mg)</i>	40
<i>Concentración de NO (ppm)</i>	500
<i>Concentración de NH₃ (ppm)</i>	530
<i>Concentración de O₂ (%)</i>	7
<i>Concentración de H₂O</i>	5
<i>Intervalo de temperatura testeado (°C)</i>	170-550

25

Los resultados catalíticos de algunos de los catalizadores sintetizados en alguno de los ejemplos de la presente invención se resumen en la Tabla 3. En la Tabla 3, también se describen los resultados catalíticos de los materiales sintetizados en los Ejemplos 7, 9 y 10, después de haber sido tratados con vapor de agua a 750°C durante 13 horas (Ejemplo 7-750°C, Ejemplo 9-750°C y Ejemplo 10-750°C, respectivamente).

Tabla 3: Conversión (%) de NOx a diferentes temperaturas (200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 °C) empleando diferentes materiales Cu-SAPO-18 sintetizados mediante la metodología de síntesis descrita en la presente invención.

Conversión (%) de NOx a diferentes temperaturas								
	210°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C
Ejemplo 6	63.1	82.0	81.2	82.6	87.4	90.6	83.5	52.9
Ejemplo 7	79.0	93.5	94.1	94.3	94.3	91.9	78.2	54.9
Ejemplo 8	75.9	85.5	85.8	87.2	89.4	89.3	75.2	47.2
Ejemplo 7-750°C	84.6	92.9	91.5	91.7	90	88.3	74.6	61.1
Ejemplo 9-750°C	84.6	93.3	90.9	92.4	92.2	93.9	89.1	82.2
Ejemplo 10-750°C	93.2	99	98.6	99.4	98.4	97.1	88.7	82.6

5

REINVIDICACIONES

1.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18, caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes pasos:

- 5 i) Preparación de una mezcla que contenga, al menos agua, al menos una fuente de silicio, al menos una fuente de aluminio, al menos una fuente de fósforo, uno o más ADEOs donde al menos uno de ellos es un amonio cuaternario cíclico y donde la mezcla final de síntesis tiene la siguiente composición molar:

$$a \text{ Si} : 0.5 \text{ Al} : b \text{ P} : c \text{ ADEO} : d \text{ H}_2\text{O}$$

10 donde a está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 0.3;

donde b está comprendido entre el intervalo de 0.2 a 0.49;

donde c está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 2;

donde d está comprendido entre el intervalo de 1 a 200.

- 15 ii) Etapa de cristalización en la que la mezcla se trata hidrotermalmente a una temperatura comprendida entre 80-200°C hasta que la formación del material sea cristalino.
- iii) Recuperación del material cristalino.

20 2.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla final de síntesis tiene la siguiente composición molar:

$$a \text{ Si} : 0.5 \text{ Al} : b \text{ P} : c \text{ ADEO} : d \text{ H}_2\text{O}$$

donde a está comprendido entre el intervalo de 0.03 a 0.3;

donde b está comprendido entre el intervalo de 0.2 a 0.47;

donde c está comprendido entre el intervalo de 0.1 a 1;

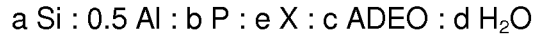
25 donde d está comprendido entre el intervalo de 2 a 100.

30 3.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 1, caracterizado porque el amonio cuaternario cíclico está seleccionado entre N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMDMP), N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (DEDMP), N,N-dimetil-2,6-dimetilpiperidinio, N-etil-N-metil-2,6-dimetilpiperidinio y combinaciones de los mismos.

4.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 1, caracterizado porque se puede utilizar cualquier fuente de silicio, aluminio, fósforo en el procedimiento de síntesis.

- 5.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 1 4, caracterizado porque la etapa de cristalización descrita en (ii) se lleva a cabo en autoclaves bajo condiciones tanto estáticas como dinámicas.
- 5 6.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura del proceso de cristalización descrita en (ii), está comprendida en el rango de temperaturas entre 100 y 200°C.
- 7.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 1, caracterizado porque
10 el tiempo de cristalización descrito en (ii) está comprendido entre 1 hora y 50 días.
- 8.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añaden cristales del material SAPO-18 en la mezcla de síntesis como siembra.
- 15 9.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 9, caracterizado porque la cantidad de cristales de SAPO-18 puede ser de hasta un 25% en peso del total de los óxidos introducidos en la síntesis.
- 20 10.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los cristales del SAPO-18 se separan de las aguas madre por una técnica seleccionada entre decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación, otras técnicas de separación sólido-líquido y combinaciones de las mismas.
- 25 11.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, además, un paso de eliminación de la materia orgánica ocluida en el interior del material.
- 12.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 11, caracterizado
30 porque esta eliminación se hace por una técnica seleccionada entre extracción, tratamiento térmico o combinaciones de los mismas y a temperaturas superiores a 25°C, durante periodos comprendidos entre 2 minutos y 25 horas.
- 13.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según cualquiera de las reivindicaciones
35 anteriores, caracterizado porque el material obtenido se peletiza de acuerdo a las técnicas conocidas.

14.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla comprende, además, al menos una fuente de metal, donde el gel de síntesis final tiene la siguiente composición molar:



- 5 donde a está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 0.3;
 donde b está comprendido entre el intervalo de 0.2 a 0.49;
 donde c está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 2;
 donde d está comprendido entre el intervalo de 1 a 200;
 donde e está comprendido entre el intervalo de 0.00 a 0.6.

10

15.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 14, caracterizado porque se trata de un procedimiento de síntesis directa y se obtiene el producto Me-SAPO-18 donde Me es un metal.

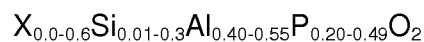
15

16.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho metal está seleccionado entre Cu, Ni, Fe, Pt, Pd, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Co, Ti, Sn, y combinaciones de los mismos.

20

17.- Procedimiento de síntesis del SAPO-18 según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho metal es Cu.

18.- Producto obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 17 caracterizado porque tiene la siguiente composición molar:



25

19.- Producto según la reivindicación 18, caracterizado porque tiene la siguiente composición molar:



30

20.- Producto según la reivindicación 19 caracterizado porque X es un metal seleccionado entre Cu, Ni, Fe, Pt, Pd, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Co, Ti, Sn y combinaciones de los mismos.

21.- Producto según la reivindicación 20, caracterizado porque el metal es Cu.

35

22.- Producto según cualquiera de las reivindicaciones 20 y 21, caracterizado porque el metal se encuentra en posiciones extra-red.

5 23.- Uso del producto obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 17 y descrito en las reivindicaciones 18 a 22, como catalizadores para la conversión de una alimentación formada por compuestos orgánicos, en productos de alto valor añadido.

10 24.- Uso del producto obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 17 y descrito en las reivindicaciones 18 a 22, como catalizador para la eliminación/separación de compuestos orgánicos de la corriente reactiva.

25. Uso del producto obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 17 y descrito en las reivindicaciones 18 a 22, como catalizador para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno en una corriente de gas.

15

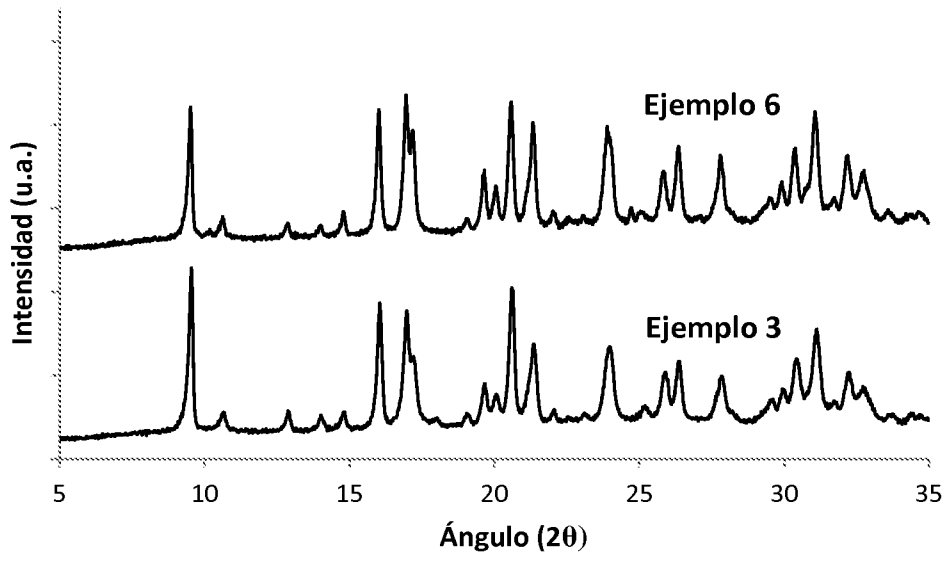


FIG. 1

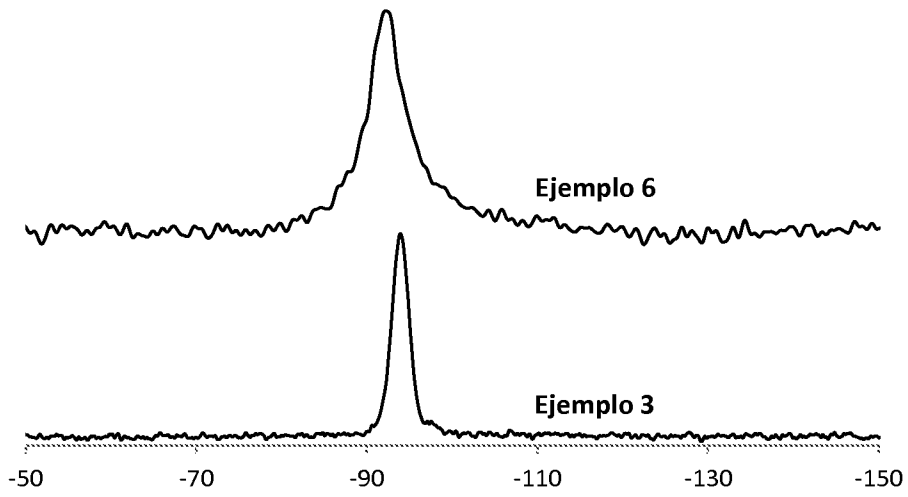


FIG. 2

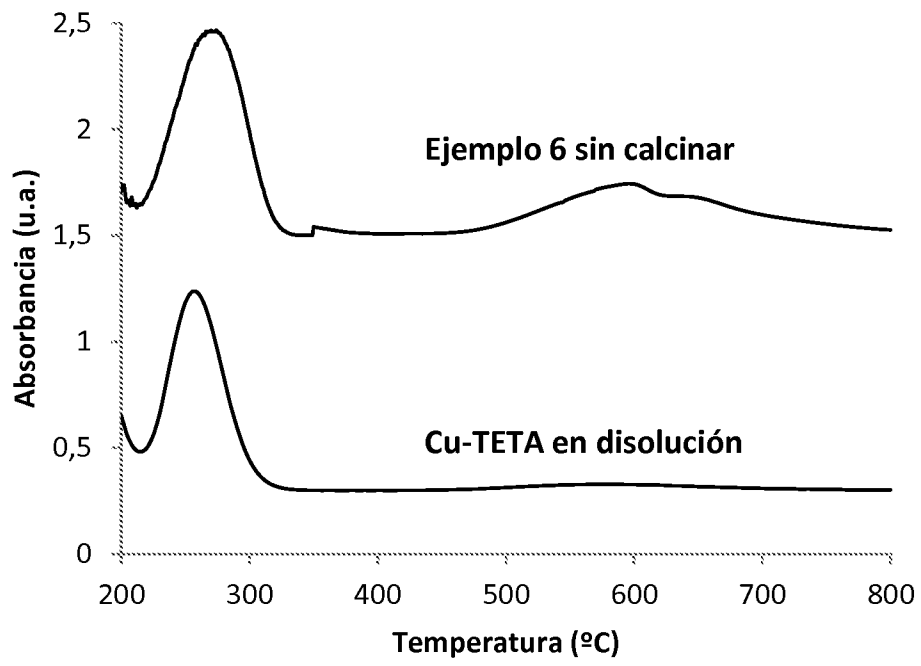


FIG. 3