

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 109**

51 Int. Cl.:

C01B 37/02 (2006.01)
C01B 39/48 (2006.01)
C01B 39/04 (2006.01)
C07C 211/35 (2006.01)
C07D 487/08 (2006.01)
C07D 211/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2010 E 10759404 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2414289**

54 Título: **Método para preparación de tamices moleculares tipo CHA utilizando agentes novedosos para orientación de estructuras**

30 Prioridad:

02.04.2009 US 166198 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.12.2014

73 Titular/es:

**CHEVRON U.S.A., INC. (100.0%)
6001 Bollinger Canyon Road
San Ramon, CA 94583, US**

72 Inventor/es:

ZONES, STACEY, I.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 525 109 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para preparación de tamices moleculares tipo CHA utilizando agentes novedosos para orientación de estructuras.

Campo de la invención

- 5 La presente invención está dirigida a un proceso para preparar tamices moleculares tipo CHA utilizando al menos un agente de orientación de estructuras catiónico con base en 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano, en conjunción con al menos un agente de orientación de estructuras catiónico cíclico que contiene nitrógeno.

Antecedentes de la invención

- 10 Los tamices moleculares son una clase comercialmente importante de materiales cristalinos. Tienen diferentes estructuras cristalinas con estructuras de poro ordenadas que son demostradas mediante diferentes patrones de difracción de rayos X. La estructura cristalina define cavidades y poros que son característicos de las diferentes especies.

- 15 Son conocidos los tamices moleculares identificados por la International Zeolite Associate (IZA) con el código de estructura CHA. Por ejemplo, el tamiz molecular conocido como SSZ-13 es un material CHA cristalino conocido. Está divulgado en la Patente de los Estados Unidos No. 4, 544,538, emitida el 1 de octubre de 1985 a Zones. Es esta patente, el tamiz molecular SSZ-13 es preparado en la presencia de un catión N-alkil-3-quinuclidinol, un catión N,N,N-trialquil-1-adamantamonio y/o un catión N,N,N-trialquil-2-exoaminorbornano como el SDA.

- 20 La Publicación de Estados Unidos No. 2007-0286798 de Cao et al., publicada el 13 de diciembre de 2007, divulga la preparación de tamices moleculares tipo CHA utilizando diversos SDA, incluyendo un catión N,N,N-trimetil-2-adamantamonio.

Sin embargo, estos SDA son complejos y costosos, lo cual hace que la síntesis de tamices moleculares tipo CHA usando estos SDA sea compleja y costosa. Este coste puede limitar la utilidad de los tamices moleculares tipo CHA en procesos comerciales. Así, sería deseable encontrar una manera de reducir o eliminar el uso de estos SDA costosos en la síntesis de tamices moleculares tipo CHA.

- 25 La JP 2003-183020 divulga un método para preparar tamices moleculares CHA utilizando un compuesto alicíclico que contiene nitrógeno y una alquilamina. El compuesto alicíclico que contiene nitrógeno incluye 1,4-diazabicyclo (2,2,2) octano.

- 30 Se ha encontrado ahora que los tamices moleculares tipo CHA pueden ser preparados utilizando agentes de orientación de estructura catiónicos basados en 1,4-diazabicyclo (2,2,2) octano como un sustituto parcial para los complejos y costosos SDA.

Resumen de la invención

La presente invención está definida en y mediante las reivindicaciones anexas.

- 35 También se describe aquí un método para preparar tamices moleculares tipo CHA poniendo en contacto bajo condiciones de cristalización (1) al menos una fuente de al menos un óxido de un elemento tetravalente; (2) opcionalmente, una o más fuentes de uno o más óxidos seleccionados del grupo consistente de óxidos de elementos trivalentes, elementos pentavalentes y mezclas de los mismos; (3) al menos una fuente de un elemento seleccionado de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) al menos un SDA catiónico basado en 1,4,diazabicyclo [2.2.,2] octano; y (6) al menos un SDA catiónico cíclico que contiene nitrógeno.

También se describe aquí un proceso para preparar un tamiz molecular tipo CHA mediante:

- 40 (a) preparar una mezcla de reacción que contiene (1) al menos una fuente de al menos un óxido de un elemento tetravalente; (2) opcionalmente, una o más fuentes de uno o más óxidos seleccionados del grupo consistente de óxidos de elementos trivalentes, elementos pentavalentes, y mezclas de los mismos; (3) al menos una fuente de un elemento seleccionado de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) al menos un SDA catiónico basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano; (6) al menos un SDA cíclico catiónico que contiene nitrógeno; y (7) agua; y
- 45 (b) mantener la mezcla de reacción bajo condiciones suficientes para formar cristales del tamiz molecular tipo CHA.

Cuando el tamiz molecular formado es un material intermedio, el proceso puede incluir un proceso de postcristalización adicional con el fin de alcanzar el tamiz molecular objetivo (por ejemplo, por sustitución en la red de heteroátomos postsíntesis o lavado con ácido.

La presente invención también permite un tamiz molecular tipo CHA que tiene una composición, según sea sintetizado y en estado anhidro, en términos de relaciones molares, como sigue:

	Amplitud	Subrealización
TO_2 / X_2O_b	10 - ∞	20 - ∞
$(Q + A) / TO_2$	0.02 - 0.08	0.04 - 0.07
M / TO_2	0.01 - 0.30	0.05 - 0.20

5 en donde:

(1) T es seleccionado del grupo consistente de elementos tetravalentes de los Grupos 4 – 14 de la Tabla Periódica, y mezclas de los mismos;

(2) X es seleccionado del grupo consistente de elementos trivalentes y pentavalentes de los Grupos 3 – 13 de la Tabla Periódica y mezclas de los mismos;

10 (3) la variable estequiométrica b es igual al estado de valencia de la variable X de composición (por ejemplo, cuando X es trivalente, b = 3; cuando X es pentavalentes, b = 5);

(4) M es seleccionado del grupo consistente de elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica;

(5) Q es al menos un SDA catiónico basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano; y

(6) A es al menos un SDA catiónico cíclico que contiene nitrógeno.

15 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra los resultados del análisis por difracción de rayos X en polvo (XRD) del tamiz molecular como se sintetiza preparado en el Ejemplo 3.

La figura 2 muestra los resultados de un análisis por XRD en polvo del tamiz molecular calcinado preparado en el Ejemplo 3.

20 Descripción detallada de la invención

Introducción

El término "Tabla Periódica" se refiere a la versión de la Tabla Periódica de los elementos IUPAC fechada el 22 de junio de 2007, y el esquema de numeración para los grupos de la Tabla Periódica como está descrito en Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985).

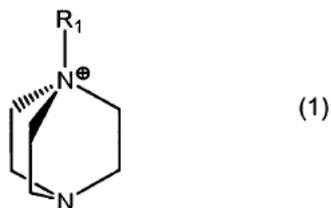
25 El término "tamiz molecular" incluye (a) intermediario y (b) tamices moleculares y zeolitas finales y objetivo producidas por (1) síntesis directa o (2) tratamiento postcristalización (síntesis secundaria). Las técnicas de síntesis secundaria permiten la síntesis de un material objetivo a partir de un material intermedio por sustitución de heteroátomos en la red u otras técnicas. Por ejemplo, un aluminosilicato puede ser sintetizado a partir de un borosilicato intermediario mediante sustitución en la red de heteroátomos postcristalización del Al por B. Tales técnicas son conocidas, por ejemplo, como están descritas en la Patente de los Estados Unidos No. 6,790,433 de C.Y. Chen y Stacey Zones, concedida el 14 de septiembre de 2004.

30 A menos que se especifique otra cosa, la citación de un género de elementos, materiales y otros componentes, a partir de los cuales puede seleccionarse un componente individual o mezcla de componentes, pretende incluir todas las posibles combinaciones subgenéricas de los componentes listados y mezclas de los mismos. También, "incluye" y sus variantes pretenden ser no limitantes, de tal forma que la citación de ítems en una lista no es la exclusión de otros ítems similares que también pueden ser útiles en los materiales, composiciones y métodos de esta invención.

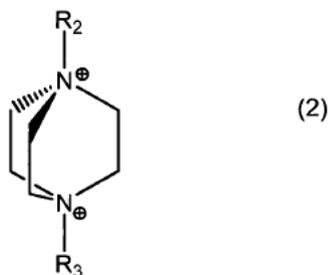
35 La presente invención está dirigida a un método para hacer tamices moleculares tipo CHA utilizando un agente de orientación de estructuras catiónico basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano ("SDA") en conjunción con un SDA catiónico cíclico que contiene nitrógeno.

En una realización, el SDA catiónico basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano es seleccionado del grupo consistente de cationes N-alkil-1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano, dicaciones N,N'-dialquil-1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano y mezclas de los mismos.

5 Los cationes N-alkil-1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano y los dicaciones N,N'-diazabicyclo[2.2.2] octano son representados por las estructuras (1) y (2) respectivamente:



cación N-alkil-1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano

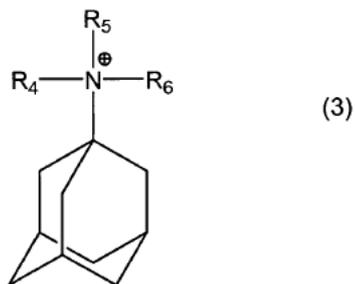


10 dicación N,N'-dialquil-1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano

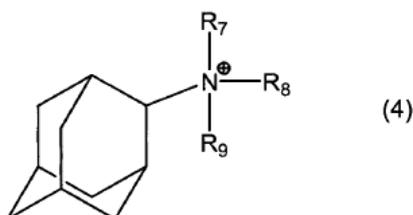
en donde R₁ a R₃ son seleccionados cada uno independientemente del grupo consistente de grupos alquilo C₁-C₃. En una realización, cada uno de R₁- R₃ es un grupo metilo.

En otra realización, el SDA catiónico 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano es seleccionado del grupo consistente de cationes N-alkil-1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano y dicaciones N,N'-dialquil-1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano.

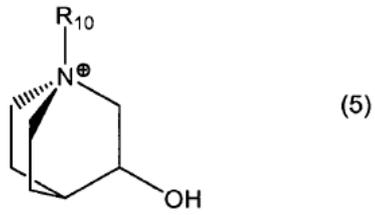
15 El SDA catiónico cíclico que contiene nitrógeno puede ser un SDA seleccionado del grupo consistente de los siguientes SDA representados por las estructuras (3) a (17) y mezclas de los mismos:



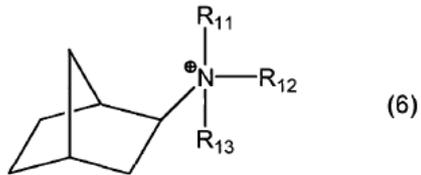
cación N,N,N-trialquil-1-adamantamonio



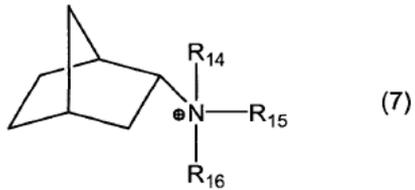
20 cación N,N,N-trialquil-2-adamantamonio



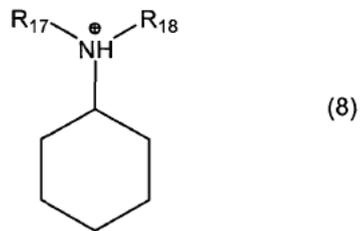
cación N-alkil-3-quinuclidinol



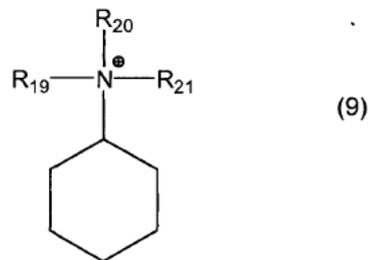
cación N,N,N-tralquil-2-exoaminonorborno



cación N,N,N-trialquil-2-endoaminonorborno



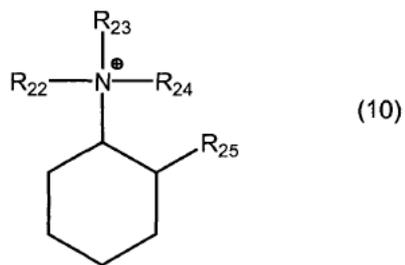
cación N,N-dialquilciclohexilamonio



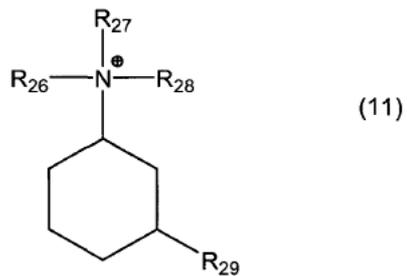
cación N,N,N-trialquilciclohexilamonio

5

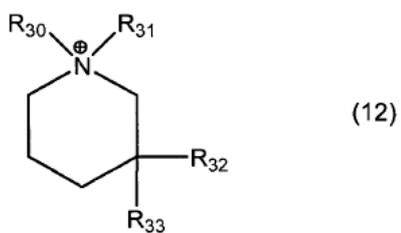
10



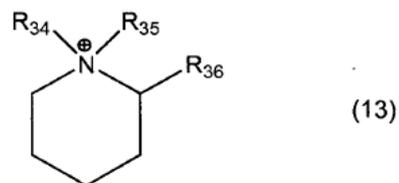
cación N,N,N-trialquil-2-alkilciclohexilamonio



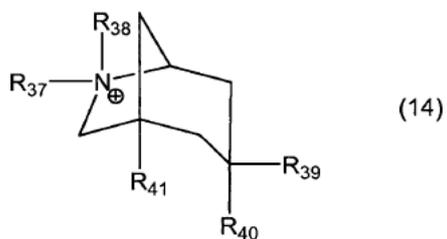
cación N,N,N-trialquil-3-alkilciclohexilamonio



cación N,N-dialquil-3,3-dialquilpiperidinio



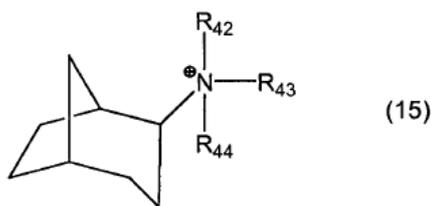
cación N,N-dialquil-2-alkilpiperidinio



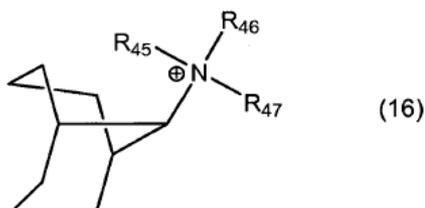
cación 1,3,3,6,6-pentaalquil-6-azonio-biciclo[3.2.1]octano

5

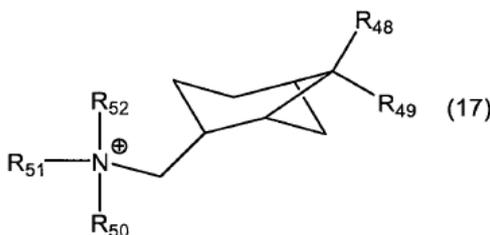
10



catión 2-N,N,N-trialquilamonio-biciclo[3.2.1]octano



catión 9-N,N,N-trialquilamonio-biciclo[3.3.1]nonano



catión N,N,N-trialquil-cis-mirtanilamina

5

donde R_4 a R_{52} son cada uno seleccionados independientemente del grupo consistente de grupos alquilo $C_1 - C_3$. Cada uno de $R_4 - R_{52}$ puede ser un grupo metilo. Cada uno de $R_4 - R_{30}$ y $R_{32} - R_{52}$ puede ser un grupo metilo, y R_{31} puede ser un grupo etilo.

10 Los cationes SDA son asociados con aniones los cuales pueden ser cualquier anión que no sea nocivo para la formación del tamiz molecular. Aniones representativos incluyen elementos seleccionados del Grupo 17 de la Tabla Periódica, hidróxido, acetato, sulfato, tetrafluoroborato y carboxilato. El hidróxido es el anión más preferido. El SDA puede ser utilizado para proveer iones hidróxido a la mezcla de reacción. Así, es beneficioso intercambiar iones, por ejemplo, de un contraión haluro a hidróxido.

15 Mezcla de reacción

En general, el tamiz molecular tipo CHA puede ser preparado mediante:

20 (a) preparación de una mezcla de reacción que contiene (1) al menos una fuente de al menos un óxido de un elemento tetravalente; (2) opcionalmente, una o más fuentes de uno o más óxidos seleccionados del grupo consistente de óxidos de elementos trivalentes, elementos pentavalentes, y mezclas de los mismos; (3) al menos una fuente de un elemento seleccionado de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) al menos un SDA catiónico basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano; (6) al menos un SDA catiónico cíclico que contiene nitrógeno; y (7) agua; y

(b) mantenimiento de la mezcla de reacción bajo condiciones suficientes para formar cristales del tamiz molecular tipo CHA.

25 Cuando el tamiz molecular formado es un material intermedio, el proceso puede incluir una etapa posterior para sintetizar un tamiz molecular objetivo mediante técnicas de postsíntesis, tales como técnicas y sustitución en red de heteroátomos y lavado con ácido.

La composición de la mezcla de reacción a partir de la cual se forma el tapiz molecular tipo CHA en términos de relación molar, está definida en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Reactivos	Amplitud	Subrealización
TO ₂ /X ₂ O _a relación molar	10 - ∞	20 – 2,000
M / TO ₂ relación molar	0.05 – 0.35	0.10 – 0.20
Q / TO ₂ relación molar	0.02 -0.20	0.10 – 0.20
A /TO ₂ relación molar	0.01 – 0.20	0.03 – 0.06
OH ⁻ /TO ₂ relación molar	0.15 – 0.80	0.25 – 0.40
H ₂ O /TO ₂ relación molar	5 - 70	20 - 30

en donde:

(a) las variables de composición T, X, M, Q y A son como se describió aquí más arriba; y

- 5 (b) la variable estequiométrica a es igual al estado de valencia de la variable de composición X (por ejemplo, cuando X es trivalente, a = 3; cuando X es pentavalente, a = 5).

Debe anotarse que la relación molar TO₂ / X₂O_a de 10 – ∞ incluye el caso en donde no hay X₂O_a, esto es, la relación molar de TO₂ a X₂O_a es infinito. En este caso el tamiz molecular está compuesto esencialmente todo de TO₂.

- 10 En una realización, la composición de la mezcla de reacción a partir de la cual se forma el tamiz molecular tipo CHA en términos de relaciones molares está identificado en la Tabla 2 a continuación, en donde las variables de composición Q y A son como se describió aquí más arriba.

Tabla 2

Reactivos	Amplitud	Subrealización
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ relación molar	10 - ∞	20 – 50
M / SiO ₂ relación molar	0.05 – 0.35	0.10 – 0.20
Q / SiO ₂ relación molar	0.05 -0.20	0.10 – 0.20
A /SiO ₂ relación molar	0.01 – 0.20	0.02 – 0.04
OH ⁻ /SiO ₂ relación molar	0.15 – 0.50	0.25 – 0.35
H ₂ O /SiO ₂ relación molar	5 - 70	20 - 30

- 15 En una realización, la composición de la mezcla de reacción a partir de la cual se forma el tamiz molecular tipo CHA, en términos de relaciones molares, está identificada en la Tabla 2 anterior, en donde las variables de composición Q y A son como se describió aquí anteriormente, y SiO₂ / Al₂O₃ = ∞

- 20 Como se anotó anteriormente, para cada realización descrita aquí, T es seleccionado del grupo consistente de elementos de los Grupos 4 – 14 de la Tabla Periódica. En una subrealización, T se selecciona del grupo consistente de germanio (Ge), silicio (Si), titanio (Ti) y mezcla de los mismos. En otra subrealización, T es seleccionado del grupo consistente de germanio (Ge), silicio (Si) y mezclas de los mismos. En una subrealización, T es Si. Las fuentes de elementos seleccionados para la composición variable T incluyen óxidos, hidróxidos, acetatos, oxalatos, sales de amonio y sulfatos de los elementos seleccionados para T y X. En una subrealización cada fuente de los elementos seleccionados para la variable de composición T es un óxido. Cuando T es Si, las fuentes útiles aquí para
- 25 Si incluyen sílica ahumada, silicatos precipitados, hidrogel de sílica, ácido silícico, sílica coloidal, tetraalquil ortosilicatos (por ejemplo ortosilicato de tetraetilo), e hidróxidos de sílica. Ejemplos de fuentes de sílica útil para hacer formas de alta sílica del tamiz molecular tipo CHA incluyen sílica ahumada (por ejemplo, CAB-O-SIL M-5, Cabot Corporation) y sílica hidratada (por ejemplo HI-SIL 233, PPG Industries), y mezclas de los mismos. También son útiles sílicas coloidales en donde el contenido de sólidos es 30 – 40% en peso de SiO₂, y estos materiales

pueden ser estabilizados mediante cantidades pequeñas de cationes sodio o amonio. Adicionalmente, pueden utilizarse soles coloidales en donde el aluminio esta dispersado en el sol de sílica para proveer una relación instantánea $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ deseada. Las fuentes útiles aquí para Ge incluyen óxido de germanio y etóxido de germanio.

- 5 Para cada realización descrita aquí, X es seleccionado del grupo consistente de elementos de los Grupos 3 – 13 de la Tabla Periódica. En una subrealización, X es seleccionado del grupo consistente de galio (Ga), aluminio (Al), hierro (Fe), boro (B), indio (In), y mezclas de los mismos. En otras subrealización, X es seleccionado del grupo consiste de Al, B, Fe, Ga, y mezclas de los mismos. En otra subrealización, X es seleccionado del grupo consistente de Al, Fe, Ga y mezclas de los mismos. Fuentes de elementos seleccionados para la variable de composición
- 10 opcional X incluyen óxidos, hidróxidos, acetatos, oxalatos, sales de amonio y sulfatos de los elemento seleccionados para X. Fuentes típicas de óxido de aluminio incluyen aluminatos, alúmina y compuestos de aluminio tales como AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), arcillas de caolín, y otras zeolitas. Un ejemplo de la fuente de óxido de aluminio es la zeolita LZ-210 (un tipo de zeolita Y). El boro, galio y hierro pueden ser agregados en formas correspondientes a sus contrapartes aluminio y silicio.
- 15 Para cada realización descrita aquí, la mezcla de reacción del tamiz molecular puede ser suministrada por más de una fuente. También, pueden proveerse dos o más componentes de reacción por parte de una fuente.

La mezcla de reacción puede ser preparada bien sea por lotes o de manera continua. El tamaño del cristal, la morfología y tiempo de cristalización del tamiz molecular descrita aquí puede variar con la naturaleza de la mezcla de reacción y las condiciones de cristalización.

20 **Cristalización y tratamiento postsíntesis**

En la práctica, el tamiz molecular se prepara por:

(a) preparación de una mezcla de reacción como se describió aquí anteriormente; y

(b) mantenimiento de la mezcla de reacción bajo condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

- 25 La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura elevada hasta que se forma el tamiz molecular. La cristalización hidrotérmica se lleva a cabo usualmente bajo presión, y usualmente en un autoclave de tal manera que la mezcla de reacción es sometida a presión autógena, a una temperatura entre 130°C y 200°C , durante un período de uno a seis días.

- 30 La mezcla de reacción puede ser sometida a mezcla o agitación moderada durante la etapa de cristalización. Se entenderá por parte de una persona experimentada en la técnica que los tamices moleculares descritos aquí pueden contener impurezas, tales como materiales amorfos, celdas unitarias que tienen topologías de marco que no coinciden con el tamiz molecular, y/o otras impurezas (por ejemplo, hidrocarburos orgánicos).

- 35 Durante la etapa de cristalización hidrotérmica, los cristales del tamiz molecular se dejan nuclear espontáneamente desde la mezcla de reacción. El uso de cristales del tamiz molecular como material semilla puede ser ventajoso en hacer disminuir el tiempo necesario para que ocurra la cristalización completa. Además, las semillas pueden llevar a una pureza incrementada del producto obtenido al promover la nucleación y/o formación del tamiz molecular sobre cualquier fase no deseada. Cuando se utilizan como semillas, los cristales de semillas se agregan en una cantidad entre 1% y 10% del peso de la fuente para la variable composicional T usada en la mezcla de reacción.

- 40 Una vez que los cristales de tamiz molecular se han formado, el producto sólido es separado de la mezcla de reacción por técnicas de separación mecánicas estándar tales como filtración. Los cristales son lavados con agua y luego secados para obtener los cristales de tamiz molecular como son sintetizados. La etapa de secado puede ser llevada a cabo a presión atmosférica o bajo vacío.

- 45 El tamiz molecular puede ser utilizado como el sintetizado, pero típicamente será tratado por vía térmica (calcinado). El término “como es sintetizado” se refiere al tamiz molecular en su forma después de la cristalización, antes de la eliminación del SDA. El SDA puede ser removido por tratamiento térmico (calcinación), preferiblemente en una atmósfera oxidante (por ejemplo aire, gas con una presión parcial de oxígeno de más de 0 kPa) a una temperatura fácilmente determinable por una persona experimentada en la técnica suficiente para remover el SDA del tamiz molecular. El SDA también puede ser removido por técnicas de fotólisis (por ejemplo, exposición del producto de tamiz molecular que contiene SDA a luz o radiación electromagnética que tenga una longitud de onda más corta que
- 50 la luz visible bajo condiciones suficientes para remover selectivamente el compuesto orgánico del tamiz molecular) como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 6,960,327 de Navrotsky y Parikh, emitida el 1 de noviembre de 2005.

El tamiz molecular puede ser calcinado subsecuentemente en vapor, aire o gas inerte a temperaturas que varían desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 800°C por periodos de tiempo que varían de 1 a 48 horas, o más. Usualmente, es deseable remover el catión extramarco (por ejemplo H⁺) por intercambio iónico u otro método conocido y reemplazarlo con hidrógeno, amonio o cualquier ión metálico deseado.

5 Cuando el tamiz molecular se forma como material intermedio, el tamiz molecular objetivo puede ser alcanzado utilizando técnicas de postsíntesis tal como técnicas de sustitución en red por heteroátomos. El tamiz molecular objetivo (por ejemplo el silicato SSZ-13) también puede ser logrado mediante la remoción de heteroátomos de la red por técnicas conocidas tales como lavado con ácido.

10 El tamiz molecular hecho a partir del proceso de la presente invención puede ser conformado en una amplia variedad de formas físicas. Hablando en general, el tamiz molecular puede estar en la forma de un polvo, un gránulo, o un producto moldeado, tal como un extrudido que tiene un tamaño de partícula suficiente para pasar a través de un tamiz de malla 2 (Tyler) y ser retenido en un tamiz de malla 400 (Tyler). En los casos en donde se moldea el catalizador, por ejemplo por extrusión con un aglomerante orgánico, el tamiz molecular puede ser extrudido antes del secado, o secado o secado parcialmente y luego extrudido.

15 El tamiz molecular puede formar una composición con otros materiales resistentes a las temperaturas y otras condiciones empleadas en los procesos de conversión orgánica. Tales materiales de matriz incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas de origen sintético o natural así como materiales inorgánicos tales como arcillas, sílica y óxidos metálicos. Ejemplos de tales materiales y la forma como pueden ser utilizados están divulgados en la Patente de los Estados Unidos No. 4,910,006, emitida el 20 de mayo de 1990 para Zones et al., y la Patente de los Estados Unidos No. 5,316,753 emitida el 31 de mayo de 1994 a Nakagawa.

Caracterización del tamiz molecular

Los tamices moleculares hecho por el proceso de la presente invención tienen una composición, como son sintetizados y en el estado anhidro, tal como se describe en la Tabla 3 (en términos de relaciones molares), donde las variables de composición T, X, M, A y Q y la variable b estequiométrica son como se describe aquí más arriba:

25 Tabla 3

	Amplitud	Subrealización
TO_2 / X_2O_b	10 - ∞	20 - ∞
$(Q + A) / TO_2$	0.02 - 0.08	0.04 - 0.07
M / TO_2	0.01 - 0.30	0.05 - 0.20

En una subrealización, los tamices moleculares hechos por el proceso de la presente invención tienen una composición, como son sintetizados, tal como se describen en la Tabla 4 (en términos de relaciones molares) en donde M, Q y A son como se describió aquí más arriba:

30 Tabla 4

SiO_2 / Al_2O_3	25 - 40
$(Q + A) / SiO_2$	0.04 - 0.07
M / SiO_2	0.05 - 0.20

En otra subrealización, los tamices moleculares hechos por el proceso de la presente invención tienen una composición, como son sintetizados, como se describe en la Tabla 4 (en términos de relaciones molares) en donde M, Q y A son como se describió aquí anteriormente y $SiO_2 / Al_2O_3 = \infty$.

35 Los tamices moleculares sintetizados por el proceso de la presente invención son caracterizados por su patrón de difracción de rayos X. Las líneas del patrón de difracción de Rayos X de la Tabla 5 son representativas del tamiz molecular como es sintetizado hecho de acuerdo con esta invención. Pueden aparecer variaciones menores en el patrón de difracción a partir de variaciones en las relaciones molares de las especies marco de la muestra particular debido a cambios en las constantes de la red. Además, cristales suficientemente pequeños afectarán la forma e intensidad de los picos, llevando a un ensanchamiento significativo del pico. Variaciones menores en el patrón de red de difracción también pueden ser el resultado de variaciones en el compuesto orgánico usado en la preparación y de variaciones en la relación molar T/X de muestra a muestra. La calcinación también puede causar

40

desplazamientos menores en el patrón de difracción de rayos X. No obstante estas perturbaciones menores, la estructura de red del cristal básico permanece sin cambios.

Tabla 5

Picos característicos para tamices moleculares tipo CHA como son sintetizados

2 Theta ^(a)	Espaciamiento d (Angstroms)	Intensidad integrada relativa (%)
9.53	9.27	S - VS
14.00	6.32	W
16.17	5.48	VS
17.76	4.99	M
20.83	4.26	VS
24.99	3.56	M
26.24	3.39	W

^(a) ± 0.20

^(b) Los patrones de rayos X provistos están basados en una escala de intensidad relativa en la cual a la línea más fuerte en el patrón de rayos X se asigna a un valor de 100: W (débil) es menos de 20; M (medio) está entre 20 y 40; S (fuerte) está entre 40 y 60; VS (muy fuerte) es mayor que 60

- 5 Las líneas del patrón de difracción de rayos X de la Tabla 6 son representativas de zeolitas tipo CHA calcinadas hechas de acuerdo con esta invención.

Tabla 6

Picos característicos para tamices moleculares tipo CHA calcinados

2 Theta ^(a)	Espaciamiento d (Angstroms)	Intensidad integrada relativa (%)
9.56	9.24	VS
12.00	6.81	M
16.17	5.48	W - M
17.91	4.95	W -M
20.82	4.26	S - VS
25.17	3.54	W - M
30.98	2.88	M

^(a) ± 0.20

^(b) Los patrones de rayos X provistos están basados en una escala de intensidad relativa en la cual a la línea más fuerte en el patrón de rayos X se asigna a un valor de 100: W (débil) es menos de 20; M (medio) está entre 20 y 40; S (fuerte) está entre 40 y 60; VS (muy fuerte) es mayor que 60

- 10 Los patrones de difracción de rayos X en polvo presentados aquí fueron recolectados por técnicas estándar. La radiación fue radiación CuK- α . Las alturas y las posiciones de los picos, con función de 2θ donde θ es el ángulo de Bragg, fueron leídos a partir de las intensidades relativas de los picos, y pudo ser calculado d, el espaciamento interplanar Angstroms correspondientes a las líneas registradas.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos demuestran pero no limitan la presente invención.

Ejemplo 1

Síntesis de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano Hidróxido

5 Se disuelve 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano en metanol y se agrega un exceso de yoduro de metilo lentamente teniendo cuidado de asegurarse de que la solución de reacción no se caliente demasiado. El producto se forma en minutos. El producto después de un día de agitación es recolectado por filtración, lavado bien con acetona y luego éter.

10 Una muestra seca sintetizada por este método fue analizada bien en cuanto al SDA dicuaternario. El sólido fue disuelto a continuación en un exceso de 5 veces en peso de agua. Luego se agregó un exceso en masa de 2.5 de resina AG1-X8 (Bio-Rad Laboratories). El material se dejó durante la noche en intercambio iónico. El producto fue recolectado y la resina fue lavada con otra proporción de ¼ (con respecto al inicio) de agua. El material lavado y recolectado fue combinado y titulado para dar una indicación de la molaridad de la base SDA.

Ejemplo 2

15 Síntesis de N-metil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano Hidroxide

La ruta de síntesis descrita en el Ejemplo 1 fue repetida utilizando acetato de etilo como solvente, y utilizando una relación aproximada de 1/1 del 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y yoduro de metilo. La sal monocuaternaria fue titulada para determinar una molaridad.

Ejemplo 3

20 81 g de una solución 0.45 mM de N-metil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano hidróxido sintetizado según el Ejemplo 2, 112 g de una solución 1 N de KOH, 6.7 g de una solución que contiene 12 mM de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio hidróxido, 2.70 g de hidróxido de aluminio F-2000 (Reheis, Inc.), 70 g de agua desionizada, 1 g de material de semilla SSZ-13 sintetizado a partir de un lote de composición similar, y 27 g de sílica ahumada CAB-O-SIL M-5 (Cabot Corporation) fueron combinados entre sí en un matraz de 1 L con revestimiento de teflón.

25 El matraz fue tapado entonces y colocado dentro de un reactor de autoclave Parr Steel. La mezcla de reacción fue calentada a 170°C y agitada a 72 revoluciones por minuto (RPM). Después de 20 horas a esta temperatura comenzó el muestreo de la reacción, y se observó una fase SSZ-13 principal. El reactor fue desconectado a las 24 horas, y los productos sólidos fueron recuperados del reactor enfriado. El rendimiento del material como fue hecho fue superior al 90% con base en el SiO₂ disponible en la reacción.

30 El producto de tamiz molecular fue analizado por XRD en polvo. El patrón de XRD resultante es mostrado en la figura 1 e indica que el material era SSZ-13. La Tabla 7 muestra las líneas de difracción de rayos X en polvo para el producto. El análisis de combustión de CHN del producto como fue hecho mostró un total de ~ 17% en peso de masa orgánica en los poros (13% carbono, 2% nitrógeno, y 2% hidrógeno) indicando que ambos SDA estaban presentes en el tamiz molecular producido.

35 Tabla 7

2 Theta ^(a)	Espaciamiento d (Angstroms)	Intensidad integrada relativa (%)
9.53	9.27	56
12.99	6.81	10
14.00	6.32	18
16.17	5.48	73
17.76	4.99	23
19.18	4.62	3

ES 2 525 109 T3

(continuación)

2 Theta(a)	Espaciamiento d (Angstroms)	Intensidad integrada relativa (%)
20.83	4.26	100
22.11	4.02	8
22.68	3.92	6
24.99	3.56	36
26.24	3.39	18
27.98	3.19	4

^(a) ± 0.20

5 El siguiente producto fue calcinado dentro de un horno de mufla bajo un flujo de aire a >20 pies²/hora (>1.9 m²/hora) como sigue: la muestra fue calentada a 120°C a una rata de 1°C/minuto y mantenido durante dos horas, luego calentada a 540°C a una rata de 1°C/minuto y mantenida durante cinco horas, luego calentada a 595°C a una rata de 1°C/minuto y mantenida durante cinco horas, enfriada y luego analizada por XRD en polvo. La Tabla 8 a continuación muestra las líneas de difracción de rayos X en polvo para el producto. El patrón de XRD resultante se muestra en la figura 2. Las líneas verticales en la figura 2 indican dónde se esperarían picos para el SSZ-13 calcinado.

10

Tabla 8

2 Theta ^(a)	Espaciamiento d (Angstroms)	Intensidad integrada relativa (%)
9.56	9.24	100
12.00	6.81	37
13.49	6.56	4
14.08	6.28	7
16.17	5.48	22
17.92	4.95	19
19.24	4.61	2
20.82	4.26	60
22.22	3.00	2
23.28	3.82	7
25.17	3.54	21
26.21	3.40	13
27.95	3.19	3
28.43	3.14	4
29.89	2.99	2
30.98	2.88	29

(continuación)

2 Theta(a)	Espaciamiento d (Angstroms)	Intensidad integrada relativa (%)
31.40	2.85	14
31.92	2.80	2
32.70	2.74	2
33.76	2.65	1
34.86	2.57	5
34.93	2.57	2
36.38	2.47	4
40.17	2.24	3

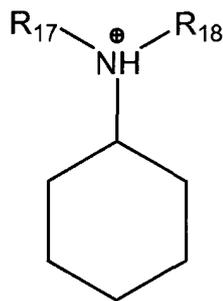
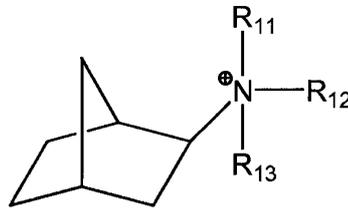
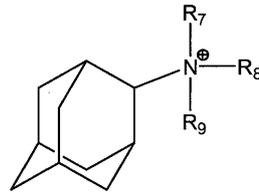
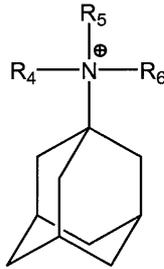
^(a) ± 0.20

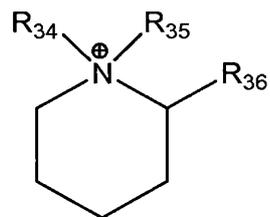
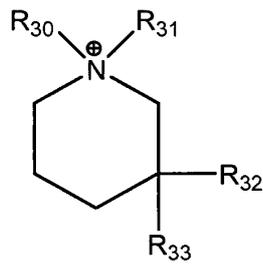
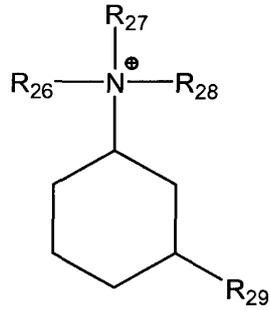
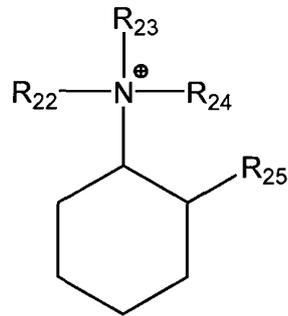
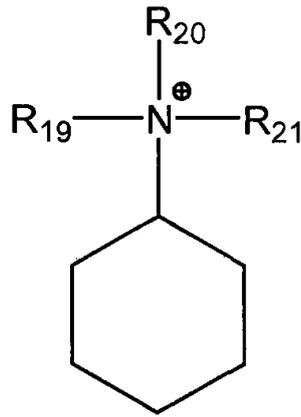
Ejemplo 4

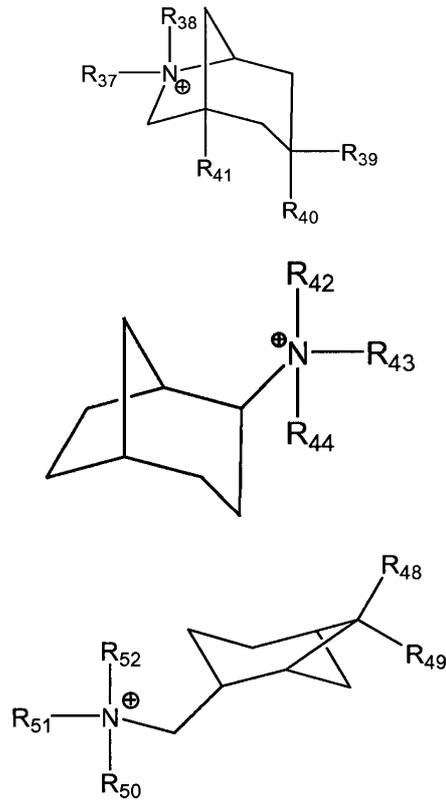
- 5 En una copa de teflón para un reactor Parr de 23 mL, se combinaron los siguientes reactivos: 2.7 g de NaOH 1 N, N,N,N-trimetil-1-adamantamonium hidróxido, 0.6 mM (en 1.13 g de solución) y 4.8 g de una solución que contiene 2.1 mM de N-metil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano hidróxido, mezclados en una solución clara. Luego se agregaron 1.00 g de sílica ahumada HiSil 233 (PPG Industries) (15 mM SiO₂ y SiO₂/Al₂O₃ = 200) y 0.04 g de semillas del Ejemplo 3. El recipiente fue tapado y colocado entonces dentro de un reactor autoclave Parr Steel. El autoclave fue luego fijado en una punta rotatoria (43 rpm) dentro de un horno calentado a 170°C.
- 10 Después de dos semanas el producto de reacción fue establecido mediante XRD como una mezcla de CHA alto en sílica (como se describe en la solicitud de los Estados Unidos No. US 2006/0115416 de Yuen, publicada el 1 de junio de 2006) con también algún material en capas. Se espera que el calentamiento continuado convierta el material en capas (principalmente SiO₂) en CHA con el tiempo.
- 15 Adicionalmente, siguiendo las enseñanzas de la US 2006/0115416 de Yuen, el uso del producto de este Ejemplo como semilla en una preparación de síntesis posterior permitiría que una persona experimentada en la técnica proceda hacia la síntesis de una composición de CHA toda de sílica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para preparar un tamiz molecular tipo CHA que comprende poner en contacto bajo condiciones de cristalización: (1) al menos una fuente de al menos un óxido de un elemento tetravalente; (2) opcionalmente, una o más fuentes de uno o más óxidos seleccionados del grupo consistente de óxidos de elementos trivalentes, elementos pentavalentes, y mezclas de los mismos; (3) iones hidróxido; (4) al menos un catión basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano; (5) al menos un catión cíclico que contiene nitrógeno, en donde cada uno del al menos un catión cíclico que contiene nitrógeno es seleccionado del grupo consistente de cationes que tienen las siguientes estructuras:







5 en donde R₄ hasta R₅₂ son seleccionados cada uno independientemente del grupo consistente de grupos alquilo C₁ - C₃.

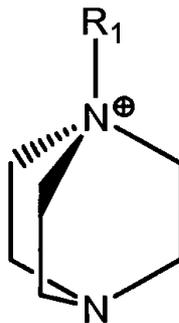
2. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un catión basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano es seleccionado del grupo consistente de cationes N-alquil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, dicaciones N,N'-dialquil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, y mezclas de los mismos.

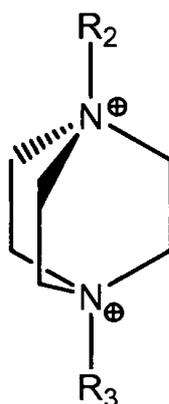
10 3. El método de la reivindicación 2, en donde el al menos un catión basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano es seleccionado del grupo consistente de cationes N-alquil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y dicaciones N,N'-dialquil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.

4. El método de la reivindicación 2 o reivindicación 3, en donde el al menos un catión basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano es seleccionado del grupo consistente de cationes N-alquil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.

15 5. El método de la reivindicación 2 o reivindicación 3, en donde al menos un catión basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano es seleccionado del grupo consistente de dicaciones N,N'-dialquil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanos.

6 El método de la reivindicación 2, en donde cada uno de al menos un catión basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano es seleccionado del grupo consistente de cationes que tienen las siguientes estructuras:





en donde R_1 a R_3 son seleccionados cada uno independientemente del grupo consistente de grupos alquilo $C_1 - C_3$.

7. El método de la reivindicación 1, en donde cada uno de $R_4 - R_{52}$ es un grupo metilo, o cada uno de $R_4 - R_{30}$ y $R_{32} - R_{52}$ es un grupo metilo, y R_{31} es un grupo etilo.

- 5 8. El método de la reivindicación 1, en donde el tamiz molecular es preparado a partir de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

TO_2 / X_2O_a	10 - ∞
M / TO_2	0.05 - 0.35
Q / TO_2	0.02 - 0.20
A / TO_2	0.01 - 0.20
OH^- / TO_2	0.15 - 0.80
H_2O / TO_2	6 - 70

(1) T es seleccionado del grupo consistente de elementos tetravalentes de los Grupos 4 - 14 de la Tabla Periódica, y mezclas de los mismos;

- 10 (2) X es seleccionado del grupo consistente de elementos trivalentes y pentavalentes de los Grupos 3 - 13 de la Tabla Periódica, y mezclas de los mismos;

(3) a es igual al estado de valencia de X;

(4) M es seleccionado del grupo consistente de elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica;

(5) Q es al menos un SDA catiónico basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; y

- 15 (6) A es al menos un SDA catiónico cíclico que contiene nitrógeno.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde T es seleccionado del grupo consistente de Ge, Si y mezclas de los mismos, preferiblemente en donde T es Si.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en donde X es seleccionado del grupo consistente de Ga, Al, Fe, B, In y mezclas de los mismos.

- 20 11. El método de la reivindicación 8, en donde el tamiz molecular es preparado a partir de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

TO_2 / X_2O_a	20 - 2,000
M / TO_2	0.10 - 0.20
Q / TO_2	0.03 - 0.06

(continuación)

A / TO ₂	0.02 – 0.05
OH- / TO ₂	0.25 – 0.40
H ₂ O / TO ₂	20 - 30

12. El método de la reivindicación 8, en donde el tamiz molecular es preparado de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	10 - ∞
M / SiO ₂	0.05 – 0.35
Q / SiO ₂	0.05 – 0.20
A / SiO ₂	0.01 – 0.20
OH- / SiO ₂	0.15 – 0.50
H ₂ O / SiO ₂	5 - 70

5

13. El método de la reivindicación 8, en donde el tamiz molecular es preparado a partir de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	20 – 50
M / SiO ₂	0.10 – 0.20
Q / SiO ₂	0.10 – 0.20
A / SiO ₂	0.02 – 0.04
OH / SiO ₂	0.25 – 0.35
H ₂ O / SiO ₂	20 - 30

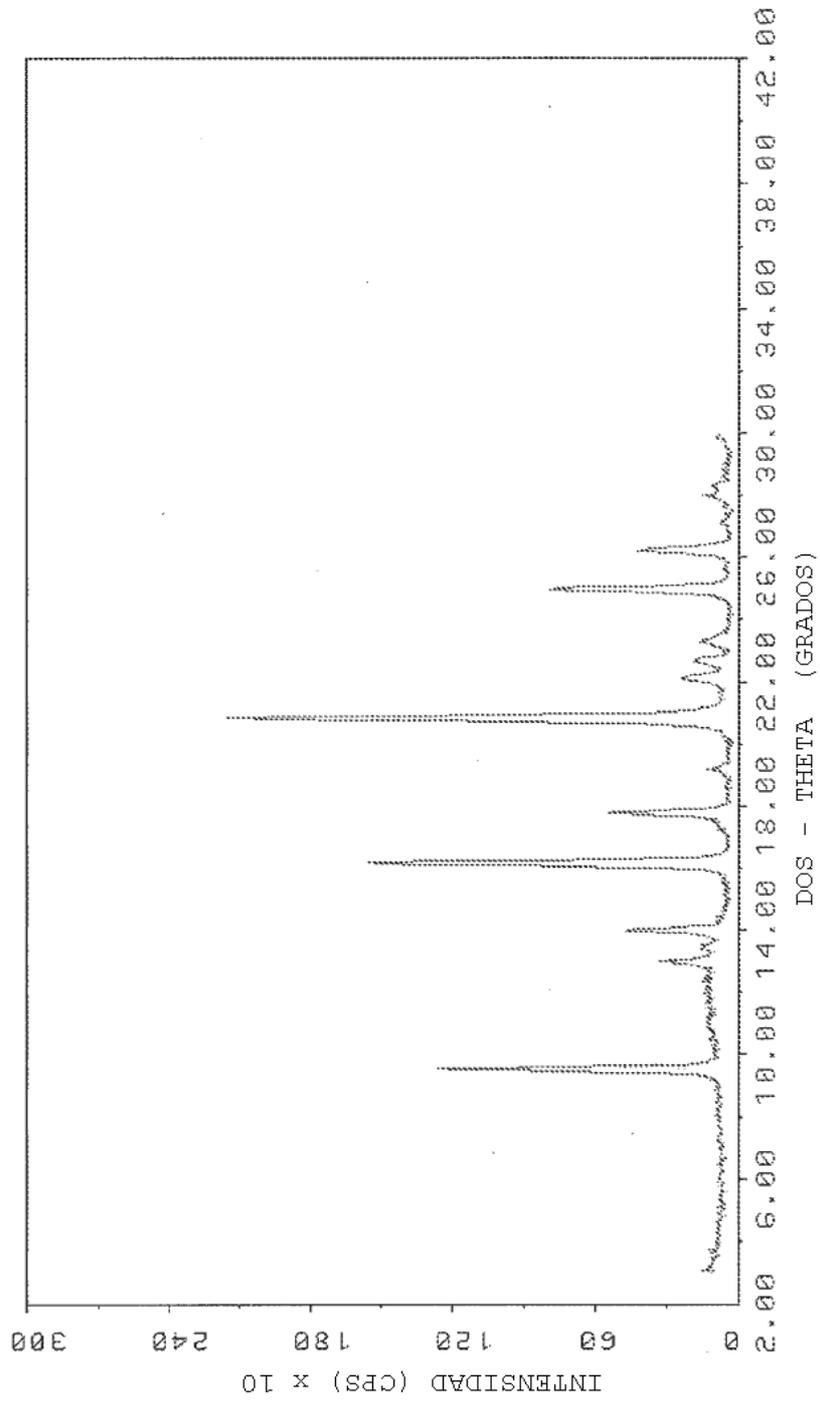


FIG. 1

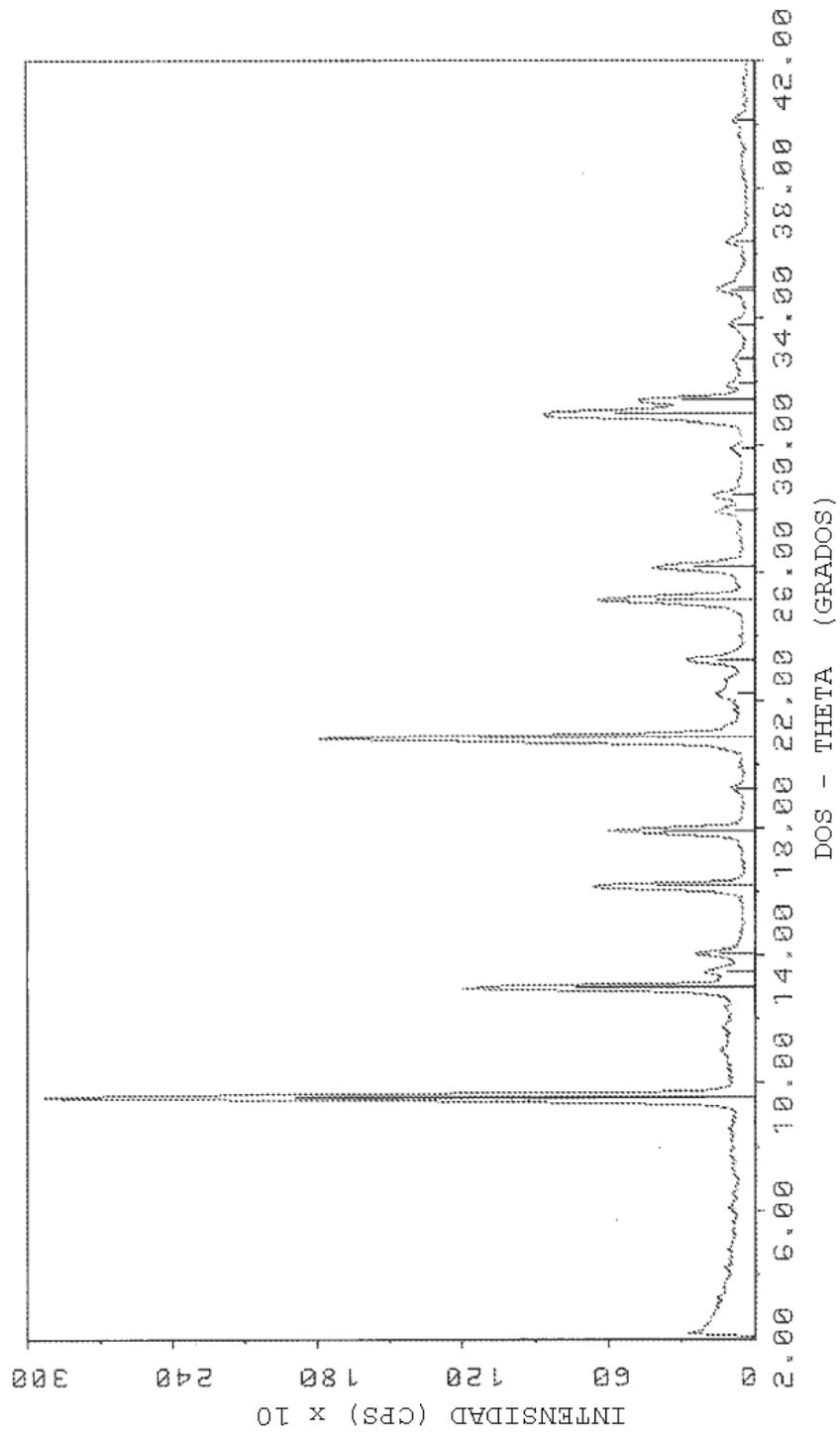


FIG. 2