

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 864**

51 Int. Cl.:

**C01B 39/48** (2006.01)

**C01B 39/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.08.2006 PCT/US2006/032008**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2007 WO07027437**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2006 E 06801642 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 1928786**

54 Título: **Procesos para la preparación de zeolitas MTT utilizando compuestos orgánicos que contienen nitrógeno**

30 Prioridad:

**30.08.2005 US 216546**

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

**12.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BURTON, ALLEN W., JR. y  
ZONES, STACEY I.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 623 864 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

Procesos para la preparación de zeolitas MTT utilizando compuestos orgánicos que contienen nitrógeno

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar zeolitas que tienen la topología de marco MTT definida por la conectividad de los átomos tetraédricos en la zeolita usando compuestos orgánicos que contienen nitrógeno.

Estado de la técnica

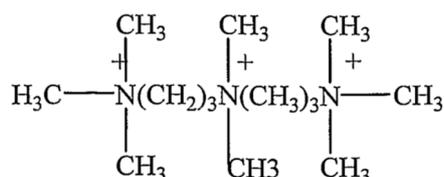
- 10 Se conocen zeolitas que tienen la topología de marco MTT definida por la conectividad de los átomos tetraédricos (a la que se hace referencia aquí simplemente como MTT). Véase, por ejemplo, Ch. Baerlocher et al., Atlas of Zeolite Framework Types, 5a edición revisada, 2001 de la International Zeolite Association. Ejemplos de zeolitas MTT incluyen la zeolita designada "SSZ-32". SSZ-32 y métodos para fabricarla se describen en la Patente de los Estados Unidos No. 5,053,373, concedida el 1 de octubre de 1991 a Zones. Esta patente describe la preparación de zeolita SSZ-32 usando un catión N-alquilo inferior-N'-isopropilimidazolio como un agente orgánico direccionador de estructura (SDA), a veces llamado agente de plantilla. La Patente de los Estados Unidos No. 4,076,842, concedida el 28 de Febrero de 15 1978 a Plank et al., describe la preparación de la zeolita designada "ZSM-23", una zeolita con una estructura similar a SSZ-32, usando un catión derivado de pirrolidina como SDA. Las zeolitas SSZ-32 y ZSM-23 se citan comúnmente con la topología de bastidor de MTT. Ambas de las patentes antes mencionadas se incorporan aquí por referencia en su totalidad. Otras zeolitas MTT incluyen EU-13, ISI-4 y KZ-1.

- 20 La Patente de los Estados Unidos No. 5,707,600, concedida el 13 de enero de 1998 a Nakagawa et al., describe un procedimiento para preparar zeolitas de tamaño de poro medio, incluyendo SSZ-32, usando aminas pequeñas y neutras. Las aminas contienen (a) solo átomos de carbono, nitrógeno e hidrógeno, (b) un grupo amino primario, secundario o terciario, pero no cuaternario, y (c) un átomo de nitrógeno terciario, al menos un átomo de carbono terciario o un átomo de nitrógeno unido directamente a al menos un átomo de carbono secundario, en el que el proceso se lleva a cabo en ausencia de un compuesto de amonio cuaternario. Ejemplos de las aminas pequeñas incluyen isobutilamina, diisobutilamina, trimetilamina, ciclopentilamina, diisopropilamina, sec-butilamina, 2,5-dimetilpirrolidina y 2,6-dimetilpiperidina.

- 30 La Patente de los Estados Unidos No. 5,707,601, concedida el 13 de enero de 1998 a Nakagawa, describe un procedimiento para preparar zeolitas MTT usando pequeñas aminas neutras. Las aminas contienen (a) solo átomos de carbono, nitrógeno e hidrógeno, (b) un grupo amino primario, secundario o terciario, pero no cuaternario, y (c) un átomo de nitrógeno terciario, al menos un átomo de carbono terciario o un átomo de nitrógeno unido directamente a al menos un átomo de carbono secundario, en el que el proceso se lleva a cabo en ausencia de un compuesto de amonio cuaternario. Ejemplos de las aminas pequeñas incluyen isobutilamina, diisobutilamina, trimetilamina, ciclopentilamina, diisopropilamina, sec-butilamina, 2,5-dimetilpirrolidina y 2,6-dimetilpiperidina.

- 35 La Patente de los Estados Unidos No. 5,785,947, concedida el 28 de julio de 1998 a Zones et al., describe que las zeolitas, incluyendo las zeolitas unidimensionales de tamaño de poro medio, pueden prepararse usando una mezcla de un componente de amina que comprende (1) al menos una amina que contiene de uno a ocho átomos de carbono, hidróxido de amonio y mezclas de los mismos, y (2) un compuesto orgánico moldeable capaz de formar la zeolita en presencia del componente amina, en el que la amina es menor que el compuesto orgánico de plantilla. Ejemplos de 40 las aminas incluyen isopropilamina, isobutilamina, n-butilamina, piperidina, 4-metilpiperidina, ciclohexilamina, 1,1,3,3-tetrametilbutilamina y ciclopentilamina y mezclas de tales aminas.

La Patente de los Estados Unidos No. 5,332,566, concedida el 26 de Julio de 1994 a Moini, describe un método de sintetizar ZSM-23 (es decir, MTT) usando un agente de direccionamiento orgánico que tiene la estructura:



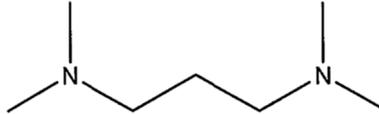
- 45 Se ha encontrado ahora que las zeolitas MTT, tales como SSZ-32, se pueden preparar usando ciertos compuestos orgánicos que contienen nitrógeno.

Resumen de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar zeolitas MTT, comprendiendo dicho procedimiento:

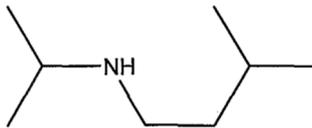
- 5 (a) preparar una mezcla de reacción que comprende (1) fuentes de un óxido de metal alcalino, óxido de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; (2) opcionalmente, fuentes de un óxido seleccionado entre los óxidos de aluminio, boro, hierro, galio, titanio, vanadio o mezclas de los mismos; (3) fuentes de óxido de silicio; y (4) al menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en lo siguiente:

SDA A



N,N,N',N'-tetrametil-propano-1,3-diamina

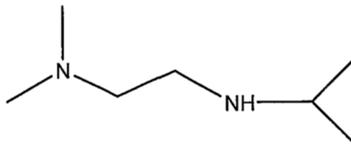
SDA C



10

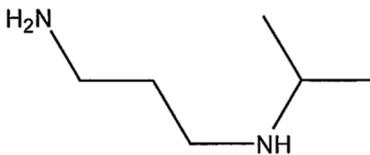
N-Isopropil-isoamilamina

SDA D



N,N-dimetil-N'-isopropil-etanodiamina

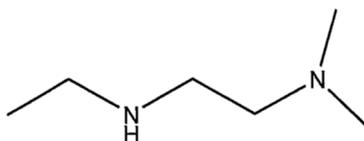
SDA E



15

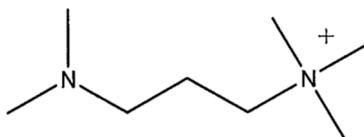
N-Isopropil-propano-1,3-diamina

SDA F



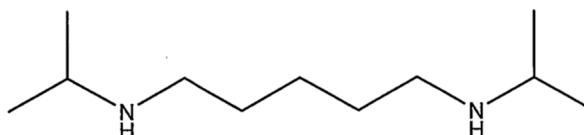
N,N-dimetil-N'-etil-etanodiamina

SDA O



N,N,N',N'-pentametil-propano-1,3-diamonio catión

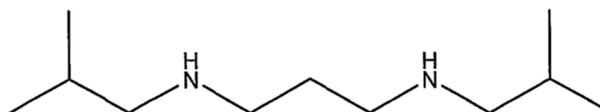
SDA T



N,N'-diisopropil-pentano-1,5-diamina

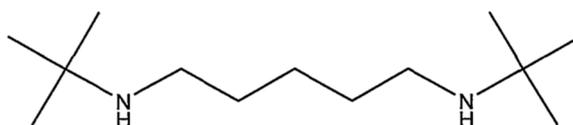
SDA U

5



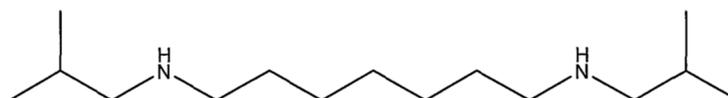
N,N'-diisobutil-propano-1,3-diamina

SDA V



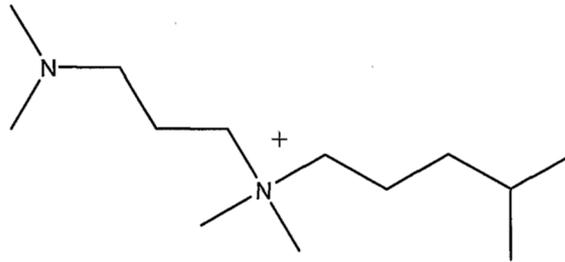
N,N'-di-tert-butil-pentano-1,5-diamina

SDA Y



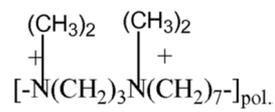
10 N,N'-diisobutil-heptano-1,7-diamina

SDA BB



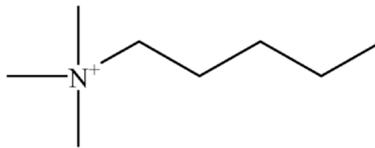
N,N,N',N'-tetrametil-N'-4-metilpentil-propano-1,3- diamonio catión

SDA EE



donde pol. indica que la molécula es polimérica.

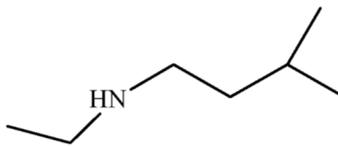
SDA GG



5

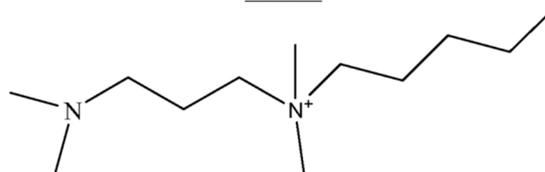
Trimetil-pentil-amonio

SDA HH



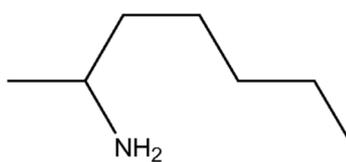
Etil-(3-metil-butil)-amina

SDA JJ



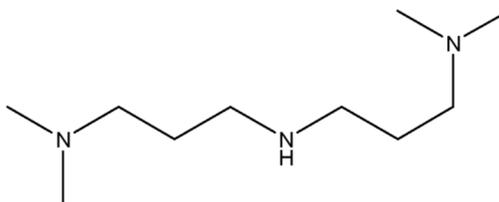
10 (3-Dimetilamino-propil)-dimetil-pentil-amonio

SDA KK



2-Aminoheptano y

SDA LL



3,3'-Iminobis(N,N-dimetilpropilamina) y (5) agua;

(b) mantener la mezcla de reacción en condiciones suficientes para formar cristales de la zeolita; y

- 5 (c) recuperar los cristales de la zeolita. En el que dicha solución acuosa comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

$YO_2/W_aO_b$  15-∞

$OH/YO_2$  0.10 - 0.50

$Q/YO_2$  0.05 - 0.50

10  $M_{2/n}/YO_2$  0.05 - 0.50

$H_2O/YO_2$  10 - 70

donde Y es silicio; W es aluminio, boro, galio, indio, hierro, titanio, vanadio; a es 1 o 2, b es 2 cuando a es 1; b es 3 cuando a es 2; M es un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; n es la valencia de M (es decir, 1 o 2); y Q es los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno.

- 15 En una realización preferida, la presente invención proporciona dicho procedimiento que se realiza en ausencia de cualquier SDA orgánico que contiene nitrógeno además de los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno de esta invención.

La presente invención también proporciona zeolitas MTT que tienen una composición, tal como se sintetizan y en estado anhidro, en términos de relaciones molares, es como sigue:

20  $YO_2/W_cO_d$  15-∞

$Q/YO_2$  0.02 - 0.10

$M_{2/n}/YO_2$  0.015 - 0.10

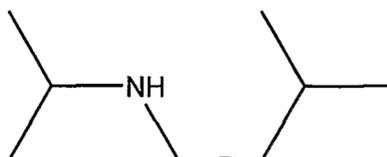
- 25 en donde Y es silicio; W es aluminio, boro, galio, indio, hierro, titanio, vanadio o mezclas de los mismos; c es 1 o 2; d es 2 cuando c es 1 (es decir, W es tetravalente) o d es 3 o 5 cuando c es 2 (es decir, d es 3 cuando W es trivalente o 5 cuando W es pentavalente); Q es al menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en lo siguiente:

SDA A



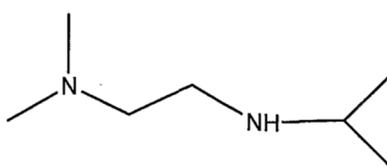
N,N,N',N'-tetrametil-propano-1,3-diamina

SDA C



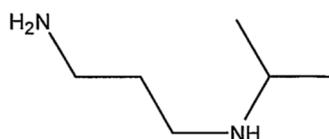
N-Isopropil-isoamilamina

SDA D



N,N-dimetil-N'-isopropil-etanodiamina

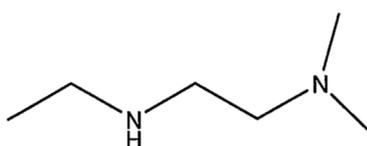
SDA E



5

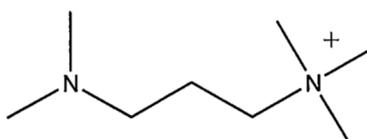
N-Isopropil-propano-1,3-diamina

SDA F



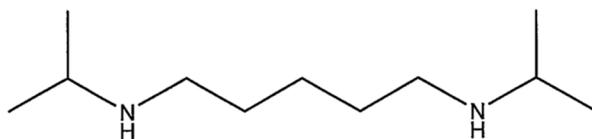
N,N-dimetil-N'-etil-etanodiamina

SDA O



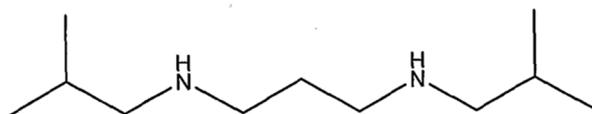
10 N,N,N',N'-pentametil-propano-1,3-diamonio catión

SDA T



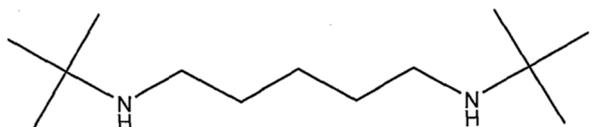
N,N'-diisopropil-pentano-1,5-diamina

SDA U



N,N'-diisobutil-propano-1,3-diamina

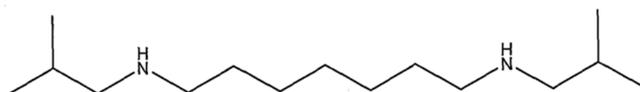
SDA V



5

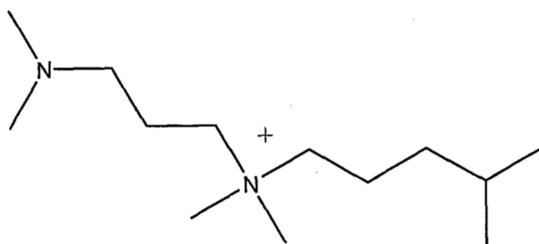
N,N'-Di-tert-butil-pentano-1,5-diamina

SDA Y



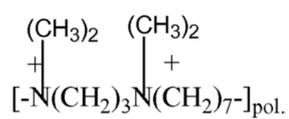
N,N'-diisobutil-heptano-1,7-diamina

SDA BB



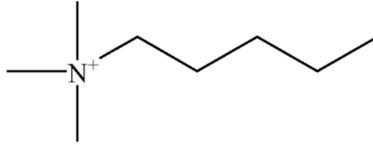
10 N,N,N',N'-tetrametil-N'-4-metilpentil-propano-1,3-diamonio catión

SDA EE



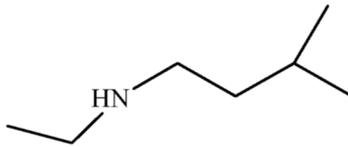
donde pol. indica que la molécula es polimérica.

SDA GG



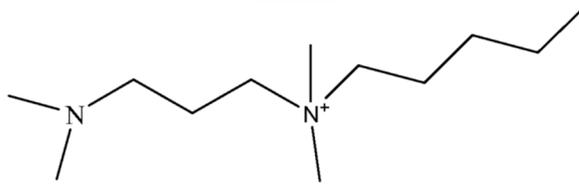
Trimetil-pentil-amonio

SDA HH



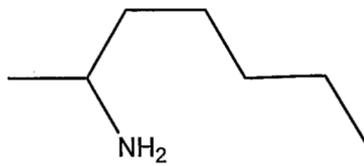
5 Etil-(3-metil-butil)-amina

SDA JJ



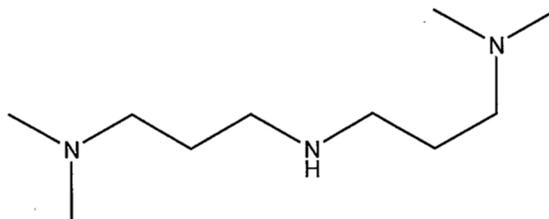
(3-Dimetilamino-propil)-dimetil-pentil-amonio

SDA KK



2-Aminoheptano y

SDA LL



10

3,3'-Iminobis(N,N-dimetilpropilamina)

M es un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; y n es la valencia de M (es decir, 1 o 2).

15 La presente invención proporciona también una realización preferida de esta composición, en la que dicha composición

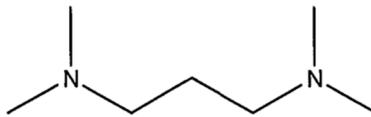
no contiene ningún agente de moldeo orgánico que contenga nitrógeno distinto de los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno de esta invención.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

La presente invención comprende:

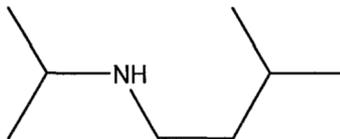
- 5 (a) preparar una mezcla de reacción que comprende (1) fuentes de un óxido de metal alcalino, óxido de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; (2) opcionalmente, fuentes de un óxido seleccionado entre los óxidos de aluminio, hierro, boro, galio, indio, titanio, vanadio o mezclas de los mismos; (3) fuentes de óxido de silicio; y (4) al menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en lo siguiente:

SDA A



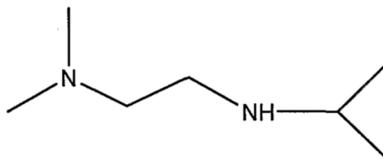
- 10 N,N,N',N'-tetrametil-propano-1,3-diamina

SDA C



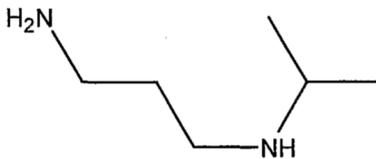
N-Isopropil-isoamilamina

SDA D



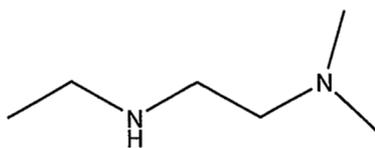
N,N-dimetil-N'-isopropil-etanodiamina

SDA E



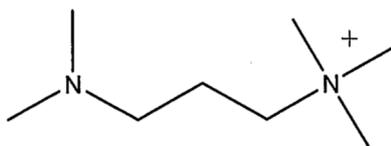
- 15 N-Isopropil-propano-1,3-diamina

SDA F



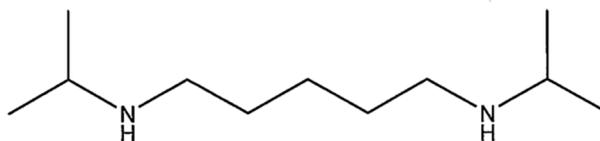
N,N-dimetil-N'-etil-etanodiamina

SDA O



N,N,N,N',N'-pentametil-propano-1,3-diamonio cation

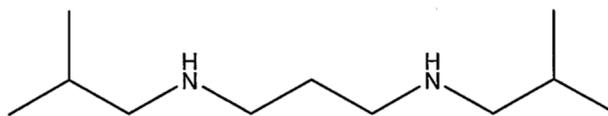
SDA T



5

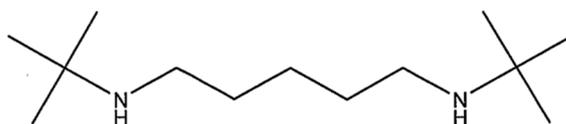
N,N'-diisopropil-pentano-1,5-diamina

SDA U



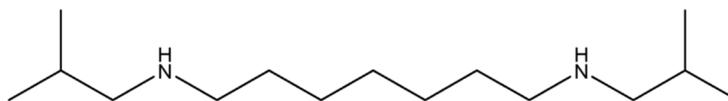
N,N'-diisobutil-propano-1,3-diamina

SDA V



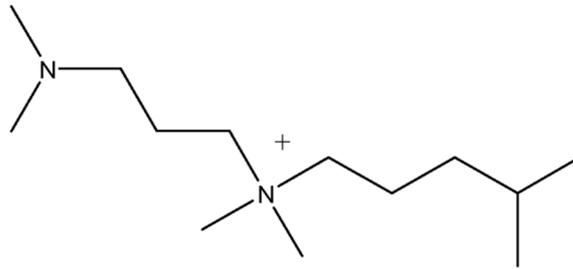
10 N,N'-Di-tert-butil-pentano-1,5-diamina

SDA Y



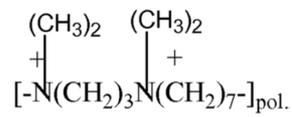
N,N'-diisobutil-heptano-1,7-diamina

SDA BB



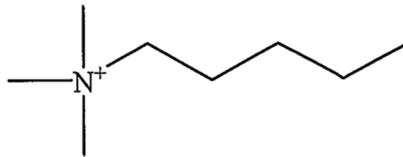
N,N,N',N'-tetrametil-N'-4-metilpentil-propano-1,3-diamonio catión

SDA EE



donde pol. indica que la molécula es polimérica.

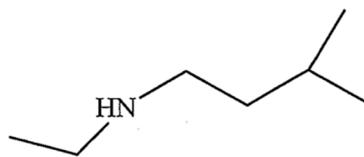
SDA GG



5

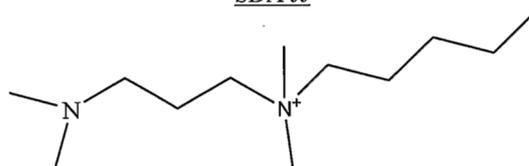
Trimetil-pentil-amonio

SDA HH



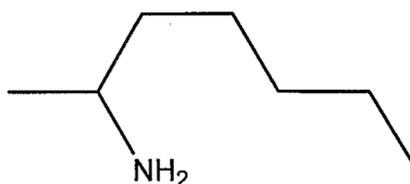
Etil-(3-metil-butil)-amina

SDA JJ

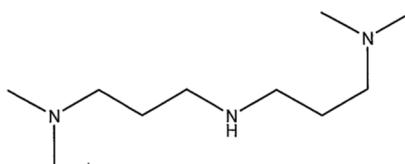


10

(3-Dimetilamino-propil)-dimetil-pentil-amonio

SDA KK

2-Aminoheptano y

DALL

3,3'-Iminobis(N,N-dimetilpropilamina) y (5) agua;

5 (b) mantener la mezcla de reacción en condiciones suficientes para formar cristales de la zeolita; y

(c) recuperar los cristales de la zeolita.

10 El procedimiento de la presente invención comprende la formación de una mezcla de reacción a partir de fuentes de cationes de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo (M) con valencias n (es decir, 1 o 2); fuentes de un óxido de aluminio, boro, hierro, galio, indio, titanio, vanadio o mezclas de los mismos (W); fuentes de un óxido de silicio (Y); al menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno de esta invención (Q); y agua, teniendo dicha mezcla de reacción una composición en términos de relaciones molares dentro de los intervalos siguientes:

Tabla A

Reactivos	General	Preferidos
$YO_2/W_aO_b$	15 - $\infty$	25 - 50
$OH/YO_2$	0.10 - 0.50	0.15 - 0.30
$Q/YO_2$	0.05 - 0.50	0.10 - 0.40
$M_{2/n}/YO_2$	0.05 - 0.50	0.075 - 0.30
$H_2O/YO_2$	10 - 70	25 - 50

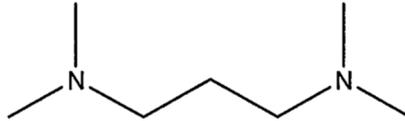
15 donde Y es silicio; W es aluminio, boro, galio, indio, hierro, titanio, vanadio; a es 1 o 2, b es 2 cuando a es 1 (es decir, W es tetravalente); b es 3 cuando a es 2 (es decir, W es trivalente); M es un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalinotérreo o mezclas en esto; n es la valencia de M (es decir, 1 o 2); y Q es al menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno de esta invención.

20 Las realizaciones del procedimiento de esta invención incluyen mezclas de reacción en las que la relación molar  $YO_2/W_aO_b$  es de aproximadamente 20 a aproximadamente 80; de aproximadamente 20 a menos de 40; 40 o más; y de 40 a aproximadamente 80.

25 Las fuentes típicas de óxido de aluminio para la mezcla de reacción incluyen aluminatos, alúmina, hidróxidos de aluminio hidratados y compuestos de aluminio tales como  $AlCl_3$  y  $Al_2(SO_4)_3$ . Las fuentes típicas de óxido de silicio incluyen hidrogel de sílica, ácido silícico, sílice coloidal, ortosilicatos de tetraalquilo, hidróxidos de sílice y sílices ahumadas. Otros metales pueden ser añadidos en formas correspondientes a sus homólogos de aluminio y silicio. Los elementos trivalentes estabilizados sobre coloides de sílice son también reactivos útiles.

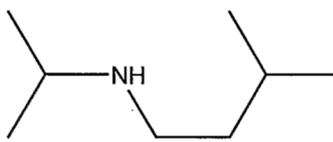
Los SDA útiles en el procedimiento de la presente invención incluyen los siguientes compuestos orgánicos que contienen nitrógeno:

SDA A



N,N,N',N'-tetrametil-propano-1,3-diamina

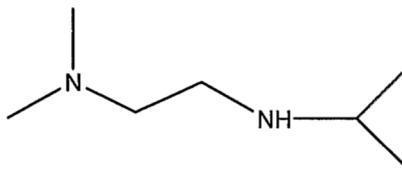
SDA C



5

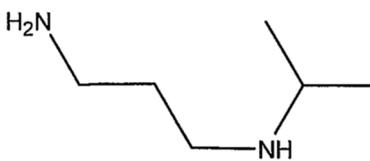
N-Isopropil-isoamilamina

SDA D



N,N-dimetil-N'-isopropil-etanodiamina

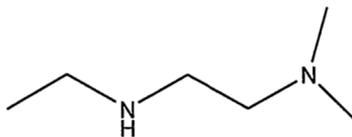
SDA E



10

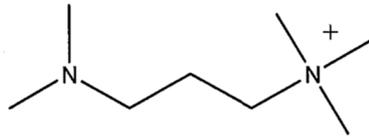
N-Isopropil-propano-1,3-diamina

SDA F



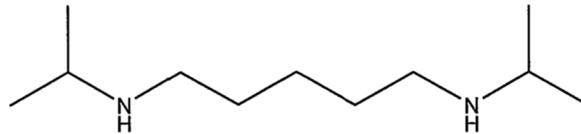
N,N-dimetil-N'-etil-etanodiamina

SDA O



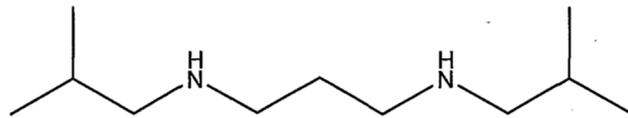
N,N,N',N'-pentametil-propano-1,3-diamonio catión

SDA T



N,N'-diisopropil-pentano-1,5-diamina

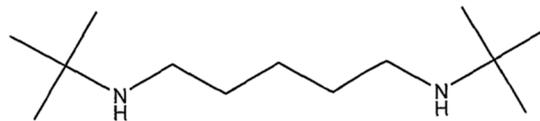
SDA U



5

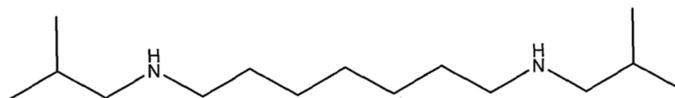
N,N'-diisobutil-propano-1,3-diamina

SDA V



N,N'-Di-tert-butil-pentano-1,5-diamina

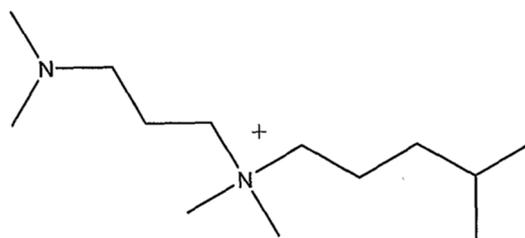
SDA Y



10

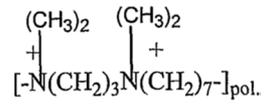
N,N'-diisobutil-heptano-1,7-diamina

SDA BB



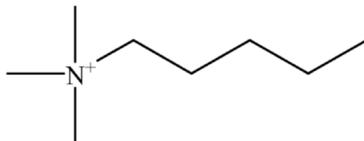
N,N,N',N'-tetrametil-N'-4-metilpentil-propano-1,3-diamonio catión

SDA EE



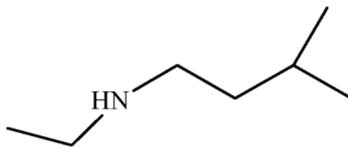
donde pol. indica que la molécula es polimérica.

SDA GG



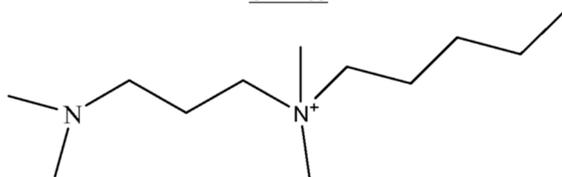
5 Trimetil-pentil-amonio

SDA HH



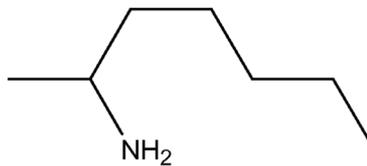
Etil-(3-metil-butil)-amina

SDA JJ



(3-Dimetilamino-propil)-dimetil-pentil-amonio

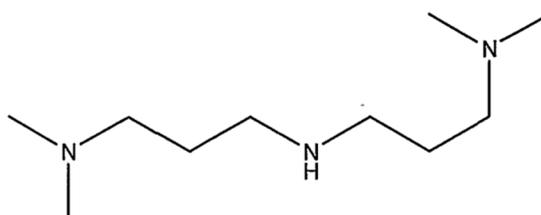
SDA KK



10

2-Aminoheptano y

SDA LL



3,3'-Iminobis(N,N-dimetilpropilamina)

5 En la preparación de zeolitas MTT de acuerdo con la presente invención, los reactivos y los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno de esta invención se pueden disolver en agua y la mezcla de reacción resultante se mantiene a una temperatura elevada hasta que se forman cristales. Las temperaturas durante la etapa de cristalización hidrotérmica se mantienen típicamente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 250°C, preferiblemente de aproximadamente 140°C a aproximadamente 200°C. El periodo de cristalización es típicamente de 6 a 21 días, y generalmente de 7 a 14 días.

La cristalización hidrotérmica se lleva a cabo habitualmente bajo presión y usualmente en un autoclave de modo que la mezcla de reacción está sometida a presión autógena. La mezcla de reacción se debe agitar durante la cristalización.

10 Una vez formados los cristales, el producto sólido se separa de la mezcla de reacción mediante técnicas de separación mecánicas convencionales, tales como filtración. Los cristales se lavan con agua y luego se secan, por ejemplo, a 90°C a 150°C durante de 8 a 24 horas, para obtener los cristales de zeolita sintetizados. La etapa de secado se puede realizar a presiones atmosféricas o subatmosféricas.

15 Durante la etapa de cristalización hidrotérmica, los cristales se pueden dejar nuclear espontáneamente de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción también puede sembrarse con cristales de la zeolita deseada para direccionar y acelerar la cristalización, así como para minimizar la formación de cualquier fase cristalina no deseada. Cuando se utilizan cristales de siembra, típicamente se añaden aproximadamente 0.5% a aproximadamente 5.0% (con base en el peso de sílice usado en la mezcla de reacción) de los cristales de siembra de la zeolita deseada.

20 Debido a la impredecibilidad de los factores que controlan la nucleación y la cristalización en la técnica de síntesis de óxido cristalino, no todas las combinaciones de reactivos, proporciones de reactivos y condiciones de reacción darán lugar a productos cristalinos. La selección de condiciones de cristalización que son eficaces para producir cristales puede requerir modificaciones rutinarias de la mezcla de reacción o de las condiciones de reacción, tales como la temperatura y/o el tiempo de cristalización. Hacer estas modificaciones está dentro de las capacidades de un experto en la técnica.

25 El producto de zeolita MTT sintetizado fabricado por el procedimiento de esta invención tiene una composición sintetizada que comprende, en términos de relaciones molares en estado anhidro, lo siguiente:

$YO_2/W_cO_d$	15 - $\infty$
$Q/YO_2$	0.02 - 0.10
$M_{2/n}/YO_2$	0.015 - 0.10

30 en donde Y es silicio; W es aluminio, boro, galio, indio, hierro, titanio, vanadio o mezclas de los mismos; c es 1 o 2; d es 2 cuando c es 1 o d es 3 o 5 cuando c es 2; Q es al menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno de esta invención; M es un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; y n es la valencia de M. Preferiblemente, Y es silicio, W es aluminio, M es potasio, y Q es SDA A, E u O (SDA A es relativamente barato de sintetizar, SDA O es más caro de fabricar que SDA E, pero todavía es relativamente fácil de sintetizar y SDA E cristaliza MTT en un periodo de tiempo relativamente corto). Se prefiere que la relación  $YO_2/W_cO_d$  sea de aproximadamente 20 a aproximadamente 80. En una realización de esta invención, la relación  $YO_2/W_cO_d$  es de aproximadamente 20 a menos de 40, y en otra realización esta relación es mayor que 40, por ejemplo, de 40 a aproximadamente 80.

40 Las zeolitas MTT pueden prepararse con una relación molar de  $YO_2/W_cO_d$  de  $\infty$ , es decir, no hay esencialmente  $W_cO_d$  presente en la zeolita MTT. En este caso, la zeolita sería un material totalmente de sílice. De este modo, en un caso típico en el que se utilizan óxidos de silicio y aluminio, la zeolita MTT puede hacerse esencialmente libre de aluminio, es decir, tener una relación molar de sílice a alúmina de  $\infty$ . Un método para aumentar la relación molar de sílice a alúmina es mediante el uso de tratamientos de lixiviación de ácidos estándar o quelantes. Sin embargo, se pueden sintetizar esencialmente zeolitas MTT libres de aluminio utilizando fuentes de silicio esencialmente libres de aluminio como componente principal del óxido metálico tetraédrico. Las zeolitas MTT también se pueden preparar directamente como un aluminosilicato.

45 También se pueden obtener relaciones de sílice a alúmina más bajas utilizando métodos que insertan aluminio en el armazón cristalino. Por ejemplo, la inserción de aluminio puede producirse por tratamiento térmico de la zeolita en combinación con un aglutinante de alúmina o una fuente disuelta de alúmina. Tales procedimientos se describen en la Patente de los Estados Unidos No. 4,559,315, concedida el 17 de diciembre de 1985 a Chang et al.

50 Típicamente, la zeolita se trata térmicamente (calcinada) antes de su uso como catalizador.

5 Normalmente, es deseable eliminar el catión de metal alcalino por intercambio iónico y sustituirlo por hidrógeno, amonio o cualquier ión metálico deseado. La zeolita se puede lixiviar con agentes quelantes, por ejemplo, EDTA o soluciones ácidas diluidas, para aumentar la relación molar de sílice/alúmina. La zeolita también puede ser sometida a vapor; el vapor ayuda a estabilizar la red cristalina al ataque de los ácidos. La zeolita se puede usar en combinación íntima con componentes hidrogenantes, tales como tungsteno, vanadio molibdeno, renio, níquel cobalto, cromo, manganeso, o un metal noble, tal como paladio o platino, para aquellas aplicaciones en las que se desea una función de hidrogenación-deshidrogenación. Los cationes de reemplazo típicos pueden incluir hidrógeno y precursores de hidrógeno, metales de tierras raras y metales de los Grupos IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB, VIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. De los cationes de sustitución, se prefieren particularmente hidrógeno y cationes de metales tales como tierras raras, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Pt, Pd, Ni, Co, Ti, Al, Sn, Ga, In y Fe.

15 El patrón de difracción de rayos X de la Tabla I es representativo de una zeolita MTT calcinada (en este caso SSZ-32) fabricada de acuerdo con esta invención. Variaciones menores en el patrón de difracción pueden resultar de las variaciones en la relación molar sílice a alúmina de la muestra particular debido a cambios en las constantes de la red. Además, los cristales suficientemente pequeños afectarán la forma y la intensidad de los picos, dando lugar a un ensanchamiento significativo del pico. La variación en las mediciones del ángulo de dispersión (dos theta), debido al error del instrumento y a las diferencias entre muestras individuales, se estima en +/- 0,20 grados.

20 El patrón de difracción de rayos X en polvo se determinó mediante técnicas estándar. La radiación era el K-alfa/doblete de cobre. Se utilizó un difractómetro con un detector de contador de centelleo. Las alturas de pico I y las posiciones, en función de 2theta donde theta es el ángulo de Bragg, se leyeron a partir de las intensidades relativas, 100 x I/I<sub>0</sub> donde I<sub>0</sub> es la intensidad de la línea o pico más fuerte, y se puede calcular d, el espaciamiento interplanar en Angstroms correspondiente a las líneas registradas.

Tabla I

ZEOLITA MTT CALCINADA		
2Theta	d	Rel I <sup>a</sup>
7.90 <sup>b</sup>	11.18	VS
8.12 <sup>b</sup>	10.88	VS
8.86	9.97	M
11.38	7.76	S
14.60	6.06	W
15.86	5.58	W
16.32	5.43	W
18.12	4.89	W
19.72	4.50	VS
20.96	4.24	VS
22.86	3.89	VS
24.02	3.70	VS
24.62	3.61	S-VS
25.28	3.52	M
25.98	3.43	S

ES 2 623 864 T3

ZEOLITA MTT CALCINADA		
28.26	3.16	W
31.60	2.83	W
35.52	2.52	S
<p>(a) Los patrones de rayos X proporcionados se basan en una escala de intensidad relativa en la que a la línea más fuerte en el patrón de rayos X se asigna un valor de 100: W (débil) es menor que 20; M (medio) está entre 20 y 40; S (fuerte) está entre 40 y 60; VS (muy fuerte) es mayor que 60.</p> <p>(b) Estos dos picos pueden tener una superposición significativa, y a veces se tratan como un único pico.</p>		

5

La Tabla IA siguiente muestra un patrón de difracción de rayos X representativo de una zeolita MTT calcinada (SSZ-32) fabricada de acuerdo con esta invención. En la Tabla IA, la intensidad (I) de los picos o líneas se expresa como la intensidad relativa al pico o línea más fuerte en el patrón, es decir,  $I/I_0 \times 100$  donde  $I_0$  es la intensidad del pico o línea más fuerte.

Tabla IA

ZEOLITA MTT CALCINADA		
2Theta	d	$I/I_0 \times 100$
7.90 <sup>b</sup>	11.18	71.8
8.12 <sup>b</sup>	10.88	86.1
8.86	9.97	32.6
11.38	7.76	49.3
14.60	6.06	6.4
15.86	5.58	11.4
16.32	5.43	14.6
18.12	4.89	10.2
19.72	4.50	100.0
20.96	4.24	73.9
22.86	3.89	92.1
24.02	3.70	92.1
24.62	3.61	65.4
25.28	3.52	35.7
25.98	3.43	46.0
28.26	3.16	13.3

ES 2 623 864 T3

ZEOLITA MTT CALCINADA		
31.60	2.83	16.2
35.52	2.52	50.4
(b) Estos dos picos pueden tener una superposición significativa, y a veces se tratan como un único pico.		

El patrón de difracción de rayos X de la Tabla II muestra los picos principales de una zeolita MTT sintetizada (en este caso SSZ-32), en estado anhidro, fabricada de acuerdo con esta invención.

Tabla II

ZEOLITA MTT SINTETIZADA		
2Theta	d	Rel I
8.19°	10.79	S
8.95	9.87	M
11.42	7.74	M
16.41	5.40	W
18.20	4.87	W
19.76	4.49	VS
21.01	4.22	VS
22.94	3.87	VS
24.09	3.69	VS
24.70	3.60	S
26.05	3.42	S
35.57	2.52	S
(c) Muy probablemente se superponen dos picos.		

5

La Tabla IIA siguiente muestra los picos principales de un patrón de difracción de rayos X típico para la zeolita MTT sintetizada hecha de acuerdo con esta invención, incluyendo las intensidades relativas de los picos o líneas.

Tabla IIA

ZEOLITA MTT SINTETIZADA		
2Theta	d	I/I <sub>0</sub> x 100
8.19°	10.79	56.3
8.95	9.87	23.9

ZEOLITA MTT SINTETIZADA		
11.42	7.74	35.4
16.41	5.40	9.5
18.20	4.87	13.0
19.76	4.49	100.0
21.01	4.22	85.6
22.94	3.87	95.7
24.09	3.69	80.3
24.70	3.60	60.9
26.05	3.42	49.9
35.57	2.52	48.9
(c) Muy probablemente se superponen dos picos.		

5 La calcinación también puede dar como resultado cambios en las intensidades de los picos así como cambios menores en el patrón de difracción. La zeolita producida por intercambio del metal u otros cationes presentes en la zeolita con otros cationes diferentes (tales como  $H^+$  o  $NH_4^+$ ) produce esencialmente el mismo patrón de difracción, aunque de nuevo puede haber cambios menores en la separación interplanar y variaciones en la relación de intensidades relativas de los picos. A pesar de estas perturbaciones menores, la red cristalina básica permanece inalterada por estos tratamientos.

10 Las zeolitas MTT preparadas por el procedimiento de esta invención son útiles en reacciones de conversión de hidrocarburos. Las reacciones de conversión de hidrocarburos son procesos químicos y catalíticos en los que compuestos que contienen carbono se cambian a compuestos diferentes que contienen carbono. Ejemplos de reacciones de conversión de hidrocarburos incluyen reacciones de craqueo catalítico, hidrocrqueo, desencerado, alquilación, isomerización, reacciones de formación de olefinas y compuestos aromáticos, e isomerización y desproporcionamiento de compuestos aromáticos.

Los siguientes ejemplos demuestran, pero no limitan, la presente invención.

### 15 Ejemplos

20 Existen numerosas variaciones en las realizaciones de la presente invención ilustradas en los Ejemplos que son posibles a la luz de las enseñanzas que soportan la presente invención. En la mayoría de las síntesis, se utilizó alúmina Reheis F-2000 (53-56% en peso de  $Al_2O_3$  disponible de Reheiss Chemical Co.) como fuente de aluminio y se usó tetraborato de potasio como fuente de boro. En algunas síntesis (indicadas explícitamente en la tabla), se utilizó la zeolita LZY-52 como fuente de aluminio. SAR = relación molar de sílice a alúmina y SBR = relación molar de sílice a óxido de boro. Se utilizó sílice fundida de Cabosil M-5 como fuente de sílice. Todas las reacciones se realizaron en un horno de convección Blue-M sobre una espita girando a 43 rpm. Las síntesis se realizaron con relación molar  $H_2O/SiO_2 = 42$ .

25 Para el primer ejemplo con SDA A y SAR = 33, se realizó la síntesis como sigue: 3.0 g de solución acuosa 1N de KOH, 0.39 g de N,N,N',N'-tetrametil-propano-1,3-diamina (SDA A), y 8.4 g de  $H_2O$  desionizada se mezclaron juntos en un vaso de Teflón de 23 mL. A continuación, se añadieron 0.088 g de Reheis F-2000 y se mezcló a fondo para producir una mezcla transparente o translúcida. Finalmente, se añadieron 0.90 g de Cabosil M-5, y el gel resultante se homogeneizó completamente mezclándolo con una espátula a mano. El reactor de Teflón se tapó entonces y se selló dentro de un autoclave Parr. El autoclave se colocó entonces en un horno con un asador giratorio (43 rpm) y se calentó a 160°C durante 17 días. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se retiró, se enfrió a temperatura ambiente y después se filtró el contenido del reactor bajo vacío en un embudo de filtración de vidrio. Los sólidos se lavaron entonces con 500-1500 mL de agua desionizada y se secaron durante la noche ya sea a temperatura ambiente

o en un horno a 90-150°C.

En los ejemplos en los que se añadieron semillas en reacciones de aluminosilicato, se utilizaron como material de siembra 0.02 g de la zeolita de aluminosilicato MTT preparada con SDA A o E como se sintetizó.

5 Para la síntesis de borosilicato, un ejemplo típico es el siguiente (con SDA E): se mezclaron 1.0 g de KOH 1N, 0.70 g de N-isopropil-1,3-propanodiamina y 10.4 g de H<sub>2</sub>O desionizada en un vaso de Teflón de 23 mL. A continuación se disolvieron 0.035 g de tetraborato de potasio tetrahidrato en la mezcla. Finalmente se añadieron 0.90 g de Cabosil M-5, y el gel resultante se mezcló a fondo para crear un gel uniforme. El reactor de Teflón se tapó entonces y se selló dentro de un autoclave Parr. El autoclave se colocó en un horno con un asador giratorio (43 rpm) y se calentó a 150°C durante 10 días. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se retiró, se enfrió a temperatura ambiente y después se filtró el contenido del reactor bajo vacío en un embudo de filtración de vidrio. Los sólidos se lavaron a continuación con 500-1500 mL de agua desionizada y se secaron durante la noche a temperatura ambiente o en un horno a 90-150°C.

En los ejemplos en los que se añadieron semillas en reacciones de borosilicato, se utilizó como material de siembra 0.02 g de la zeolita de borosilicato MTT sintetizada preparada con SDA E.

15 **Ejemplos 1-50**

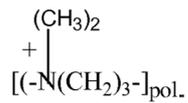
Ej. No.	SDA	Tiempo (días)	Temp. C	KOH/SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	SDA/SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	SAR o SBR	Fase
1	A	17	160	0.20	0.20	SAR=33	MTT
2	A	17	160	0.20	0.20	SAR=66	MTT
3	E	7	160	0.20	0.20	SAR=33	MTT
4	E	7	160	0.20	0.20	SAR=66	MTT
5	T	7	160	0.20	0.20	SAR=33	MFI
6	T	7	160	0.20	0.20	SAR=66	MTT
7	T (Sin semillas)	6	160	0.06	0.40	SBR=66	MTT
8	V	7	160	0.20	0.20	SAR=33	MFI
9	V	7	160	0.20	0.20	SAR=66	MTT
10	C	8	160	0.20	0.20	SAR=66	MTT
11	C	17	170	0.20	0.20	SAR=33	MFI
12	C con semillas	17	170	0.20	0.20	SAR=33	MTT
13	U	7	170	0.20	0.20	SAR=66	MTT
14	Y	7	170	0.20	0.20	SAR=66	MTT/menor crist.
15	Y	11	160	0.20	0.20	SAR=33	MFI
16	Y	8	160	0.20	0.20	SAR=66	MTT/menor crist.
17	O (forma de yoduro)	13	160	0.25	0.20	SAR=66	MTT
18	O (forma de yoduro)	7	160	0.25	0.20	SBR=66	MTT/cuarzo menor
19	O (forma OH)	20	160	0.40	0.20	SAR=33	MTT
20	GG	6	160	0.15	0.20	Todo Sílice (Cabosil)	MTT/menor MTW
21	A	21	160	0.05	0.40	SBR=66	MTT
22	A con semillas	4	160	0.07	0.40	SBR=66	MTT/menor amorfa
23	E	10	150	0.05	0.40	SBR=66	MTT/menor crist.
24	E con semillas	4	160	0.07	0.40	SBR=66	MTT
25	E con semillas	30	160	0.06	0.40	SBR=5	MTT
26	E con semillas	4	170	0.07	0.40	SBR=33	MTT
27	E con semillas	8	170	0.07	0.40	SBR=10	MTT
28	E & isobutilamina con semillas	5	160	0.07	E/SiO <sub>2</sub> = 0.04; IBA/SiO <sub>2</sub> = 0.36	SBR=66	MTT
29	Y	16	160	0.05	0.40	SBR=66	MTT
30	U	7	160	0.05	0.40	SBR=66	MTT

Ej. No.	SDA	Tiempo (días)	Temp. C	KOH/SiO2 <sup>a</sup>	SDA/SiO2 <sup>a</sup>	SAR o SBR	Fase
31	F	9	160	0.20	0.20	SAR=66	MTT
32	F con semillas	6	160	0.06	0.40	SBR=66	MTT
33	D	13	160	0.20	0.20	SAR=66	MTT
34	D con semillas	11	160	0.20	0.20	SAR=33	MTT
35	D	35	160	0.10	0.40	SBR=66	MTT
36	D con LZY-52 como fuente de Al	13	160	0.20	0.20	SAR=33	MTT
37	EE (bromuro)	10	160	0.20	N+/SiO2=0.1	Todo Sílice (Cabosil)	MTT/menor crist.
38	EE (bromuro)	36	160	0.27	N+/SiO2=0.1	SAR=66	MTT/crist.
39	EE (bromuro)	14	160	0.20	N+/SiO2=0.1	SBR=66	MTT
40	HH con semillas	7	160	0.20	0.20	SAR=132	MTT
41	JJ (forma de yoduro)	7	160	0.2	0.13	Todo Sílice (Cabosil)	MTT
42	BB (bromuro)	6	160	0.20	0.14	Todo Sílice (Cabosil)	MTT
43	BB (bromuro)	6	160	0.20	0.14	SBR=66	MTT/menor MTW
44	BB (bromuro)	9	160	0.27	0.14	SAR=66	MTT
45	BB (bromuro)	7	160	0.30	0.14	SAR=33	MTT
46	FF (bromuro)	14	160	0.27	N+/SiO2=0.16	SBR=33	MTT
47	FF (bromuro)	10	160	0.27	N+/SiO2=0.16	SAR=66	MTT
48	FF (bromuro)	21	160	0.30	N+/SiO2=0.16	SAR=33	MTT
49	KK	14	160	0.20	0.20	SAR=66	SSZ-54
50	LL	13	160	0.20	0.20	SAR=66	SSZ-54/ menor crist.

<sup>a</sup> Relaciones molares

Los Ejemplos 46-48 son ejemplos de referencia, donde SDA FF es

SDA FF



5

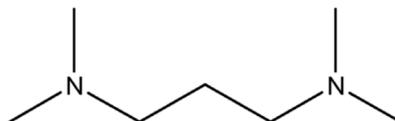
donde pol. indica que la molécula es polimérica

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una zeolita que tiene la topología de marco MTT definida por la conectividad de los átomos tetraédricos en la zeolita, comprendiendo dicho proceso:

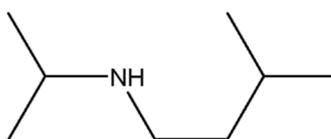
- 5 (a) preparar una mezcla de reacción que comprende (1) fuentes de un óxido de metal alcalino, óxido de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; (2) opcionalmente, fuentes de un óxido seleccionado entre los óxidos de aluminio, boro, hierro, galio, indio, titanio, vanadio o mezclas de los mismos; (3) fuentes de óxido de silicio; y (4) al menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en lo siguiente:

SDA A



N,N,N',N'-tetrametil-propano-1,3-diamina

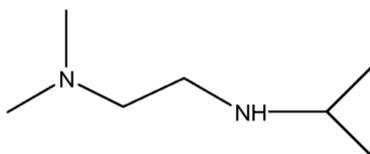
SDA C



10

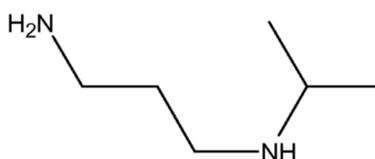
N-Isopropil-isoamilamina

SDA D



N,N-dimetil-N'-isopropil-etanodiamina

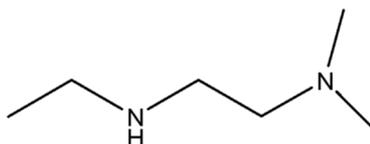
SDA E



15

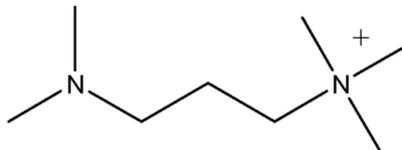
N-Isopropil-propano-1,3-diamina

SDA F



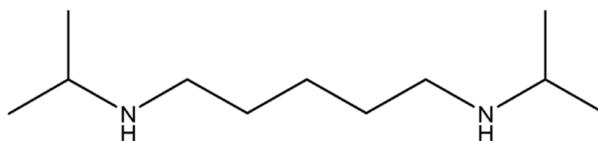
N,N-dimetil-N'-etil-etanodiamina

SDA O



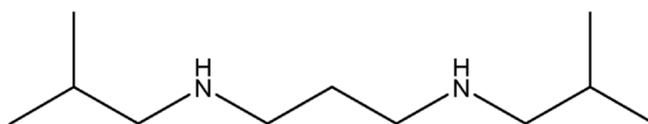
N,N,N,N'-pentametil-propano-1,3-diamonio catión

SDA T



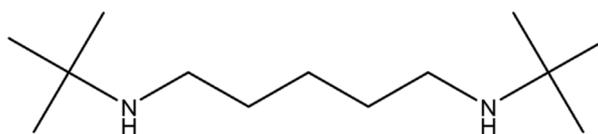
5 N,N'-diisopropil-pentano-1,5-diamina

SDA U



N,N'-diisobutil-propano-1,3-diamina

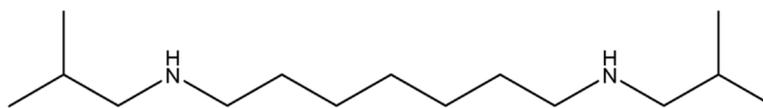
SDA V



N,N'-Di-tert-butil-pentano-1,5-diamina

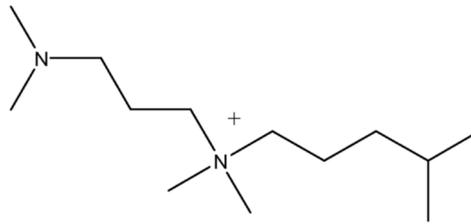
SDA Y

10



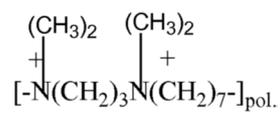
N,N'-diisobutil-heptano-1,7-diamina

SDA BB



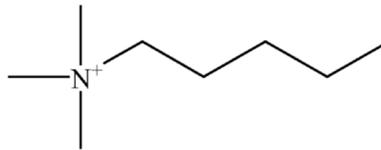
N,N,N',N'-tetrametil-N'-4-metilpentil-propano-1,3-diamonio catión

SDA EE



donde pol. indica que la molécula es polimérica

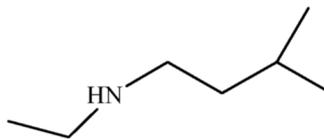
SDA GG



5

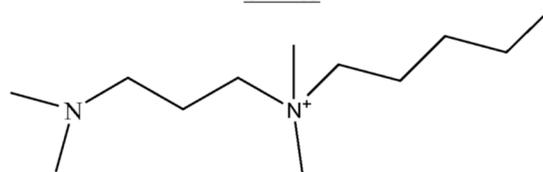
Trimetil-pentil-amonio

SDA HH



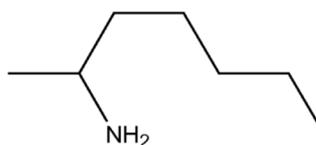
Etil-(3-metil-butil)-amina

SDA JJ

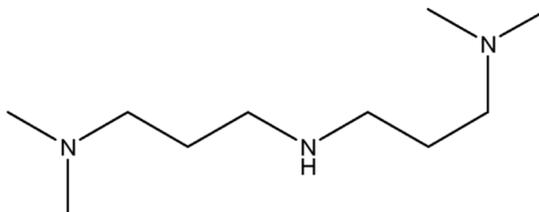


10 (3-Dimetilamino-propil)-dimetil-pentil-amonio

SDA KK



2-Aminoheptano y

SDA LL

3,3'-Iminobis(N,N-dimetilpropilamina) y (5) agua;

(b) mantener la mezcla de reacción en condiciones suficientes para formar cristales de la zeolita; y

5 (c) recuperar los cristales de la zeolita; en el que dicha solución acuosa comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

$YO_2/W_aO_b$	15 - $\infty$
$OH-/YO_2$	0.10 - 0.50
$Q/YO_2$	0.05 - 0.50
$M_{2/n}/YO_2$	0.05 - 0.50

10  $H_2O/YO_2$  10 – 70

donde Y es silicio; W es aluminio, boro, galio, indio, hierro, titanio, vanadio; a es 1 o 2, b es 2 cuando a es 1; b es 3 cuando a es 2; M es un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; n es la valencia de M (es decir, 1 o 2); y Q es el(los) compuesto(s) orgánico(s) que contiene nitrógeno.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha solución acuosa comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

$YO_2/ W_aO_b$	25 – 50
$OH-/YO_2$	0.15 - 0.30
$Q/YO_2$	0.10 - 0.40
$M_{2/n}/YO_2$	0.075 - 0.30

20  $H_2O/YO_2$  25 – 50

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que Y es silicio y W es aluminio.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación molar  $YO_2/W_aO_b$  es de aproximadamente 20 a aproximadamente 80.

25 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación molar  $YO_2/W_aO_b$  es de aproximadamente 20 a menos de 40.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación molar  $YO_2/W_aO_b$  es de 40 o más.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación molar  $YO_2/W_aO_b$  es de aproximadamente 40 a aproximadamente 80.

30 8. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende además sustituir los cationes de metales alcalinos, cationes de metales alcalinotérreos o ambos de la zeolita recuperada, al menos en parte, por intercambio iónico con un catión o mezcla de cationes seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno y precursores de hidrógeno, metales de tierras raras y metales de los Grupos IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB, VIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho catión de sustitución es hidrógeno o un precursor de hidrógeno.

10. Una zeolita que tiene la topología de marco MTT definida por la conectividad de los átomos tetraédricos en la zeolita y que tiene una composición, tal como se sintetiza y en estado anhidro, en términos de relaciones molares, es como sigue:

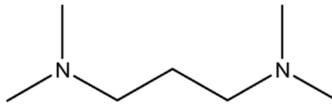
5

$YO_2/W_cO_d$	15 - $\infty$
$Q/YO_2$	0.02 - 0.10
$M_{2/n}/YO_2$	0.015 - 0.10

10

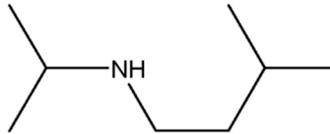
en donde Y es silicio; W es aluminio, boro, galio, indio, hierro, titanio, vanadio o mezclas de los mismos; c es 1 o 2; d es 2 cuando c es 1 o d es 3 o 5 cuando c es 2; M es un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; n es la valencia de M; y Q es al menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en lo siguiente:

SDA A



N,N,N',N'-tetrametil-propano-1,3-diamina

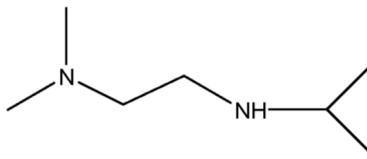
SDA C



15

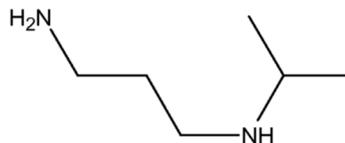
N-Isopropil-isoamilamina

SDA D



N,N-dimetil-N'-isopropil-etanodiamina

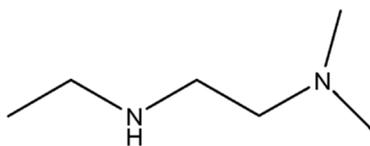
SDA E



20

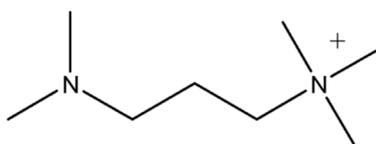
N-Isopropil-propano-1,3-diamina

SDA F



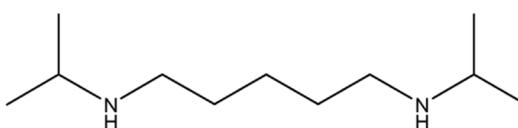
N,N-dimetil-N'-etil-etanodiamina

SDA O



N,N,N,N',N'-pentametil-propano-1,3-diamonio catión

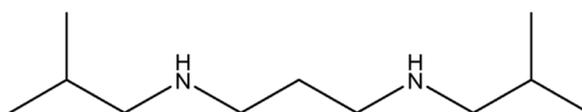
SDA T



5

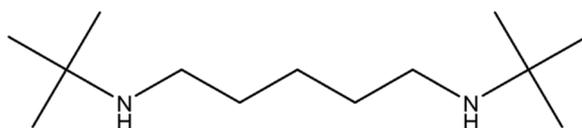
N,N'-diisopropil-pentano-1,5-diamina

SDA U



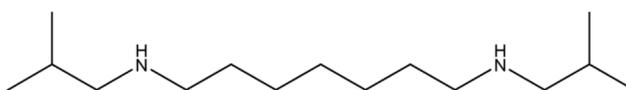
N,N'-diisobutil-propano-1,3-diamina

SDA V



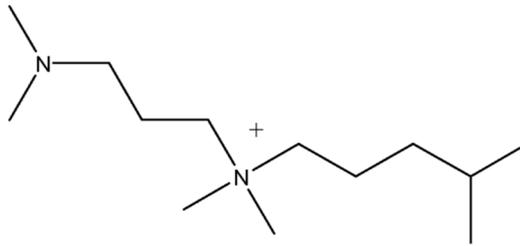
10 N,N'-Di-tert-butil-pentano-1,5-diamina

SDA Y



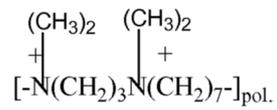
N,N'-diisobutil-heptano-1,7-diamina

SDA BB



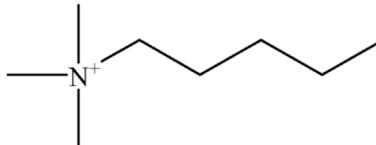
N,N,N',N'-tetrametil-N'-4-metilpentil-propano-1,3- diamonio catión

SDA EE



donde pol. Indica que la molécula es polimérica

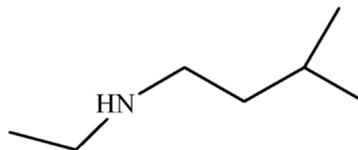
SDA GG



5

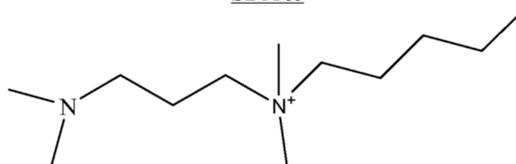
Trimetil-pentil-amonio

SDA HH



Etil-(3-metil-butil)-amina

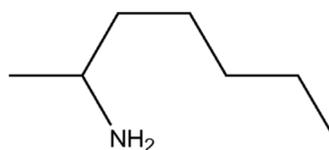
SDA JJ



10

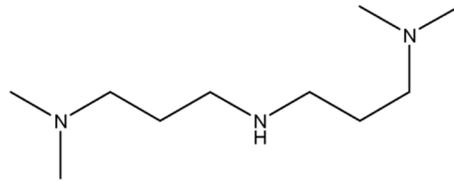
(3-Dimetilamino-propil)-dimetil-pentil-amonio

SDA KK



2-Aminoheptano y

SDA LL



3,3'-Iminobis(N,N-dimetilpropilamina)

11. La zeolita de la reivindicación 10, en la que Y es silicio y W es aluminio.
- 5 12. La zeolita de la reivindicación 10, en la que la relación molar de  $YO_2/W_cO_d$  es de aproximadamente 20 a aproximadamente 80.
13. La zeolita de la reivindicación 10, en la que la relación molar de  $YO_2/W_cO_d$  es de aproximadamente 20 a menos de 40.
14. La zeolita de la reivindicación 10, en la que la relación molar de  $YO_2/W_cO_d$  es de 40 o más.
- 10 15. La zeolita de la reivindicación 10, en la que la relación molar de  $YO_2/W_cO_d$  es de aproximadamente 40 a aproximadamente 80.