

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 949**

51 Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)

C01B 37/00 (2006.01)

C01B 37/02 (2006.01)

C01B 39/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2013** **PCT/US2013/025837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2013** **WO13154669**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2013** **E 13705372 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017** **EP 2836461**

54 Título: **Composición del material para el tamiz molecular SSZ-87 y su síntesis**

30 Prioridad:

12.04.2012 US 201213445042

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

30.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ZONES, STACEY IAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 639 949 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

Composición del material para el tamiz molecular SSZ-87 y su síntesis

Campo de la invención

- 5 Esta divulgación está dirigida a un nuevo tamiz molecular cristalino denominado SSZ-87 sintetizado usando un catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbiciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio como un agente direccionador de la estructura.

Antecedentes de la invención

- 10 Debido a sus características únicas de tamizado, así como a sus propiedades catalíticas, los tamices moleculares cristalinos y las zeolitas son especialmente útiles en aplicaciones tales como conversión de hidrocarburos, secado y separación de gases. Aunque se han descrito muchos tamices moleculares cristalinos diferentes, existe una continua necesidad por nuevos tamices moleculares con propiedades deseables para la separación y secado de gases, conversiones químicas y de hidrocarburos y otras aplicaciones. Los nuevos tamices moleculares pueden contener nuevas arquitecturas de poros internos, proporcionando selectividades mejoradas en estos procesos.

Resumen

- 15 La presente divulgación está dirigida a una nueva familia de tamices moleculares cristalinos con propiedades únicas, denominada en la presente memoria como "tamiz molecular SSZ-87" o simplemente "SSZ-87".

- 20 En un aspecto, se proporciona un tamiz molecular que tiene una relación molar de 10 o más de (1) óxido de silicio con respecto a (2) un óxido seleccionado entre óxido de boro y óxido de aluminio y que tiene, en su forma calcinada, las líneas de difracción de rayos X de polvo (XRD) de la Tabla 4. Debe observarse que la frase "relación molar de 10 o mayor" incluye el caso en el que no hay óxido (2), es decir, la relación molar del óxido (1) con respecto al óxido (2) es infinita. En ese caso, el tamiz molecular está compuesto esencialmente de óxido de silicio.

- 25 En otro aspecto, se proporciona un método para preparar el tamiz molecular de la invención en el que los óxidos comprenden óxido de silicio y óxido de boro que comprende poner en contacto bajo condiciones de cristalización (1) al menos una fuente de silicio; (2) al menos una fuente de boro; (3) iones fluoruro; (4) un catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbiciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio; y (5) agua.

- 30 En otro aspecto más, se proporciona un procedimiento para preparar un tamiz molecular que tiene, en su forma calcinada, las líneas de XRD de polvo de la Tabla 4, mediante: (a) preparación de una mezcla de reacción que contiene: (1) al menos una fuente de silicio; (2) al menos una fuente de boro; (3) iones fluoruro; (4) un catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbiciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio; y (5) agua; y (b) mantenimiento de la mezcla de reacción en condiciones suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

Cuando el tamiz molecular formado es un material intermedio, el proceso divulgado en la presente memoria incluye una etapa adicional de procesamiento posterior a la cristalización con el fin de conseguir el tamiz molecular objetivo (por ejemplo, mediante sustitución de la red de heteroátomos posterior a la cristalización o lixiviación ácida).

- 35 También se proporciona un nuevo tamiz molecular denominado SSZ-87 que tiene una composición, tal como se sintetiza y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares, de la siguiente manera:

	Ancho	Secundario
SiO ₂ /B ₂ O ₃	10 a 200	10 a 100
Q/SiO ₂	0,015 a 0,06	0,025 a 0,06

en donde Q es un catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbiciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio.

Breve descripción de los dibujos

- 40 La Figura 1 muestra el patrón de XRD de polvo del producto SSZ-87 de borosilicato tal como se sintetizó del Ejemplo 1.

La Figura 2 muestra el patrón de XRD de polvo del producto SSZ-87 de borosilicato calcinado del Ejemplo 4.

La Figura 3 muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del producto SSZ-87 de borosilicato calcinado del Ejemplo 4.

Descripción detallada

5 Introducción

Los siguientes términos se usarán a lo largo de la memoria descriptiva y tendrán los siguientes significados, a menos que se indique lo contrario.

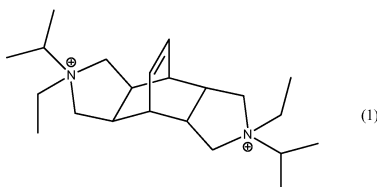
El término "fuente activa" significa un reactivo o material precursor capaz de suministrar un elemento en una forma que puede reaccionar y ser incorporado en la estructura del tamiz molecular. Los términos "fuente" y "fuente activa" se usan indistintamente en el presente documento.

El término "tabla periódica" hace referencia a la versión de la tabla periódica de acuerdo con la IUPAC de los elementos de fecha 22 de junio de 2007, y el esquema de numeración para los grupos de la tabla periódica es como se describe en Chem. Eng. News 63 (5), 26-27 (1985).

El término "tamiz molecular" incluye (a) un tamiz molecular intermedio y (b) un tamiz molecular final u objetivo y tamices moleculares producidos por (1) síntesis directa o (2) tratamiento posterior a la cristalización (síntesis secundaria). Las técnicas secundarias de síntesis permiten la síntesis de un material objetivo a partir de un material intermedio mediante sustitución de retículo de heteroátomos u otras técnicas. Por ejemplo, se puede sintetizar un aluminosilicato a partir de un borosilicato intermedio mediante una sustitución de la red de heteroátomos posterior a la cristalización del boro por aluminio. Tales técnicas son conocidas, por ejemplo, como se describe en la patente de Estados Unidos N° 6.790.433.

Esta divulgación está dirigida a un tamiz molecular denominado aquí como "tamiz molecular SSZ-87" o simplemente "SSZ-87".

En la preparación de SSZ-87, se utiliza un catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbiciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio como un agente direccionador de la estructura ("SDA"), también conocido como una plantilla de cristalización. La SDA útil para fabricar SSZ-87 está representada por la siguiente estructura (1):



El catión divalente del SDA está asociado con aniones que pueden ser cualquier anión que no sea perjudicial para la formación de SSZ-87. Los aniones representativos incluyen los del grupo 17 de la tabla periódica (por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro), hidróxido, acetato, sulfato, tetrafluoroborato, carboxilato y similares.

El catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbicyclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio puede sintetizarse a partir, por ejemplo, del bicyclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-tetracarboxílico dianhídrido, que es un material comercialmente disponible. Por ejemplo, el catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbicyclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio puede prepararse a partir del dianhídrido que se hace reaccionar inicialmente con isopropilamina para producir la bicyclo N,N'-diisopropil-diimida que se reduce después con LiAlH₄ para producir la diamina. La diamina puede entonces alquilarse con un haluro de etilo (por ejemplo, yodoetano) para producir el catión divalente cuaternario de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilo. Tales métodos son conocidos, por ejemplo, como se describe en la patente estadounidense N° 6.656.268.

Mezcla de reacción

En general, SSZ-87 se prepara mediante: (a) la preparación de una mezcla de reacción que contiene (1) al menos una fuente de silicio; (2) al menos una fuente de boro; (3) iones fluoruro; (4) un catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbicyclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio; y (5) agua; y (b) el mantenimiento de la mezcla de reacción en condiciones suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

Cuando el tamiz molecular formado es un tamiz molecular intermedio, el proceso incluye una etapa adicional de sintetizar un tamiz molecular objetivo mediante técnicas posteriores a la síntesis, tales como técnicas de sustitución de la red de heteroátomos y lixiviación ácida.

- 5 La composición de la mezcla de reacción a partir de la cual se forma el tamiz molecular, en términos de relaciones molares, se identifica en la Tabla 1 siguiente:

Tabla 1

Reactivos	Ancho	Secundario
SiO ₂ /B ₂ O ₃	5 a 100	10 a 60
Q/SiO ₂	0,05 a 0,5	0,1 a 0,4
F/SiO ₂	0,05 a 0,5	0,1 a 0,4
H ₂ O/SiO ₂	10 a 100	15 a 25

en donde la variable de composición Q es como se ha descrito anteriormente.

- 10 Las fuentes útiles aquí para el silicio incluyen sílice pirogénica, silicatos precipitados, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, ortosilicatos de tetra-alquilo (por ejemplo, ortosilicato de tetraetilo) e hidróxidos de sílice.

Las fuentes de boro que pueden ser útiles incluyen vidrios de borosilicato, boratos alcalinos, ácido bórico, ésteres de borato y ciertos tamices moleculares. Ejemplos no limitativos de una fuente de óxido de boro incluyen el tetraborato de potasio decahidratado y el tamiz molecular de boro beta (tamiz molecular B-beta).

Las fuentes útiles aquí para los iones fluoruro (F) incluyen fluoruro de hidrógeno y fluoruro de amonio.

- 15 Para cada realización descrita en el presente documento, la mezcla de reacción de tamiz molecular puede ser suministrada por más de una fuente. Además, dos o más componentes de reacción pueden ser proporcionados por una fuente. Por ejemplo, se pueden sintetizar tamices moleculares de borosilicato por el método descrito aquí usando zeolita beta que contiene boro como se enseña en la patente de Estados Unidos N° 5.972.204.

- 20 La mezcla de reacción se puede preparar de forma discontinua o continua. El tamaño del cristal, la morfología y el tiempo de cristalización del tamiz molecular aquí descrito pueden variar con la naturaleza de la mezcla de reacción y las condiciones de cristalización.

Tratamiento de cristalización y posterior a la síntesis

- 25 En la práctica, el tamiz molecular se prepara mediante: (a) preparación de una mezcla de reacción como se ha descrito anteriormente en este documento; y (b) mantenimiento de la mezcla de reacción en condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura elevada hasta que se forman los cristales del tamiz molecular. La cristalización hidrotérmica se lleva a cabo habitualmente bajo presión, y usualmente en un autoclave de manera que la mezcla de reacción es sometida a presión autógena, a una temperatura entre 125°C y 200°C.

- 30 La mezcla de reacción puede someterse a agitación o mezcla suave durante la etapa de cristalización. Una persona experta en la técnica entenderá que los tamices moleculares descritos en la presente memoria pueden contener impurezas, tales como materiales amorfos, celdas unitarias que tienen topologías de estructura que no coinciden con el tamiz molecular y/u otras impurezas (por ejemplo, hidrocarburos orgánicos).

- 35 Durante la etapa de cristalización hidrotérmica, los cristales de tamiz molecular pueden dejarse nucleares espontáneamente a partir de la mezcla de reacción. El uso de cristales del tamiz molecular como material de siembra puede ser ventajoso al disminuir el tiempo necesario para que se produzca la cristalización completa. Además, la siembra puede conducir a una mayor pureza del producto obtenido promoviendo la nucleación y/o formación del tamiz molecular sobre cualquier fase no deseada. Cuando se usan como semillas, se añaden cristales semilla en una cantidad entre 1% y 10% del peso de la fuente de silicio utilizada en la mezcla de reacción.

Una vez formados los cristales de tamiz molecular, el producto sólido se separa de la mezcla de reacción mediante técnicas de separación mecánica convencionales tales como filtración. Los cristales se lavan con agua y luego se secan para obtener los cristales de tamiz molecular sintetizados. La etapa de secado se puede realizar a presión atmosférica o al vacío.

5 El tamiz molecular se puede usar tal como se sintetiza, pero típicamente será tratado térmicamente (calcinado). El término "tal como se sintetiza" se refiere al tamiz molecular en su forma después de la cristalización, antes de la eliminación del catión de SDA. El SDA se puede eliminar mediante tratamiento térmico (por ejemplo, calcinación), preferiblemente en una atmósfera oxidante (por ejemplo, aire, gas con una presión parcial de oxígeno superior a 0 kPa) a una temperatura fácilmente determinable por un experto en la materia suficiente para eliminar el SDA del tamiz molecular. El SDA puede eliminarse también mediante técnicas de fotólisis (por ejemplo, por exposición del producto de tamiz molecular que contiene SDA a la luz o a una radiación electromagnética que tiene una longitud de onda más corta que la luz visible en condiciones suficientes para eliminar selectivamente el compuesto orgánico del tamiz molecular) como se describe en la patente de Estados Unidos N° 6.960.327.

15 El tamiz molecular puede calcinarse posteriormente en vapor, aire o gas inerte a temperaturas comprendidas entre 200°C y 800°C durante periodos de tiempo comprendidos entre 1 y 48 horas, o más.

Cuando el tamiz molecular formado es un tamiz molecular intermedio, se puede obtener el tamiz molecular objetivo usando técnicas posteriores a la síntesis tales como técnicas de sustitución de la red de heteroátomos. El tamiz molecular objetivo (por ejemplo, SSZ-87 de silicato) también puede obtenerse eliminando los heteroátomos de la red mediante técnicas conocidas tales como lixiviación con ácido.

20 El tamiz molecular fabricado a partir del procedimiento descrito en este documento puede formarse en una amplia variedad de formas físicas. En general, el tamiz molecular puede estar en forma de un polvo, un gránulo o un producto moldeado, tal como un material 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 400 mallas (Tyler). En los casos en que se moldea el catalizador, tal como por extrusión con un aglutinante orgánico, el tamiz molecular puede extrudirse antes del secado, o, secarse o parcialmente secarse y luego extrudirse.

25 El tamiz molecular puede estar compuesto con otros materiales resistentes a las temperaturas y otras condiciones empleadas en procesos de conversión orgánica. Tales materiales de matriz incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas sintéticas o naturales, así como materiales inorgánicos tales como arcillas, sílice y óxidos metálicos. Ejemplos de tales materiales y la forma en que pueden usarse se divulgan en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.910.006 y 5.316.753.

SSZ-87 es útil en catalizadores para una variedad de reacciones de conversión de hidrocarburos tales como hidrocrackeo, desparafinado, isomerización de olefinas, alquilación de compuestos aromáticos y similares. SSZ-87 es también útil como adsorbente para separaciones.

Caracterización del tamiz molecular

35 Los tamices moleculares fabricados por el procedimiento descrito en el presente documento tienen una composición, tal como se sintetiza y en estado anhidro, como se describe en la Tabla 2 (en términos de relaciones molares), en donde la variable de composición Q es como se ha descrito anteriormente:

Tabla 2

	Ancho	Secundario
SiO ₂ /B ₂ O ₃	10 a 200	10 a 150
Q/SiO ₂	0,015 a 0,06	0,025 a 0,06

40 SSZ-87 puede ser un material esencialmente de sílice. Tal como se utiliza en la presente memoria, "esencialmente todo de sílice" o "esencialmente todo óxido de silicio" significa que la estructura cristalina del tamiz molecular está compuesta solamente de óxido de silicio o está compuesta de óxido de silicio y sólo una cantidad traza de otros óxidos tales como óxido de aluminio, que se pueden introducir como impurezas en la fuente de óxido de silicio. Por lo tanto, en un caso típico en el que se usan óxidos de silicio y boro, SSZ-87 puede elaborarse esencialmente libre de boro, es decir, tener una relación molar de óxido de silicio con respecto a óxido de boro de ∞ . SSZ-87 se elabora como un borosilicato y después se puede eliminar el boro, si se desea, tratando el SSZ-87 de borosilicato con ácido

acético a temperatura elevada (como lo describen CW Jones et al., Chem. Mater. 2001, 13, 1041-1050) para producir una versión esencialmente totalmente de sílice de SSZ-87.

Si se desea, SSZ-87 se puede elaborar como un borosilicato y después se puede eliminar el boro como se ha descrito anteriormente y reemplazarlo por átomos metálicos mediante técnicas conocidas en la técnica. De esta manera pueden añadirse aluminio, galio, indio y mezclas de los mismos.

Los tamices moleculares sintetizados por el procedimiento descrito en el presente documento se caracterizan por su patrón de difracción de rayos X. Las líneas del patrón de difracción de rayos X de la Tabla 3 son representativas del SSZ-87 sintetizado. Variaciones menores en el patrón de difracción pueden resultar de las variaciones en las relaciones molares de las especies estructurales 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. Las variaciones menores en el patrón de difracción pueden también resultar de las variaciones en el compuesto orgánico usado en la preparación y de las variaciones en la relación molar Si/B de una muestra a otra. La calcinación también puede causar cambios menores en el patrón de difracción de rayos X. A pesar de estas pequeñas perturbaciones, la estructura básica de la red cristalina permanece inalterada.

Tabla 3

Picos característicos para SSZ-87 sintetizado		
2-Theta ^(a)	Espaciamento d, nm	Intensidad relativa ^(b)
7,02	1,257	M
8,74	1,010	S
13,23	0,669	W
15,71	0,564	W
16,06	0,552	W
16,82	0,527	W
17,49	0,507	W
19,43	0,457	VS
21,62	0,411	VS
22,26	0,399	M
24,55	0,362	M
25,20	0,353	W
26,12	0,341	M
26,83	0,332	W
28,22	0,316	W
28,54	0,312	W
29,94	0,298	W

Picos característicos para SSZ-87 sintetizado		
2-Theta ^(a)	Espaciamiento d, nm	Intensidad relativa ^(b)
(a) $\pm 0,20$ grados		
(b) Los patrones proporcionados de XRD de polvo se basan en una escala de intensidad relativa en la que se asigna a la línea más fuerte del patrón de rayos X un valor de 100: W = débil (> 0 a ≤ 20); M = medio (> 20 a ≤ 40); S = fuerte (> 40 a ≤ 60); VS = muy fuerte (> 60 a ≤ 100).		

Las líneas del patrón de difracción de rayos X de la Tabla 4 son representativas de SSZ-87 calcinado.

Tabla 4

Picos característicos para SSZ-87 calcinado		
2-Theta ^(a)	Espaciamiento d, nm	Intensidad relativa ^(b)
7,09	1,245	VS
8,78	1,006	S
9,95	0,889	W
13,36	0,662	W
16,04	0,553	W
16,88	0,525	W
17,51	0,506	W
19,48	0,455	VS
21,65	0,410	VS
22,24	0,399	M
24,52	0,363	M
25,17	0,354	W
26,17	0,340	M
26,87	0,331	M
28,28	0,315	W
28,58	0,312	W
29,94	0,298	M

Picos característicos para SSZ-87 calcinado		
2-Theta ^(a)	Espaciamento d, nm	Intensidad relativa ^(b)
(a) ± 0,20 grados		
(b) Los patrones proporcionados de XRD de polvo se basan en una escala de intensidad relativa en la que se asigna a la línea más fuerte del patrón de rayos X un valor de 100: W = débil (> 0 a ≤ 20); M = medio (> 20 a ≤ 40); S = fuerte (> 40 a ≤ 60); VS = muy fuerte (> 60 a ≤ 100).		

Los patrones de difracción de rayos X de polvo presentados en este documento se recolectaron mediante técnicas estándar. La radiación fue la radiación CuK_α. Las alturas de pico y las posiciones, en función de 2θ donde θ es el ángulo de Bragg, se leyeron a partir de las intensidades relativas de los picos, y d, se puede calcular la separación entre los planos en Angstroms correspondiente a las líneas registradas.

Ejemplos

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustrativos sean no limitativos.

Ejemplo 1

Síntesis de SSZ-87 de borosilicato (B-SSZ-87)

Se añadieron 4,5 mmoles de dihidróxido de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbicio[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio y 14 mmol de ortosilicato de tetraetilo a un contenedor de teflón. A continuación, se añadieron al recipiente 1 mmol de ácido bórico y 4,5 mmoles de fluoruro de amonio. Se dejó reposar la mezcla en una configuración cerrada. Después de dos días, se abrió la parte superior y se dejó evaporar etanol. La relación en moles de H₂O/SiO₂ se ajustó después a 20. Se recubrió luego el revestimiento de teflón y se selló dentro de un autoclave de acero Parr. El autoclave se colocó en una superficie giratoria dentro de un horno de convección a 160°C. Se hizo girar el autoclave a 43 rpm durante el transcurso de 38 días en el horno calentado. Después se retiró el autoclave y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Luego se recuperaron los sólidos por filtración y se lavaron a fondo con agua desionizada. Los sólidos se dejaron secar a temperatura ambiente.

El producto resultante se analizó mediante XRD de polvo. La Figura 1 muestra el patrón de XRD de polvo del producto sintetizado de este ejemplo. La Tabla 5 a continuación muestra las líneas de difracción XRD de polvo para el producto resultante.

El análisis elemental indicó que el producto contenía 37,9% de Si y 0,757% de B. El análisis de combustión de CHN indicó que el producto elaborado contenía 11,34% de C, 2,13% de H y 1,24% de N.

Tabla 5

2-Theta ^(a)	Espaciamento d, nm	Intensidad relativa (%)
7,02	1,257	34,9
8,74	1,010	45,0
13,23	0,669	18,7
15,71	0,564	11,7
16,06	0,552	6,1

2-Theta(a)	Espaciamento d, nm	Intensidad relativa (%)
16,82	0,527	16,2
17,49	0,507	9,3
19,43	0,457	100,0
21,62	0,411	81,5
22,26	0,399	21,2
24,55	0,362	20,2
25,20	0,353	6,4
26,12	0,341	26,3
26,83	0,332	18,3
28,22	0,316	2,3
28,54	0,312	6,9
29,94	0,298	15,8
(a) $\pm$ 0,20		

Ejemplo 2

Síntesis de SSZ-87 con siembra

- 5 Se repitió el Ejemplo 1 excepto que se añadieron semillas de SSZ-87 a partir de una síntesis anterior a la mezcla de reacción en una proporción de aproximadamente 3% en peso. El producto cristalino se formó en aproximadamente dos semanas.

Ejemplo 3

Síntesis usando una preparación concentrada

- 10 Se repitió el Ejemplo 1, excepto que la relación en moles de $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ se redujo hasta aproximadamente 5. No se añadió material de siembra de SSZ-87 a esta preparación. Después de aproximadamente 6 semanas de reacción, se vio que el producto recogido era una versión de MTW.

Ejemplo 4

Calcinación de SSZ-87

- 15 El producto del Ejemplo 1 se calcinó en un horno mufla bajo un flujo de oxígeno al 2% / nitrógeno al 98% calentado a 595°C a una velocidad de 1°C/min y se mantuvo a 595°C durante cinco horas, se enfrió y luego se analizó mediante XRD de polvo. El patrón de XRD resultante se muestra en la FIG. 2. El patrón de XRD de polvo indica que el material permaneció estable después de la calcinación para eliminar el SDA orgánico. La Tabla 6 a continuación muestra las líneas de difracción XRD de polvo para el producto calcinado.

Tabla 6

2-Theta ^(a)	Espaciamiento d, nm	Intensidad relativa (%)
7,09	1,245	84,7
8,78	1,006	58,3
9,95	0,889	6,3
13,36	0,662	16,9
16,04	0,553	11,0
16,88	0,525	10,9
17,51	0,506	9,0
19,48	0,455	100,0
21,65	0,410	85,8
22,24	0,399	30,3
24,52	0,363	22,9
25,17	0,354	11,2
26,17	0,340	32,2
26,87	0,331	22,1
28,28	0,315	5,2
28,58	0,312	8,2
29,94	0,298	22,3
(a) $\pm 0,20$		

Ejemplo 5

Determinación del volumen de los microporos

- 5 SSZ-87 calcinado del Ejemplo 4 se sometió a un análisis del área superficial y del volumen de los microporos utilizando N₂ como adsorbato y a través del método BET. Un análisis mediante un gráfico t de los datos de fisisorción de nitrógeno del producto calcinado del Ejemplo 4 indicó un volumen de los microporos de 0,17 cm³/g y un área de superficie externa mediante BET de 446 m²/g. Se puede observar que la SSZ-87 calcinada tiene una porosidad considerable y una superficie externa. Esto es consistente con una morfología cristalina muy pequeña que se puede observar en el SEM del producto (Figura 3).

Ejemplo 6

Intercambio de Al de B-SSZ-87

- 15 El producto de borosilicato calcinado del Ejemplo 4 se convirtió luego en la forma de aluminosilicato siguiendo un procedimiento similar al descrito en la patente de Estados Unidos N° 6.790.433. El producto resultante de SSZ-87 que contiene aluminio se lavó entonces con HCl diluido y luego con agua, se filtró y se secó a temperatura ambiente en un filtro de vacío. El patrón de XRD de polvo era esencialmente el mismo que el de la Figura 2, excepto que se

puede observar que la introducción de aluminio por boro cambia las constantes de la red para el producto de aluminosilicato. El análisis elemental indicó que el producto contenía 38,6% de Si y 1,12% de Al.

Ejemplo 7

Determinación del índice de restricción

- 5 El producto de aluminosilicato del Ejemplo 6 se granuló a 4-5 kpsi y se trituró y tamizó a 20-40. Se empacaron 0,50 g en un tubo de acero inoxidable en un porcentaje en un tubo en pulgadas con alundum en ambos lados de un lecho de tamiz molecular. Se utilizó un horno Lindburg para calentar el tubo del reactor. Se introdujo helio en el tubo del reactor a razón de 10 mL/min y a presión atmosférica. El reactor se calentó a aproximadamente 371°C y se introdujo en el reactor una alimentación 50/50 (p/p) de n-hexano y 3-metilpentano a una velocidad de 8 µL/min. La alimentación se realizó a través de una bomba Brownlee. El muestreo directo en un cromatógrafo de gases (GC) comenzó después de 10 minutos de introducción de la alimentación. El valor del índice de restricción (sin incluir el 2-metilpentano) se calculó a partir de los datos del GC usando métodos conocidos en la técnica y se encontró que estaba entre 1,11 y 0,89 para tiempos en la corriente de 10 a 100 minutos. A 371°C y 10 minutos en la corriente, la conversión de la alimentación fue superior al 50%, con un valor de selectividad cercano a uno. Esto indica que el sistema de poros de este material es más grande que el compuesto intermedio, pero aún está impedido comparado con los tamices moleculares de poros grandes abiertos.

- 20 Se observa que, tal como se utiliza en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno, una" y "el, la" incluyen referencias plurales a menos que estén expresa e inequívocamente limitadas a un referente. Como se usa aquí, el término "incluye" y sus variantes gramaticales no pretenden ser limitantes, de modo que la mención de los elementos en una lista no excluye otros elementos similares que pueden ser sustituidos o añadidos a los elementos enumerados. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "que comprende" significa que incluye elementos o etapas que se identifican después de ese término, pero ninguno de dichos elementos o etapas es exhaustivo, y una realización puede incluir otros elementos o etapas.

REIVINDICACIONES

1. Un tamiz molecular que tiene una relación molar de 10 o más de (1) óxido de silicio con respecto a (2) un óxido seleccionado de óxido de boro y óxido de aluminio y que tiene, en su forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X como se muestra en la siguiente tabla:

2-Theta	Espaciamiento d, nm	Intensidad relativa
7,09 ± 0,20	1,245	VS
8,78 ± 0,20	1,006	S
9,95 ± 0,20	0,889	W
13,36 ± 0,20	0,662	W
16,04 ± 0,20	0,553	W
16,88 ± 0,20	0,525	W
17,51 ± 0,20	0,506	W
19,48 ± 0,20	0,455	VS
21,65 ± 0,20	0,410	VS
22,24 ± 0,20	0,399	M
24,52 ± 0,20	0,363	M
25,17 ± 0,20	0,354	W
26,17 ± 0,20	0,340	M
26,87 ± 0,20	0,331	M
28,28 ± 0,20	0,315	W
28,58 ± 0,20	0,312	W
29,94 ± 0,20	0,298	M.

5

2. El tamiz molecular de la reivindicación 1, en el que los óxidos comprenden óxido de silicio y óxido de boro.

3. El tamiz molecular de la reivindicación 1, en el que los óxidos comprenden óxido de silicio y óxido de aluminio.

4. El tamiz molecular de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular comprende esencialmente solo óxido de silicio.

10 5. El tamiz molecular de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular tiene una composición, tal como la sintetizada y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares de la siguiente forma:

SiO ₂ /B ₂ O ₃	10 a 200
Q/SiO ₂	0,015 a 0,06

en donde Q es un catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbiciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio.

6. El tamiz molecular de la reivindicación 5, en el que el tamiz molecular tiene una composición, tal como la sintetizada y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares de la siguiente forma:

$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	10 a 100
Q/SiO_2	0,025 a 0,06

5 en donde Q es un catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbiciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio.

7. Un método para preparar el tamiz molecular de la reivindicación 2 que comprende poner en contacto en condiciones de cristalización (1) al menos una fuente de silicio; (2) al menos una fuente de boro; (3) iones fluoruro; (4) un catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbiciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio; y (5) agua.

10 8. El método de la reivindicación 7, en el que el tamiz molecular se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	5 a 100
Q/SiO_2	0,05 a 0,5
F/SiO_2	0,05 a 0,5
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10 a 100

en donde Q es un catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbiciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio.

9. El método de la reivindicación 8, en el que el tamiz molecular se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	10 a 60
Q/SiO_2	0,1 a 0,4
F/SiO_2	0,1 a 0,4
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	15 a 25

15

en donde Q es un catión divalente de N,N'-diisopropil-N,N'-dietilbiciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3:5,6-dipirrolidinio.

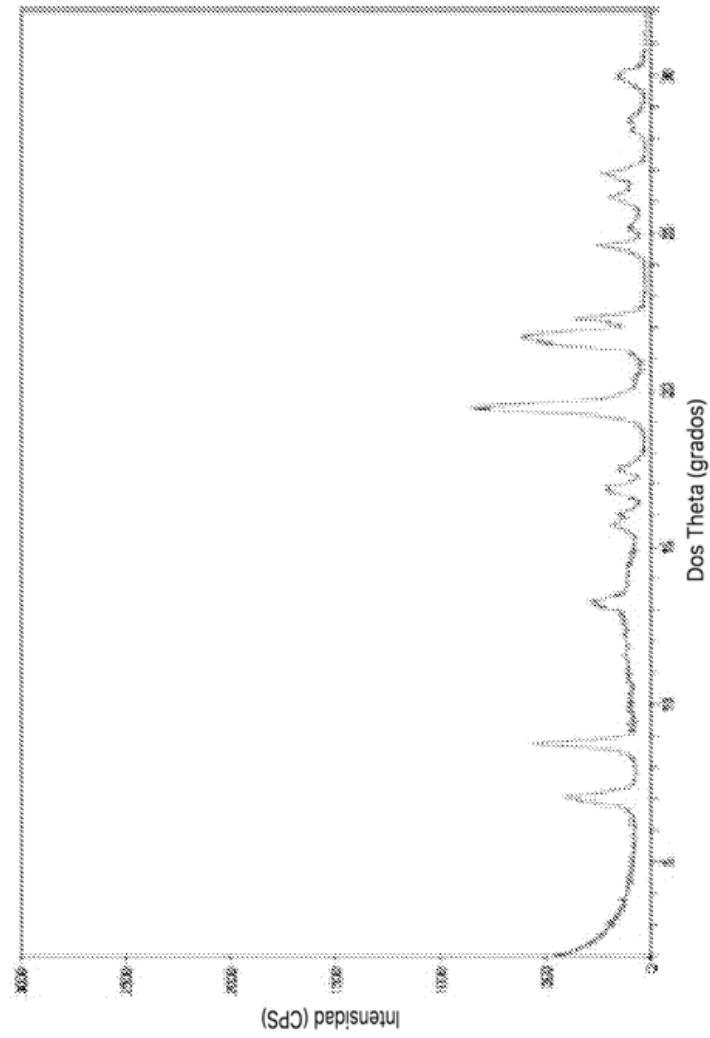


FIG. 1

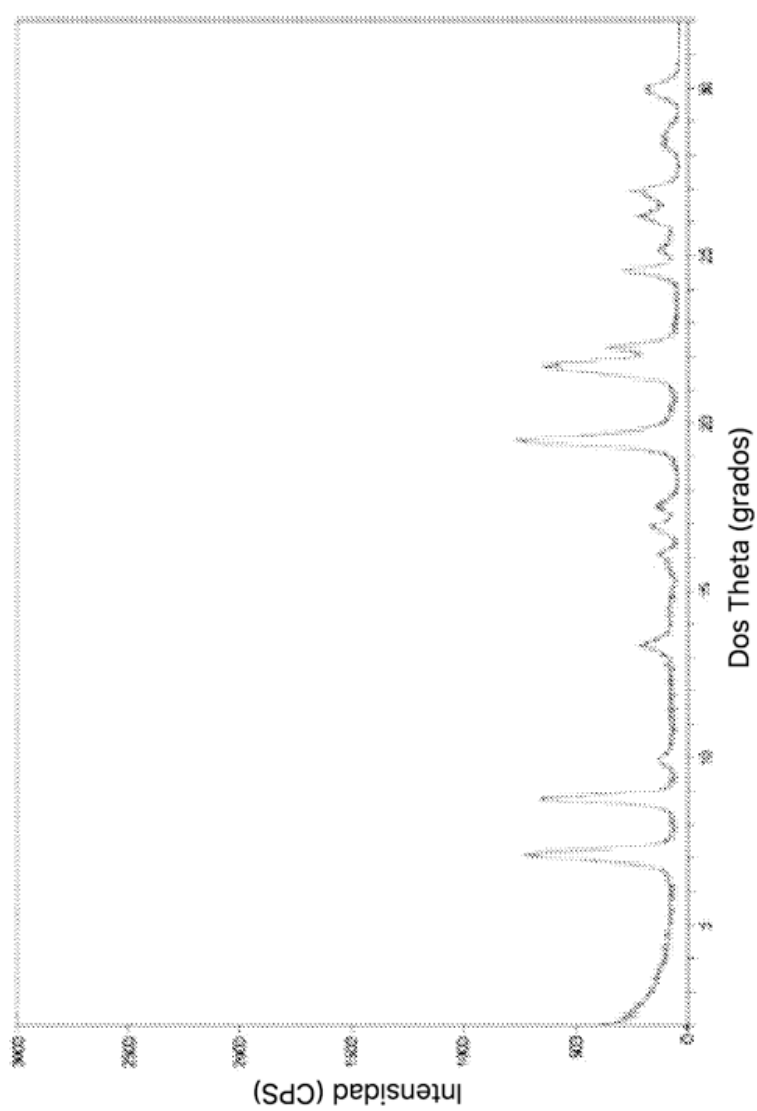


FIG. 2

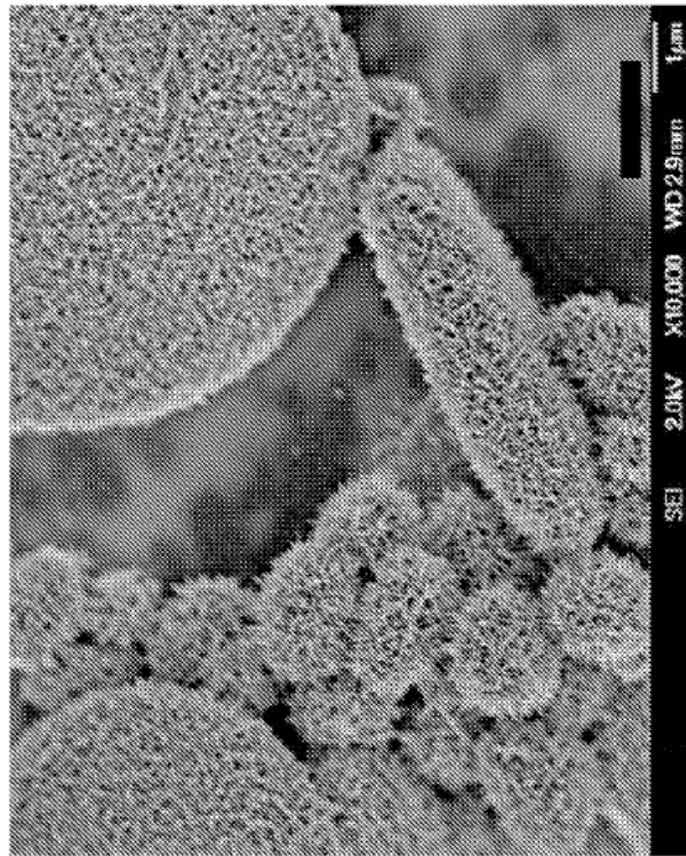


FIG. 3