

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 097**

51 Int. Cl.:

C01B 39/48

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2014** **PCT/US2014/055990**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015** **WO15042094**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2014** **E 14777454 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017** **EP 3046876**

54 Título: **Método para la preparación de tamices moleculares de tipo CHA utilizando aluminosilicato coloidal y nuevos agentes directores de la estructura**

30 Prioridad:

18.09.2013 US 201314030572

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

31.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ELOMARI, SALEH ALI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 640 097 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de tamices moleculares de tipo CHA utilizando aluminosilicato coloidal y nuevos agentes directores de la estructura.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar tamices moleculares de tipo CHA usando una composición de aluminosilicato coloidal y un agente director de la estructura catiónica seleccionado del grupo que consiste en N-ciclohexil-N-metilpirrolidinio, N-metil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio, N-etil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio, y mezclas de los mismos.

Antecedentes de la invención

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

- 15 Los tamices moleculares identificados por la Asociación Internacional de las Zeolitas (IZA) que tienen el código de estructura CHA son conocidos. Por ejemplo, el tamiz molecular conocido como SSZ-13 es un material cristalino conocido de CHA. Se describe en la patente de Estados Unidos N° 4.544.538, concedida el 1 de octubre de 1985 a Zones. En dicha patente, el tamiz molecular SSZ-13 se prepara en presencia de un catión de N-alquil-3-quinuclidinol, un catión de N,N,N-trialquil-1-adamantamonio y/o un catón N,N,N-trialquil-2-exoaminonorbornano como agente director de la estructura (SDA).

- 20 La publicación estadounidense N° 2007-0286798 de Cao et al., Publicada el 13 de diciembre de 2007, describe la preparación de tamices moleculares de tipo CHA usando diversos SDA, incluyendo un catión de N,N,N-trimetil-2-adamantamonio.

- 25 Sin embargo, los SDA conocidos útiles para fabricar materiales CHA son complejos y típicamente no están disponibles en cantidades necesarias para producir materiales CHA a escala comercial. Además, existe la necesidad continua de reducir la concentración de SDA de CHA conocidas en la mezcla de reacción a un mínimo absoluto, o reemplazarlos completamente por SDA que sean más económicos, menos complejos y/o reducir el tiempo necesario para formar el producto.

Se ha encontrado ahora que los tamices moleculares de tipo CHA pueden prepararse usando un aluminosilicato coloidal en presencia de al menos uno de los nuevos agentes directores de estructura descritos aquí más adelante.

Sumario de la invención

- 30 De acuerdo con la presente invención se proporciona un método para preparar tamices moleculares de tipo CHA poniendo en contacto bajo condiciones de cristalización (1) una composición de aluminosilicato coloidal; (2) al menos uno de los nuevos agentes de dirección de la estructura representados por las estructuras (1) a (3) siguientes; (3) al menos una fuente de un elemento seleccionado de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica; y (4) iones hidróxido.

- 35 La presente invención también incluye un procedimiento para preparar un tamiz molecular de tipo CHA mediante:

(a) la preparación de una mezcla de reacción que contiene: (1) una composición de aluminosilicato coloidal; (2) al menos uno de los nuevos agentes de dirección de la estructura representados por las estructuras (1) a (3) siguientes; (3) al menos una fuente de un elemento seleccionado de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica; (4) iones hidróxido; y (5) agua; y

- 40 (b) sometimiento de la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular de tipo CHA.

Cuando el tamiz molecular formado es un material intermedio, el proceso de la presente invención incluye un procesamiento adicional posterior a la cristalización para conseguir el tamiz molecular objetivo (por ejemplo, mediante sustitución de red de heteroátomos posterior a la síntesis o lixiviación con ácido).

- 45 La presente invención también proporciona un tamiz molecular de tipo CHA que tiene una composición, tal como la sintetizada y en estado anhidro, en términos de relaciones molares, de la siguiente forma:

	El más amplio	Secundario
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10-300	20-100
Q/ SiO_2	0,05-0,4	0,1-0,3
M/ SiO_2	0,01-0,3	0,02-0,1

en donde:

(1) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica; y

(2) Q es al menos uno de los nuevos agentes de dirección de la estructura representados por las estructuras (1) a (3) siguientes.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un patrón de difracción de rayos X de polvo (XRD) del tamiz molecular CHA de aluminosilicato fabricado de acuerdo con el Ejemplo 6 de la presente invención.

5 La Figura 2 muestra un patrón de XRD de polvo del tamiz molecular CHA de aluminosilicato calcinado preparado de acuerdo con el Ejemplo 6 de la presente invención.

La Figura 3 muestra un patrón XRD de polvo del tamiz molecular CHA de aluminosilicato como el fabricado preparado de acuerdo con el Ejemplo 8 de la presente invención.

10 La Figura 4 muestra un patrón XRD de polvo del tamiz molecular CHA de aluminosilicato calcinado preparado de acuerdo con el Ejemplo 8 de la presente invención.

La Figura 5 muestra un patrón XRD de polvo del tamiz molecular CHA de aluminosilicato como el fabricado preparado de acuerdo con el Ejemplo 10 de la presente invención.

La Figura 6 muestra un patrón XRD de polvo del tamiz molecular CHA de aluminosilicato calcinado preparado de acuerdo con el Ejemplo 10 de la presente invención.

15 Descripción detallada de la invención

Introducción

El término "tabla periódica" se refiere a la versión de la tabla periódica de los elementos de la IUPAC de fecha 22 de junio de 2007, y el esquema de numeración para los grupos de la tabla periódica es como se describe en Chemical and Engineering News, 63 (5), 27 (1985).

20 El término "tamiz molecular" incluye (a) los tamices moleculares intermedio y (b) final u objetivo y zeolitas producidas por (1) síntesis directa o (2) tratamiento posterior a la cristalización (síntesis secundaria). Las técnicas de síntesis secundaria permiten la síntesis de un material objetivo a partir de un material intermedio mediante sustitución de la red de heteroátomos u otras técnicas. Por ejemplo, se puede sintetizar un aluminosilicato a partir de un borosilicato intermedio mediante sustitución de la red de heteroátomos posterior a la cristalización de Al por B. Tales técnicas son conocidas, por ejemplo, como se describe en la patente de Estados Unidos N° 6.790.433 de C.Y. Chen y Stacey Zones, concedida el 14 de septiembre de 2004.

25 El término "tamiz molecular de tipo CHA" incluye todos los tamices moleculares y sus isotipos que han sido asignados al código de estructura CHA por la Asociación Internacional de las Zeolitas, como se describe en el Atlas of Zeolite Framework Types, eds. Ch. Baerlocher, L.B. McCusker y D.H. Olson, Elsevier, 6ª edición revisada, 2007.

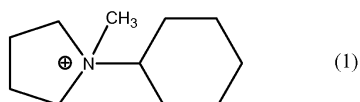
30 El Atlas of Zeolite Framework Types clasifica dos materiales de nombre diferente, entre otros, por tener esta misma topología: SSZ-13 y SSZ-62.

Una persona experta en la técnica comprenderá que los materiales de tamiz molecular de tipo CHA fabricados de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente memoria pueden contener impurezas, tales como materiales

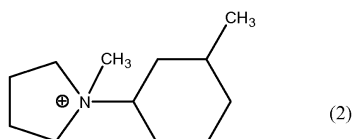
amorfos; celdas unitarias que tienen topologías de estructura no de tipo CHA (por ejemplo, MFI, MTW); y/u otras impurezas (por ejemplo, metales pesados y/o hidrocarburos orgánicos).

5 A menos que se especifique lo contrario, se pretende que la mención de un género de elementos, materiales u otros componentes, a partir de los cuales se pueda seleccionar un componente individual o una mezcla de componentes, incluya todas las posibles combinaciones subgenéricas de los componentes enumerados y sus mezclas. Además, se pretende que "incluye" y sus variantes sean no limitativas, de tal manera que la mención de los elementos en una lista no excluya otros elementos similares que también pueden ser útiles en los materiales, composiciones y métodos de esta invención.

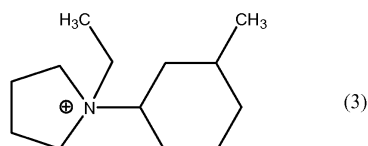
10 La presente invención se refiere a un método para fabricar tamices moleculares de tipo CHA usando un aluminosilicato coloidal y un agente catiónico director de estructura (SDA) que contiene nitrógeno cíclico seleccionado del grupo constituido por cationes representados por las estructuras (1) a (3), y sus mezclas:



Catión N-ciclohexil-N-metilpirrolidinio



Catión N-metil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio



Catión N-etil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio

15 Mezcla de reacción

En general, el tamiz molecular de tipo CHA se prepara mediante:

20 (a) preparación de una mezcla de reacción que contiene: (1) una composición de aluminosilicato coloidal; (2) al menos uno de los nuevos agentes de dirección de la estructura representados por las estructuras (1) a (3) de la presente invención; (3) al menos una fuente de un elemento seleccionado de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica; (4) iones hidróxido; y (5) agua; y

(b) sometimiento de la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular de tipo CHA.

25 Cuando el tamiz molecular formado es un material intermedio, el proceso de la presente invención 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 con ácido.

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

Tabla 1

Reactivos	Amplitud	Subrealización
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	100-300	20-100
M/SiO_2	0,01-0,3	0,02-0,1

Reactivos	Amplitud	Subrealización
Q/SiO ₂	0,05-0,4	0,1-0,3
OH/SiO ₂	0,1-0,8	0,2-0,4
H ₂ O/SiO ₂	5-50	15-30

en el que las variables de composición M y Q son como se describieron anteriormente en la presente memoria.

Las composiciones de aluminosilicato coloidal útiles en el procedimiento descrito en este documento, y para fabricar tamices moleculares en general, son bien conocidas en la técnica y comercialmente disponibles a través de proveedores tales como Nalco.

Tal como se ha descrito anteriormente, para cada realización descrita en este documento, la mezcla de reacción puede formarse utilizando al menos una fuente de un elemento seleccionado de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica (denominado en este documento M). En una subrealización, la mezcla de reacción se forma usando una fuente de un elemento del grupo 1 de la tabla periódica. En otra subrealización, la mezcla de reacción se forma utilizando una fuente de sodio (Na). Es adecuado cualquier compuesto que contenga M que no sea perjudicial para el proceso de cristalización. Las fuentes de dichos grupos 1 y 2 incluyen óxidos, hidróxidos, nitratos, sulfatos, haluros, oxalatos, citratos y acetatos de los mismos.

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

La mezcla de reacción puede prepararse de forma discontinua o continua. El tamaño del cristal, la morfología y el tiempo de cristalización del tamiz molecular descrito en esta memoria pueden variar con la naturaleza de la mezcla de reacción y las condiciones de cristalización.

Tratamiento de cristalización y posterior a la síntesis

En la práctica, el tamiz molecular se prepara mediante:

(a) preparación de una mezcla de reacción tal como se ha descrito anteriormente en esta memoria; y

(b) el mantenimiento de la mezcla de reacción en condiciones de cristalización suficientes para formar el tamiz molecular. (Véase, Harry Robson, *Versified Syntheses of Zeolitic Materials*, 2a edición revisada, Elsevier, Amsterdam (2001)).

La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura elevada hasta que se forma el 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 130°C y 200°C, durante un período de uno a seis días.

La mezcla de reacción puede someterse a mezcla o agitación 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).

Durante la etapa de cristalización hidrotérmica, los cristales de tamiz molecular pueden dejarse nuclear 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 de siembra 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 puede usarse tal como se sintetiza, pero típicamente se lo tratará 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 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 también puede eliminarse mediante técnicas de fotólisis (por ejemplo, exponiendo el producto de tamiz molecular que contiene SDA a la luz o 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 estadounidense No. 6.960.327 de Navrotsky y Parikh, concedida el 1 de noviembre de 2005.
- 10 El tamiz molecular puede calcinarse posteriormente en vapor, aire o gas inerte a temperaturas que varían de aproximadamente 200°C a aproximadamente 800°C durante períodos de tiempo que van desde 1 a 48 horas, o más. Normalmente, es deseable eliminar el catión fuera de la estructura (por ejemplo, H⁺) mediante intercambio iónico u otro método conocido y sustituirlo por hidrógeno, amonio o cualquier ión metálico deseado.
- 15 Cuando el tamiz molecular formado es un material intermedio, el tamiz molecular objetivo se puede lograr usando técnicas posteriores a la síntesis tales como técnicas de sustitución de la red de heteroátomos. El tamiz molecular objetivo (por ejemplo, silicato de SSZ-13) también puede conseguirse eliminando los heteroátomos de la red por técnicas conocidas tales como la lixiviación con ácido.
- 20 El tamiz molecular fabricado a partir del procedimiento de la presente invención se puede conformar 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 malla de 400 (Tyler). En los casos en que se moldea el catalizador, tal como mediante extrusión con un aglutinante orgánico, el tamiz molecular puede extrudirse antes del secado, o, secado o parcialmente secado y luego extrudido.
- 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 describen en la patente de Estados Unidos N° 4.910.006, concedida el 20 de mayo de 1990 a Zones et al., y la patente de Estados Unidos N° 5.316.753, concedida el 31 de mayo de 1994 a Nakagawa.
- 30 Caracterización del tamiz molecular

Los tamices moleculares de CHA elaborados por el procedimiento de la presente invención 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 las variables de la composición M y Q son como se describen en la presente memoria más arriba:

Tabla 2

	El más amplio	Secundario
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10-300	20-100
Q/SiO ₂	0,05-0,4	0,1-0,3
M/SiO ₂	0,01-0,3	0,02-0,1

- 40 Los tamices moleculares de tipo CHA sintetizados por el procedimiento de la presente invención se caracterizan por su patrón de difracción de rayos X (XRD). Los patrones de difracción de rayos X representativos de tamices moleculares de tipo CHA pueden referenciarse en M. M. J. Treacy et al., Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 5ª edición revisada, 2007 de la International Zeolite Association. Variaciones menores en el patrón de difracción pueden resultar de las variaciones en las relaciones molares de las especies estructurales de la
- 45

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/Al 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.

Los patrones de difracción de rayos X de polvo presentados en este documento se recolectaron mediante técnicas estándar. La radiación fue 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 se puede calcular d , el espaciamiento entre los planos en Angstroms correspondiente a las líneas registradas.

Ejemplos

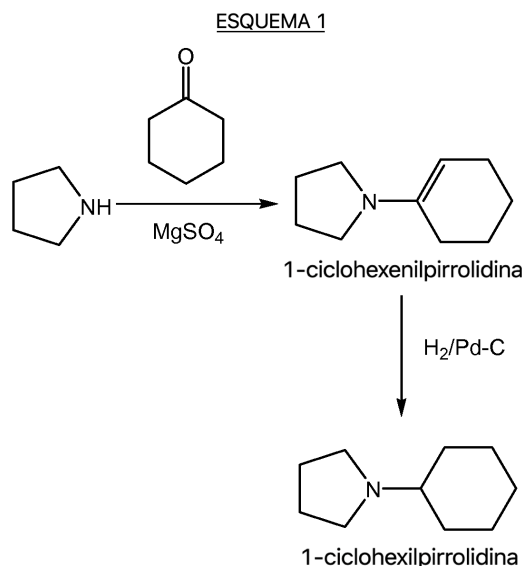
Los siguientes ejemplos demuestran, pero no limitan, la presente invención.

Ejemplo 1

Síntesis de ciclohexilpirrolidina

La ciclohexilpirrolidina se preparó como se describe en el procedimiento siguiente ilustrado en el esquema 1. En un matraz de reacción de 3 bocas equipado con un agitador mecánico y una manta calefactora, se mezclaron 2 equivalentes molares de pirrolidina con 1 equivalente molar de ciclohexanona en ciclohexano seco para obtener una solución 1 M con respecto a la ciclohexanona. A la mezcla, se le añadieron 2 equivalentes molares de MgSO_4 anhidro (como agente deshidratante). La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 94 horas. El progreso de la reacción se controló mediante análisis de RMN.

Después de calentar durante 96 horas, se completó la reacción y se enfrió la mezcla de reacción, se filtró y se concentró en un evaporador rotatorio para eliminar el exceso de pirrolidina y ciclohexanona. El aceite obtenido se disolvió en ciclohexano y se hidrogenó a una presión de hidrógeno de 60 psi en presencia de paladio al 10% sobre carbón activado (10% en moles con respecto a la ciclohexenilpirrolidina producida) en un equipo de hidrogenación Parr. La reacción se agitó suavemente durante la noche. Una vez completada la hidrogenación, la mezcla de reacción se filtró a través de un embudo de vidrio con fritas y se concentró el filtrado en un evaporador rotatorio para separar el disolvente (ciclohexano). La ciclohexenilpirrolidina deseada se obtuvo con un rendimiento del 91%.



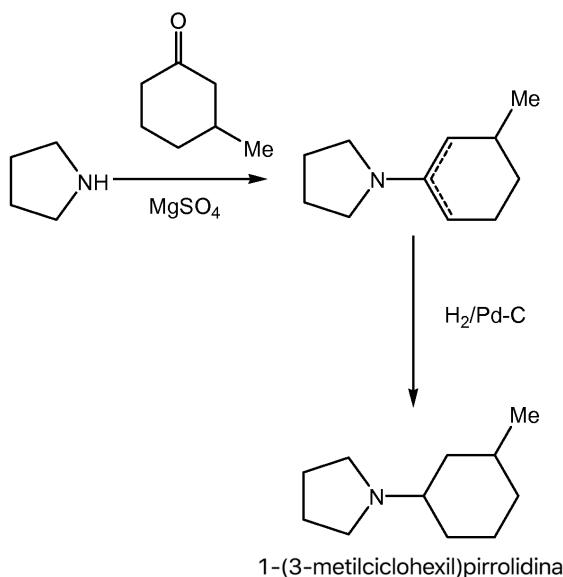
En algunos casos, cuando cierta ciclohexanona sin reaccionar está todavía en la mezcla de reacción, el producto después de la hidrogenación se purificó añadiendo solución de HCl 3 M a la mezcla (después de filtrar el catalizador de paladio/carbón) y se dejó agitar durante 15-20 minutos. La mezcla resultante se extrajo luego con éter dietílico para remover la ciclohexanona de la mezcla y dejar atrás la sal clorhidrato de ciclohexilpirrolidinio. Se separa la capa acuosa que contiene la sal clorhidrato de ciclohexilpirrolidinio y luego se neutraliza con solución de NaOH hasta un pH de 9-10. La ciclohexilpirrolidina libre se extrae con acetato de etilo, se seca sobre MgSO_4 y se concentra en un evaporador rotatorio a presión reducida para producir el producto deseado libre de cualquier impureza.

Ejemplo 2

Síntesis de N-(3-metilciclohexil)pirrolidina

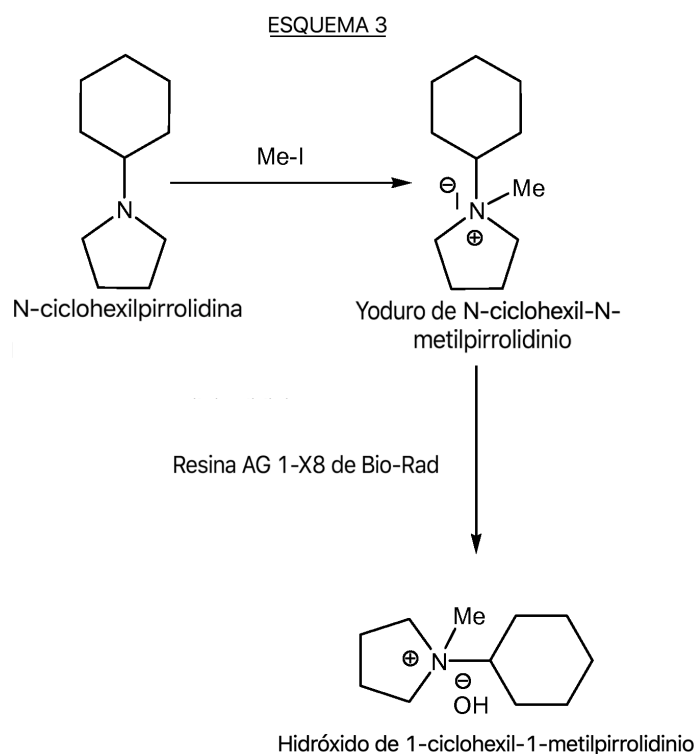
Como se ilustra en el Esquema 2 siguiente, se sintetizó N-(3-metilciclohexil)pirrolidina usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 anterior usando 3-metilciclohexanona en lugar de ciclohexanona. La reacción de condensación produce una mezcla isomérica de N-(3-metilciclohex-1-enil)pirrolidina y N-(5-metilciclohex-1-enil)pirrolidina que, por hidrogenación, proporciona la N-(3-metilciclohexil)pirrolidina deseada con 88 % de rendimiento.

ESQUEMA 2

**Ejemplo 3**

Síntesis de hidróxido de N-metil-N-ciclohexilpirrolidinio

Haciendo referencia al Esquema 3 a continuación, se disolvió N-ciclohexilpirrolidina preparada en el Ejemplo 1 (1 equivalente molar) en metanol a una concentración de 0,5 M en un matraz de reacción de tres bocas equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo. A la solución metanólica de ciclohexilpirrolidina, se le añadieron 2 equivalentes molares de yoduro de metilo y se mantuvo la agitación de la mezcla resultante durante la noche. La mezcla se calentó a reflujo y se mantuvo con agitación a reflujo durante 4 horas. La reacción se enfrió y se mantuvo la agitación durante la noche. Se completó la reacción. La mezcla de reacción se concentró en un evaporador rotatorio. Los sólidos de color marrón resultantes se disolvieron en alcohol isopropílico y después se precipitaron de la solución añadiendo éter dietílico. El precipitado se separó por filtración y se secó en un evaporador rotatorio a presión reducida y en baño de agua caliente a 80°C para producir el yoduro de N-metil-N-ciclohexilpirrolidinio deseado con un rendimiento del 86%. El yoduro de N-metil-N-ciclohexilpirrolidinio se convirtió en el hidróxido por intercambio iónico del ión yoduro con ión hidróxido. En una botella plástica de polietileno, se disolvió la sal de yoduro de N-metil-N-ciclohexilpirrolidinio en agua desionizada (1 mmol de sal /10 ml de H₂O). A continuación, se añadió resina Bio-Rad AG 1-X8 (1,1 g de resina/mmol de sal) y se agitó suavemente durante la noche la mezcla tipo suspensión. La solución de intercambio se filtró y se tituló una pequeña alícuota con HCl 0,1 N para obtener un rendimiento del 92% del hidróxido de N-metil-N-ciclohexilpirrolidinio.

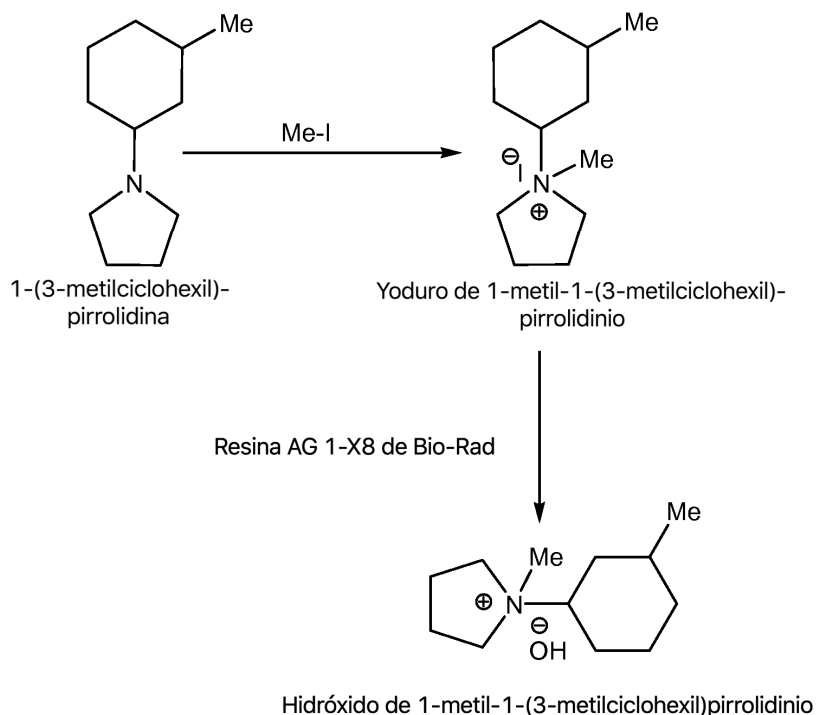


Ejemplo 4

Síntesis de hidróxido de N-metil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio

- 5 Haciendo referencia al Esquema 4 a continuación, la N-(3-metilciclohexil)pirrolidina preparada en el Ejemplo 2 anterior se cuaternizó con yoduro de metilo de manera similar al procedimiento descrito en el Ejemplo 3. La cuaternización proporcionó el N-metil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio deseado con un rendimiento del 94%. La sal de yoduro resultante se intercambió con resina de intercambio iónico AG 1-X8 de Bio-Rad como se describe en el Ejemplo 3 para producir hidróxido de N-metil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio con un 98% de rendimiento (análisis por titulación).

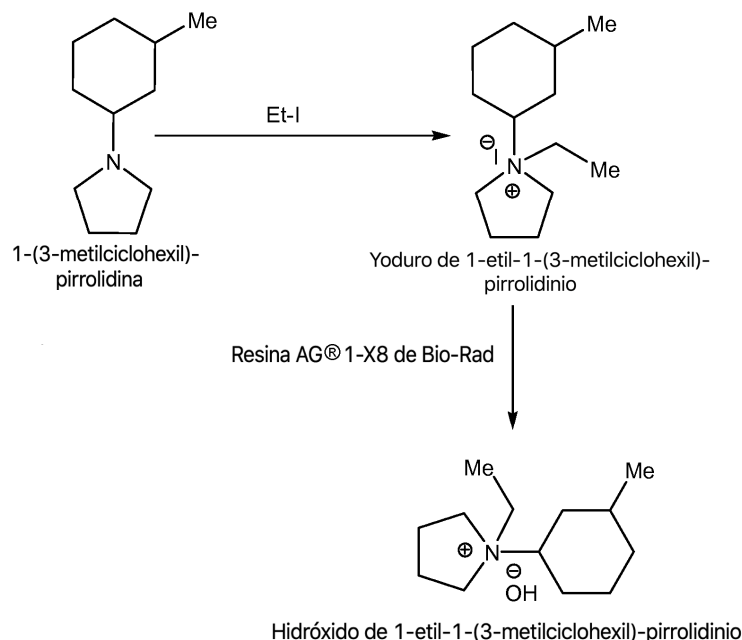
ESQUEMA 4

**Ejemplo 5**

Síntesis de hidróxido de N-etil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio

Como se muestra en el Esquema 5, la N-(3-metilciclohexil)pirrolidina preparada en el Ejemplo 2 anterior se cuaternizó con yoduro de etilo de una manera similar al procedimiento descrito en el Ejemplo 5 con la excepción de que se usó yoduro de etilo en lugar de yoduro de metilo. La cuaternización proporcionó el yoduro de N-etil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio deseado con un rendimiento del 85%. La sal de yoduro de N-etil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio resultante se intercambió con resina de intercambio iónico AG 1-X8 de Bio-Rad como se describe en el Ejemplo 3 para producir hidróxido de N-etil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio con un rendimiento del 88% (por titulación).

ESQUEMA 5

**Ejemplo 6**

Síntesis de Al-SSZ-13 (Al-CHA) utilizando catión de N-Ciclohexil-N-metilpirrolidinio

En un revestimiento de teflón de 23 CC, se añadieron 3,6 g de solución de hidróxido de N-ciclohexil-N-metilpirrolidinio 0,63 M (2 mmol de SDA), 3 g de solución de KOH 1 N y 5,3 g de aluminosilicato coloidal Nalco (que contenía ~ 19% en peso de sólidos y una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de ~ 35) y se agitó con una espátula de teflón S hasta que se obtuvo un gel homogéneo. El gel resultante se tapó y se selló en un autoclave que se fijó a un soporte giratorio (~ 43 rpm) en un horno y se calentó a 170°C. El progreso de la cristalización fue seguido por análisis de microscopía electrónica de barrido y controlando el pH del gel de reacción. La reacción se completó después de calentar durante 7 días para producir una solución clara y un precipitado de polvo fino con un pH de 12,1. La solución de reacción se filtró usando un embudo de vidrio con frit. Los sólidos obtenidos se lavaron a fondo con agua desionizada (1 litro) y se secaron al aire durante la noche. A continuación, los sólidos se secaron adicionalmente en un horno a 125°C durante 1 h. La reacción produjo 0,92 g de SSZ-13 puro (CHA) como se indicó mediante análisis de SEM y XRD de polvo y con tamaño de cristal de 0,5 micras. El patrón de XRD resultante para el producto tal como se elaboró se muestra en la Figura 1.

La muestra tal como se elaboró se calcinó al aire en un horno mufla desde temperatura ambiente hasta 120°C a una velocidad de 1°C/minuto y se mantuvo a 120°C durante 2 horas. La temperatura se elevó después hasta 540°C a una velocidad de 1°C/minuto. La muestra se mantuvo a 540°C durante 5 h. La temperatura se aumentó a la misma velocidad (1°C/min) hasta 595°C y se mantuvo allí durante 5 horas. Tras la calcinación, hubo una pérdida de peso del 20%. El patrón de XRD resultante para el producto calcinado se muestra en la Figura 2.

Ejemplo 7

Se repitió el Ejemplo 6 anterior pero esta vez se sembró la reacción con 0,06 g de Al-SSZ-13 (Al-CHA). La reacción se completó en 5 días para producir 0,96 g de SSZ-13.

Ejemplo 8

Síntesis de Al-SSZ-13 (Al-CHA) usando catión de N-metil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio

El Ejemplo 6 se repitió exactamente, pero sustituyendo el SDA por 3,3 g de solución de hidróxido de N-metil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio, 0,69 M. La reacción se completó en 6 días para producir 0,84 g de Al-SSZ-13 cristalino puro en el intervalo de 0,5-3 micras.

El producto Al-SSZ-13 se analizó mediante espectroscopia XRD de polvo.

El patrón de XRD resultante para el producto se muestra en la Figura 3.

- 5 El producto así obtenido se calcinó al aire en un horno mufla desde temperatura ambiente hasta 120°C a una velocidad de 1°C/minuto y se mantuvo a 120°C durante 2 horas. La temperatura se elevó después a 540°C a una velocidad de 1°C/minuto. La muestra se mantuvo a 540°C durante 5 h. La temperatura se aumentó a la misma velocidad (1°C/min) hasta 595°C y se mantuvo allí durante 5 horas. Tras la calcinación, hubo una pérdida de peso del orden del 19%. El patrón de XRD resultante para el producto calcinado se muestra en la Figura 4.

Ejemplo 9

El Ejemplo 8 se repitió con siembra de 0,05 g de Al-SSZ-13. La reacción se completó en 4 días para producir 1 g de CHA puro (Al-SSZ-13).

Ejemplo 10

- 10 Síntesis de Al-SSZ-13 (Al-CHA) usando catón de N-etil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio

Se repitió el Ejemplo 6 anterior utilizando 3,5 g de una solución 0,68 M de hidróxido de N-etil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio como agente de dirección de la estructura. La reacción se completó después de calentar durante 14 días para producir 0,89 g de Al-CHA puro (Al-SSZ-13) con un tamaño de cristal de 0,5-1 micrómetros.

El producto Al-SSZ-13 se analizó mediante espectroscopia de XRD de polvo.

- 15 El patrón de XRD resultante para el producto así elaborado se muestra en la Figura 5.

- 20 El producto así obtenido se calcinó al aire en un horno mufla desde temperatura ambiente hasta 120°C a una velocidad de 1°C/minuto y se mantuvo a 120 ° C durante 2 horas. La temperatura se elevó después a 540°C a una velocidad de 1°C/minuto. La muestra se mantuvo a 540°C durante 5 h. La temperatura se aumentó a la misma velocidad (1°C/min) hasta 595°C y se mantuvo allí durante 5 horas. Tras la calcinación, hubo una pérdida de peso del orden del 21%. El patrón de XRD resultante para el producto calcinado se muestra en la Figura 6.

Ejemplo 11

Se repitió el Ejemplo 10 y se sembró con 0,07 g de Al-SSZ-13. La cristalización se completó en 8 días para producir 0,98 g de SSZ-13 puro.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un tamiz molecular de tipo CHA, que comprende:

5 (a) la preparación de una mezcla de reacción que contiene (1) un aluminosilicato coloidal; (2) un agente director de la estructura catiónica seleccionado del grupo que consiste en N-ciclohexil-N-metilpirrolidinio, N-metil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio, N-etil-N-(3-metilciclohexil)pirrolidinio, y mezclas de los mismos; (3) al menos una fuente de un elemento seleccionado de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica; (4) iones hidróxido; y (5) agua; y

(b) sometimiento de la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular de tipo CHA.

10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10-300
M/SiO ₂	0,01-0,3
Q/SiO ₂	0,05-0,4
OH/SiO ₂	0,1-0,8
H ₂ O/SiO ₂	5-50

en la que: (1) M es al menos un elemento seleccionado de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica; y

(2) Q es el agente director de la estructura catiónica.

3. El método de la reivindicación 2, en el que el tamiz molecular se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20-100
M/SiO ₂	0,02-0,1
Q/SiO ₂	0,1-0,3
OH/SiO ₂	0,2-0,4
H ₂ O/SiO ₂	15-30

en la que: (1) M es al menos un elemento seleccionado de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica; y

(2) Q es el agente director de la estructura catiónica.

15 4. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción comprende además cristales de siembra de CHA.

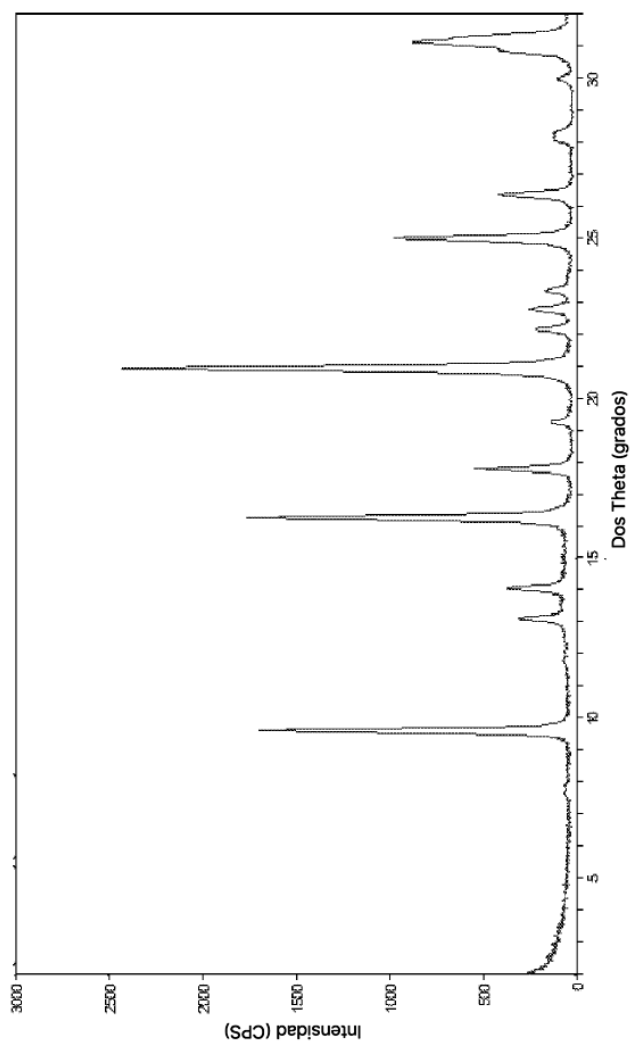


FIG. 1

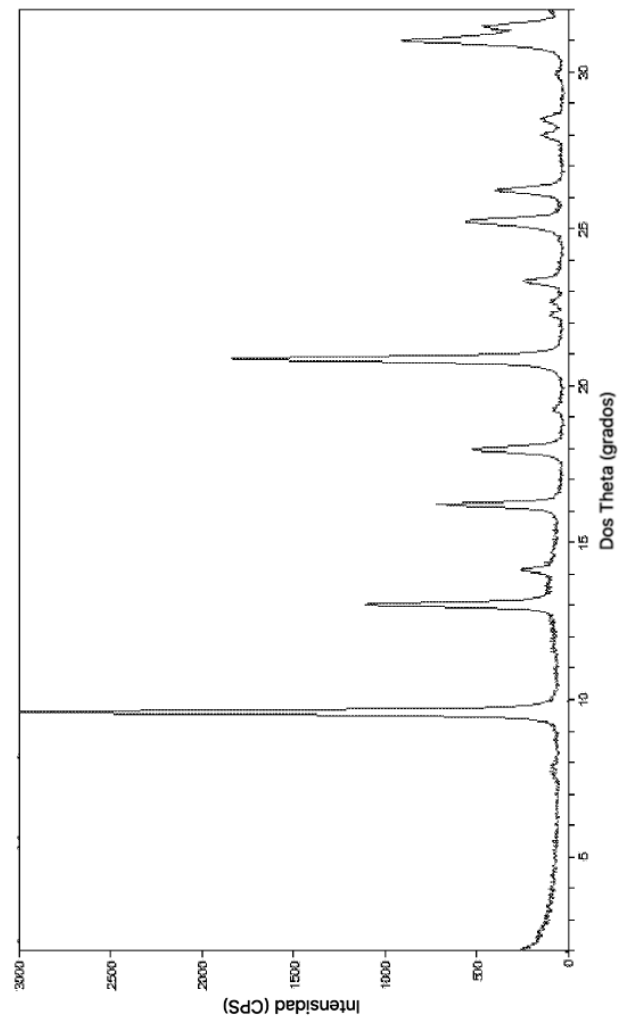


FIG. 2

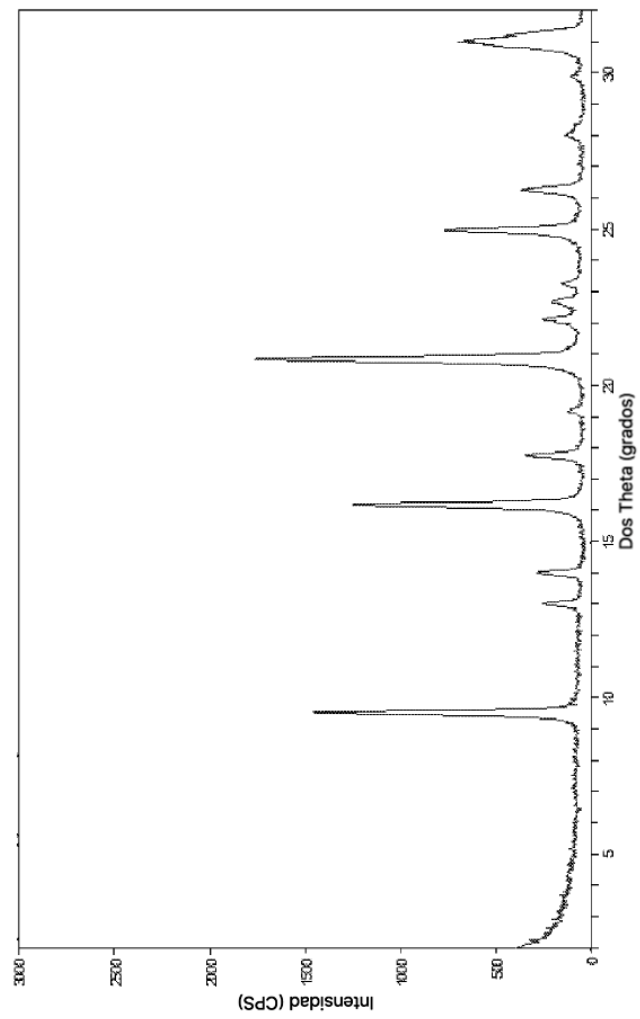
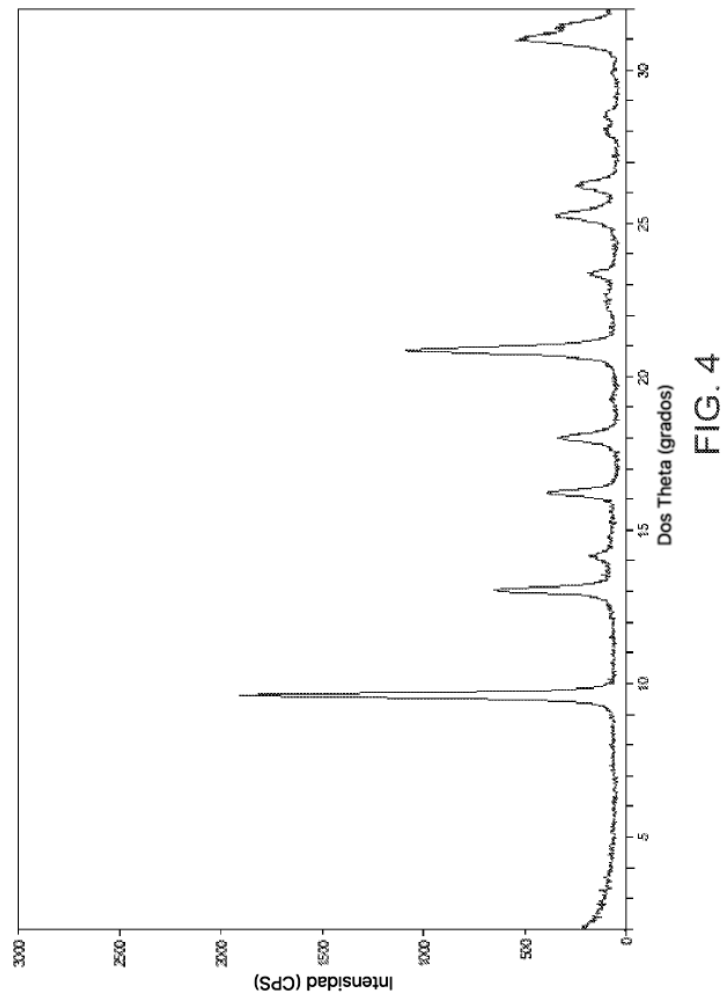


FIG. 3



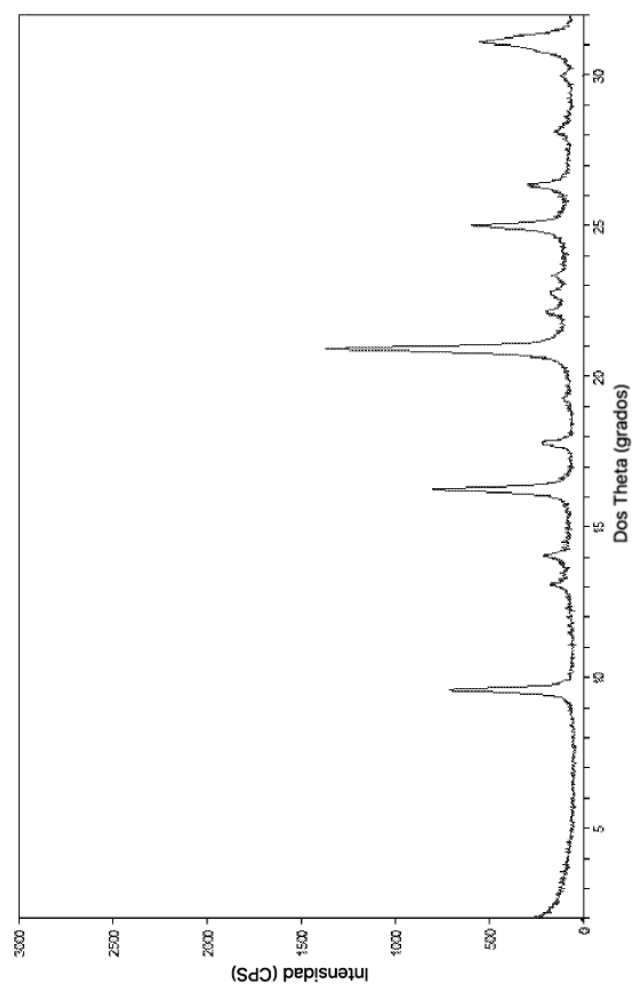


FIG. 5

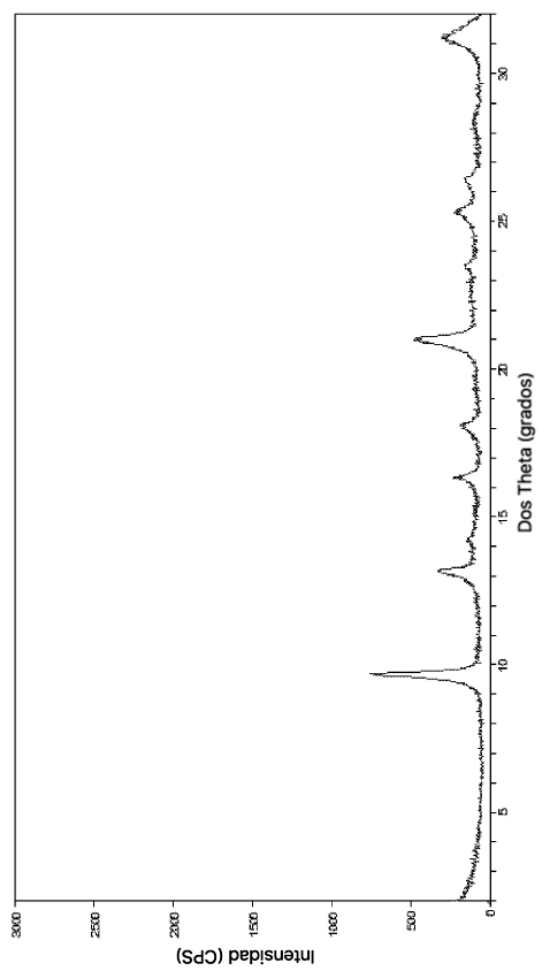


FIG. 6