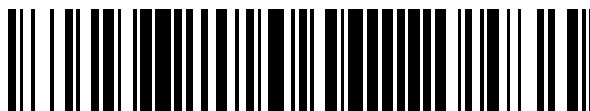


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 497**

51 Int. Cl.:

B01J 29/70 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2007 PCT/US2007/079368**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2008 WO08039742**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2007 E 07843104 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2081677**

54 Título: **Preparación de tamices moleculares utilizando un agente director de estructura y un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquil bencilo**

30 Prioridad:

25.09.2006 US 826882 P

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

09.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ZONES, STACEY, I.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 685 497 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

Preparación de tamices moleculares utilizando un agente director de estructura y un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquil bencilo.

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional No. 60/826.882, presentada el 25 de septiembre de 2006.

Antecedentes

Los tamices moleculares cristalinos normalmente se preparan a partir de mezclas de reacción acuosas que contienen fuentes de óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, fuentes de óxido de silicio y, opcionalmente, fuentes de, por ejemplo, óxido de boro y/u óxido de aluminio.

Se han preparado tamices moleculares a partir de mezclas de reacción que contienen un agente director de estructura orgánica ("SDA"), usualmente un catión orgánico que contiene nitrógeno. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos No. 4.963.337, expedida el 16 de octubre de 1990 a Zones, divulga que el tamiz molecular designado SSZ-33 puede prepararse usando un catión de amonio cuaternario de triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano. La patente de Estados Unidos No. 4.544.538, expedida el 1 de octubre de 1985 a Zones, divulga un tamiz molecular designado como SSZ-13 que se prepara usando un SDA derivado de 1-adamantamina, 3-quinuclidinol o 2-exo-aminonorbornano. La patente de los Estados Unidos No. 5.316.753, expedida el 31 de mayo de 1994 a Nakagawa, divulga un tamiz molecular designado como SSZ-35 fabricado usando un SDA que comprende compuestos de anillo aza-policíclicos. La patente de los Estados Unidos No. 5.653.956, expedida el 5 de agosto de 1997 a Zones, divulga un tamiz molecular designado SSZ-42 fabricado usando un SDA que comprende un catión de N-bencil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano o un catión de N-bencilo-1-azabicyclo[2.2.2]octano.

Se han sintetizado una serie de tamices moleculares de zeolita a pequeña escala que pueden usarse para elaborar catalizadores potencialmente únicos que tienen propiedades catalizadoras potencialmente atractivas. Un obstáculo para el posterior desarrollo de estos materiales es el alto costo de obtener cantidades a gran escala del tamiz molecular. Los costes son particularmente altos y prohibitivos cuando se necesitan cantidades relativamente grandes de agentes directores de estructura exótica (también conocidos como moldes) para obtener tamices moleculares de pureza satisfactoria. Por lo tanto, es altamente deseable y, de hecho, crítico desarrollar métodos para hacer que los volúmenes comerciales de los tamices moleculares se reduzcan significativamente por costo por libra. Esto se puede hacer reduciendo en gran medida el costo/cantidad del agente director de estructura utilizado en la síntesis. La presente invención proporciona un procedimiento para permitir la síntesis de tamices moleculares a un costo muy reducido mediante la sustitución de algunos de los agentes directores de estructura por compuestos menos costosos.

La patente de Estados Unidos No. 5.785.947, expedida el 28 de julio de 1998 a Zones et al., divulga un método para preparar zeolitas cristalinas usando una pequeña cantidad de un compuesto molde orgánico y una cantidad mayor de un componente de amina que contiene al menos una amina que tiene de uno a ocho átomos de carbono, hidróxido de amonio o mezclas de los mismos. Se divulga que el componente de amina es preferiblemente una amina alifática o cicloalifática que contiene no más de ocho átomos de carbono. Los ejemplos divulgados del componente de amina son isopropilamina, isobutilamina, n-butilamina, piperidina, 4-metilpiperidina, ciclohexilamina, 1,1,3,3-tetrametil-butilamina y ciclopentilamina.

La patente de los Estados Unidos No. 5.707.600, expedida el 13 de enero de 1998 a Nakagawa et al., divulga un proceso para preparar zeolitas de tamaño de poro medio usando aminas neutras pequeñas capaces de formar la zeolita, conteniendo la amina (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 donde el proceso se realiza en ausencia de un compuesto de amonio cuaternario. Los ejemplos divulgados de la amina neutra pequeña son isobutilamina, diisobutilamina, trimetilamina, ciclopentilamina, diisopropilamina, sec-butilamina, 2,5-dimetilpiperidina y 2,6-dimetilpiperidina.

La patente de los Estados Unidos No. 5.707.601, expedida el 13 de enero de 1998 a Nakagawa, divulga un proceso para preparar zeolitas que tienen la estructura cristalina MTT usando aminas neutras pequeñas capaces de formar la zeolita, conteniendo la amina (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, donde el proceso se lleva a cabo en ausencia de un compuesto de amonio cuaternario. Los ejemplos divulgados de la amina neutra pequeña son isobutilamina, diisobutilamina, diisopropilamina y trimetilamina.

La Patente de Estados Unidos No. 7.022.308, expedida el 4 de abril de 2006 a Yuen et al., divulga un método para preparar tamiz molecular SSZ-33 que tiene una relación molar mayor que aproximadamente 15:1 de (1) óxido de silicio, óxido de germanio y mezclas de los mismos con respecto a (2) óxido de boro o una mezcla de óxido de boro

con óxido de aluminio, óxido de galio, óxido de titanio u óxido de hierro y mezclas de los mismos, comprendiendo dicho método:

5 A. formar una mezcla de reacción acuosa que comprende (1) una fuente de óxido de silicio, óxido de germanio y mezclas de los mismos; (2) una fuente de óxido de boro o una mezcla de óxido de boro con óxido de aluminio, óxido de galio, óxido de titanio u óxido de hierro y mezclas de los mismos; (3) una fuente de metal alcalino o metal alcalinotérreo; (4) un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquil-8-amonio-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, y (5) un compuesto de N,N-dialquil-8-amino-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano; y

10 B. mantener dicha mezcla acuosa en condiciones de cristalización suficientes hasta que se formen cristales.

La patente de Estados Unidos No. US 5.028.406 divulga un tamiz molecular de silicato de galio cristalino que tiene la estructura de mordenita y la siguiente composición expresada en términos de relaciones molares de óxido en estado anhidro: Ga₂O₃:xSiO₂:yM₂O:tQ₂O donde M es un metal alcalino, preferiblemente sodio, Q es un catión de amonio cuaternario, preferiblemente un catión benciltrietilamonio o benciltrimetilamonio, x es igual a 5,0 a 30, y es igual a 0,1 a 0,99, preferiblemente 0,40 a 0,90, t es igual a 0,01 a 0,9, preferiblemente 0,1 a 0,6 y la suma de y y t es igual a 1,0

Sumario de la invención

20 Se proporciona un método para preparar un tamiz molecular cristalino, como se define en la reivindicación 1 adjunta.

El óxido (1) es óxido de silicio, óxido de germanio o mezclas de los mismos, y el óxido (2) es un óxido seleccionado entre óxido de aluminio, óxido de galio, óxido de hierro, óxido de boro, óxido de titanio y mezclas de los mismos.

25 La mezcla de reacción tiene una composición en términos de proporciones molares que cae dentro de los intervalos mostrados en la Tabla A a continuación (encabezado de columna "Invención") y los intervalos preferidos como se muestra (encabezado de columna "Realización").

| | Invención | Realización |
|--|--------------|---------------|
| YO ₂ /X _a O _b | 5 a infinito | 10 a infinito |
| OH/YO ₂ | 0,10-1,0 | 0,20-0,30 |
| Q/YO ₂ | 0,05-0,50 | 0,10-0,25 |
| M ⁿ⁺ /YO ₂ | 0,05-0,30 | 0,05-0,15 |
| H ₂ O/YO ₂ | 2-200 | 25-60 |
| Q/Q+M ⁿ⁺ | 0,30-0,90 | 0,40-0,60 |

30 en la que Y es silicio, germanio o una mezcla de los mismos, X es aluminio, boro, galio, titanio, hierro o mezclas de los mismos, a es 1 o 2, b es 2 cuando a es 1 (es decir, X es tetravalente), b es 3 cuando a es 2 (es decir, X es trivalente), M es un metal alcalino o metal alcalinotérreo, n es la valencia de M (es decir, 1 o 2), y Q es una mezcla de un SDA capaz de formar el tamiz molecular y un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo. Como se indicó anteriormente, la relación molar YO₂/X_aO_b en la mezcla de reacción es de 5 a infinito. Esto significa que no puede haber X_aO_b en la mezcla de reacción. Esto da como resultado un tamiz molecular que es esencialmente todo YO₂. Como se usa en la presente memoria, "esencialmente todo YO₂", "esencialmente todo óxido de silicio" o "esencialmente todo sílice" significa que la estructura cristalina del tamiz molecular está compuesta únicamente de YO₂ (por ejemplo, óxido de silicio) o está compuesta de YO₂ y solo cantidades mínimas de otros óxidos, tales como el óxido de aluminio, que pueden introducirse como impurezas en la fuente de YO₂.

45 En una realización, el SDA se usa en una cantidad menor que la requerida para llenar todo el volumen de microporos del tamiz molecular, es decir, una cantidad menor que la requerida para cristalizar el tamiz molecular en ausencia del catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo. La relación molar del SDA con respecto al catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo es de 1:4 a 4:1.

También se proporciona un tamiz molecular como se define en la reivindicación 4 adjunta.

50 En una realización, el tamiz molecular sintetizado se prepara mediante un método en el que el SDA se usa en una cantidad menor que la requerida para llenar todo el volumen de microporos del tamiz molecular, es decir, una cantidad menor que la requerida para cristalizar el tamiz molecular en ausencia del catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo. La relación molar del SDA con respecto al catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo es de 1:4 a 4:1.

55 Descripción detallada

Los tamices moleculares se pueden preparar mediante un método que comprende preparar una mezcla acuosa que contiene un SDA capaz de formar el tamiz molecular y un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo. La

relación molar del SDA con respecto al catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo es de 1:4 a 4:1. Las semillas del tamiz molecular se pueden usar en la preparación.

Esta invención proporciona una mejora de costos considerable con respecto al uso de un SDA solo.

5 Los tamices moleculares se pueden preparar adecuadamente a partir de una mezcla de reacción acuosa que contiene fuentes de un óxido de metal alcalino o alcalinotérreo, fuentes de un óxido de silicio, germanio o mezclas de los mismos, fuentes de óxido de aluminio, óxido de boro, óxido de galio, óxido de titanio u óxido de hierro y mezclas de los mismos, un SDA y un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo. La mezcla debe tener una composición en términos de relaciones molares que caigan dentro de los intervalos que se muestran en la Tabla

10 A a continuación:

| TABLA A | | |
|---------------|--------------|---------------|
| | Invención | Realización |
| YO_2/X_aO_b | 5 a infinito | 10 a infinito |
| OH^-/YO_2 | 0,10-1,0 | 0,20-0,30 |
| Q/YO_2 | 0,05-0,50 | 0,10-0,25 |
| M^{n+}/YO_2 | 0,05-0,30 | 0,05-0,15 |
| H_2O/YO_2 | 2-200 | 25-60 |
| $Q/Q+M^{n+}$ | 0,30-0,90 | 0,40-0,60 |

15 en la que Y es silicio, germanio o una mezcla de los mismos; X es aluminio, boro, galio, titanio, hierro o mezclas de los mismos; a es 1 o 2, b es 2 cuando a es 1 (es decir, X es tetravalente), b es 3 cuando a es 2 (es decir, X es trivalente), M es un metal alcalino o metal alcalinotérreo; n es la valencia de M (es decir, 1 o 2); y Q es una mezcla de un SDA y un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo.

20 La mezcla de reacción se prepara usando técnicas estándar de preparación de tamices moleculares. Las fuentes típicas de óxido de silicio incluyen sílice pirogénica, silicatos, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, ortosilicatos de tetraalquilo e hidróxidos de sílice. Las fuentes de boro para la mezcla de reacción incluyen vidrios de borosilicato y otros óxidos de boro reactivos. Estos incluyen boratos, ácido bórico y ésteres de borato. Las fuentes de otros óxidos, tales como óxido de aluminio, óxido de galio, óxido de titanio u óxido de hierro son análogas a las del óxido de boro y el óxido de silicio.

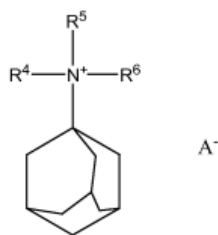
25 La mezcla Q comprende un SDA capaz de formar el tamiz molecular y un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo. La mezcla Q se puede usar para preparar tamices moleculares designados como SSZ-13, SSZ-33, SSZ-42 y SSZ-35.

30 SSZ-13

La patente de los Estados Unidos No. 4.544.538, expedida el 1 de octubre de 1985 a Zones, divulga un tamiz molecular designado como SSZ-13 que puede prepararse usando un SDA derivado de 1-adamantamina. Ese SDA tiene la siguiente estructura:

35

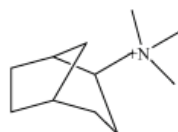
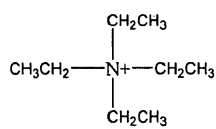
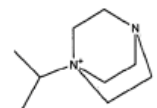
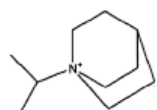
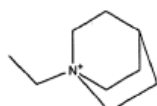
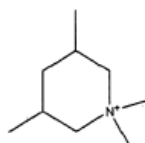
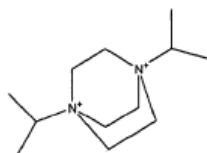
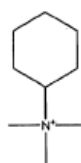
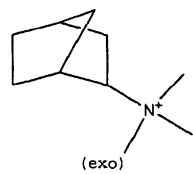
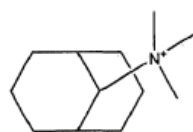
SDA 1

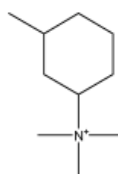


40 en la que R^4 , R^5 y R^6 son cada uno independientemente un alquilo inferior, por ejemplo metilo. El catión está asociado con un anión (designado aquí por A^- o X^-) que no es perjudicial para la formación del tamiz molecular. Los representantes de dichos aniones incluyen halógenos, tales como cloruro, bromuro y yoduro; hidróxido; acetato; sulfato y carboxilato. El hidróxido es el anión preferido. Puede ser beneficioso para el intercambio iónico, por ejemplo, un haluro para ion hidróxido, reduciendo o eliminando de este modo el hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo requerido.

45

Los siguientes cationes también se pueden usar para preparar SSZ-13:





Al igual que SDA 1, cada uno de los cationes anteriores está asociado con un o unos aniones A⁻ que no son perjudiciales para la formación de SSZ-13.

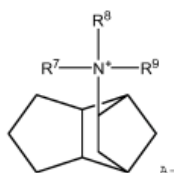
5

SSZ-33

La Patente de los Estados Unidos No. 4.963.337, expedida el 16 de octubre de 1990 a Zones, divulga que el tamiz molecular designado SSZ-33 puede prepararse usando un catión SDA de amonio cuaternario de triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano que tiene la fórmula :

10

SDA 2



15

en la que R⁷, R⁸ y R⁹ son cada uno independientemente alquilo inferior, por ejemplo metilo. El catión está asociado con un anión, A⁻, que no es perjudicial para la formación del SSZ-33.

El catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquil-8-amonio-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-decano puede sintetizarse de la manera descrita en el Ejemplo 1 de la patente de los Estados Unidos No. 4.963.337 antes mencionada.

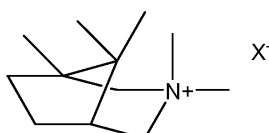
20

SSZ-35

La patente de los Estados Unidos No. 5.316.753, expedida el 31 de mayo de 1994 a Nakagawa, divulga un tamiz molecular designado SSZ-35 elaborado usando un SDA que comprende compuestos de anillo aza-policíclicos que tienen la fórmula:

25

SDA 3



30

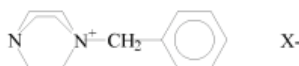
1,3,3,8,8-pentametil-3-azonia-biciclo[3.2.1]octano

SSZ-42

La patente de los Estados Unidos No. 5.653.956, expedida el 5 de agosto de 1997 a Zones, divulga un tamiz molecular designado SSZ-42 elaborado usando un SDA que comprende un catión de N-bencil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano que tiene la fórmula :

35

SDA 4

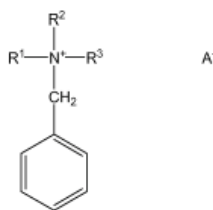


40

El anión (X⁻) asociado con el catión puede ser cualquier anión que no sea perjudicial para la formación de la zeolita.

El catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo tiene la fórmula

45



en la que R¹, R² y R³ son cada uno independientemente metilo o etilo. El catión está asociado con un anión, A⁻, que no es perjudicial para la formación del tamiz molecular. Los representantes de dichos aniones incluyen halógenos, tales como fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro; hidróxido; acetato; sulfato y carboxilato. El hidróxido es el anión preferido. Puede ser beneficioso para el intercambio iónico, por ejemplo, un haluro para ion hidróxido, reduciendo o eliminando de este modo el hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo requerido.

La mezcla Q tiene una relación molar de SDA con respecto al catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo de 1:4 a 4:1.

El uso de un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo en la mezcla Q permite una reducción en la cantidad de SDA utilizada en la mezcla Q, lo que da como resultado un ahorro de costos significativo. De hecho, se ha descubierto que, usando un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo en la mezcla Q, la cantidad de SDA puede reducirse a un nivel por debajo de lo que se requiere para llenar el volumen de microporos del tamiz molecular, es decir, una cantidad menor que la requerida para cristalizar el tamiz molecular en ausencia del catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo.

La mezcla de reacción se puede sembrar con cristales de tamiz molecular para dirigir y acelerar la cristalización, así como para minimizar la formación de contaminantes no deseados. Típicamente, cuando se emplean semillas, se usan en una cantidad que es aproximadamente 2-3 por ciento con base en el peso de óxido de silicio en la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura elevada hasta que se forman cristales del tamiz molecular. Las temperaturas durante la etapa de cristalización hidrotérmica se mantienen típicamente de aproximadamente 140°C a aproximadamente 200°C, por ejemplo de aproximadamente 150°C a aproximadamente 170°C, o de aproximadamente 155°C a aproximadamente 165°C. El período de cristalización es típicamente mayor a 1 día, por ejemplo de aproximadamente 3 días a aproximadamente 7 días.

La cristalización hidrotérmica se realiza bajo presión y habitualmente en un autoclave de modo que la mezcla de reacción está sujeta a presión autógena. La mezcla de reacción se puede agitar, tal como haciendo girar el reactor, durante la cristalización. Durante la etapa de cristalización hidrotérmica, los cristales del tamiz molecular pueden dejarse nuclear espontáneamente a partir de la mezcla de reacción.

Una vez que se han formado los cristales del tamiz molecular, el producto sólido se puede separar de la mezcla de reacción mediante técnicas de separación mecánica estándar tales como filtración. Los cristales se pueden lavar con agua y luego se pueden secar, por ejemplo, de 90°C a 150°C durante 8 a 24 horas, para obtener cristales de tamiz molecular como se sintetizaron. La etapa de secado puede realizarse a presión atmosféricas o por debajo de la atmosférica.

Como se usa en el presente documento, el término "como se sintetizaron" significa que los cristales del tamiz molecular se han recuperado de la mezcla de reacción y todavía contienen la mezcla Q en sus poros, es decir, la mezcla Q no se ha eliminado de los cristales de tamiz molecular por (típicamente) calcinación. El tamiz molecular tiene una composición, tal como la sintetizada y en estado anhidro, en términos de relaciones molares como se indica en la Tabla B a continuación:

Composición del tamiz molecular como la sintetizada

TABLA B

(1 a 5 o superior) Q: (0,1 a 1) Mⁿ⁺: X_aO_b: (mayor que 15) YO₂

en la que Q, M, n, X, a, by Y son como se definen anteriormente. La frase "(1 a 5 o superior) Q" se refiere al hecho de que los tamices moleculares como los sintetizados que contienen mayores cantidades de YO₂ también contendrán mayores cantidades de Q, ya que la cantidad de Q depende de la cantidad de YO₂ en un tamiz molecular como el sintetizado.

Los tamices moleculares se pueden usar tal como se sintetizan o se pueden tratar térmicamente (calcinados). Por "tratamiento térmico" se entiende calentar a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 820°C, con o sin la presencia de vapor. También es posible eliminar parte o la totalidad del SDA de los poros del

producto realizando extracciones con disolventes mediante reflujo. Usualmente, es deseable eliminar el catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo por intercambio iónico y reemplazarlo con hidrógeno, amonio o cualquier ion metálico deseado. El tratamiento térmico que incluye vapor ayuda a estabilizar la red cristalina del ataque por ácidos.

5 Los tamices moleculares preparados mediante los métodos descritos en este documento son útiles en reacciones de conversión de hidrocarburos. Ejemplos de estos usos se describen en la patente de los Estados Unidos No. 4.963.337, expedida el 16 de octubre de 1990 a Zones. También pueden ser útiles para reducir las emisiones de arranque en frío de los motores de combustión interna.

10 **Ejemplos**

Ejemplos 1-6

15 **Síntesis de Borosilicato SSZ-33 y SSZ-42**

2 milimoles de una mezcla de un SDA y un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo (véase la tabla a continuación para la identidad del SDA y la relación de SDA con respecto al catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo) se combinan con 0,60 gramos de sílice pirógena Cabosil M5, 0,04 gramos de borato de sodio decahidratado y un total de agua igual a 7 gramos. Se agrega un gramo de NaOH 1 N. Las semillas de SSZ-33, por ejemplo, se pueden agregar a la mezcla de reacción de SSZ-33. El reactor se sella y la reacción se calienta a 160°C con rotación (43 rpm) durante 6-9 días hasta que se obtiene un producto cristalino.

25 Las mismas reacciones se pueden llevar a cabo con el SDA correcto para elaborar SSZ-42.

Síntesis de aluminosilicato SSZ-13 y SSZ-35

30 Mezclas de un SDA y un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo (véase la tabla a continuación para la identidad del SDA y la relación de SDA con respecto al amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo) en las que el total es 2 mM (y el valor del agua es 5,2 gramos) se añaden a una reacción con 2 gramos de KOH 1N, 0,05 gramos de alúmina Reheis F-2000 (53% de Al₂O₃) y 0,60 gramos de sílice pirogénica Cabosil M5. Los SDA en estas reacciones son el derivado de adamantano para producir SSZ-13 o el derivado de piperidina para producir SSZ-35. En el caso de SSZ-35, puede ser ventajoso usar NaOH 1N en lugar de KOH. Nuevamente, agregar semillas puede ser ventajoso. Estas reacciones también se realizan a 160°C, 43 RPM durante 6-9 días hasta que haya un producto bien sedimentado.

| Ejemplo | SDA | SDA:R3N+BZ | R= | 1:1 | 1:3 | 1:7 |
|---------|-------|------------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | SDA 1 | | Metilo | SSZ-13 | SSZ-13 | SSZ-13 |
| 2 | SDA 1 | | Etilo | SSZ-13 | SSZ-13 | |
| 3 | SDA 2 | | Metilo | SSZ-33 | MTW* | MTW* |
| 4 | SDA 2 | | Etilo | SSZ-33 | | MTW* |
| 5 | SDA 3 | | Metilo | SSZ-35 | SSZ-35 | |
| 6 | SDA 4 | | Metilo | SSZ-42 | | |

*La mezcla de reacción no contenía suficiente SDA 2 para producir SSZ-33. Los ejemplos 3 y 4 están fuera del alcance de las reivindicaciones.
MTW se preparó a partir del catión de amonio de N,N,N-trialquilbencilo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un tamiz molecular cristalino seleccionado del grupo que consiste en SSZ-13, SSZ-35 y SSZ-42 que tienen una relación molar mayor que 15 de (1) un óxido de un primer elemento tetravalente con respecto a (2) un óxido de un elemento trivalente, un segundo elemento tetravalente que es diferente de dicho primer elemento tetravalente o mezcla de los mismos, comprendiendo dicho método:

A. formar una mezcla de reacción acuosa que comprende (1) una fuente del óxido del primer elemento tetravalente; (2) una fuente del óxido del elemento trivalente, un segundo elemento tetravalente que es diferente de dicho primer elemento tetravalente o mezcla de los mismos; (3) una fuente de metal alcalino o metal alcalinotérreo; (4) un agente director de estructura orgánica capaz de formar el tamiz molecular, y (5) un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo; y

B. mantener dicha mezcla acuosa en condiciones de cristalización suficientes hasta que se formen cristales;

15 en el que el óxido (1) es óxido de silicio, óxido de germanio o mezclas de los mismos, y el óxido (2) es un óxido seleccionado de óxido de aluminio, óxido de galio, óxido de hierro, óxido de boro, óxido de titanio y mezclas de los mismos;

y en el que la mezcla de reacción tiene una composición en términos de relaciones molares que se encuentran dentro de los intervalos que se muestran a continuación:

| | |
|--|--------------|
| YO ₂ /X _a O _b | 5 a infinito |
| OH/YO ₂ | 0,10 - 1,0 |
| Q/YO ₂ | 0,05 - 0,50 |
| M ⁿ⁺ /YO ₂ | 0,05 - 0,30 |
| H ₂ O/YO ₂ | 2 - 200 |
| Q/(Q+M ⁿ⁺) | 0,30 - 0,90 |

en la que Y es silicio, germanio o una mezcla de los mismos, X es aluminio, boro, galio, titanio, hierro o mezclas de los mismos, a es 1 o 2, b es 2 cuando a es 1, b es 3 cuando a es 2, M es un metal alcalino o alcalinotérreo, n es la valencia de M, y Q es una mezcla de un agente director de estructura orgánica capaz de formar el tamiz molecular, y un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo;

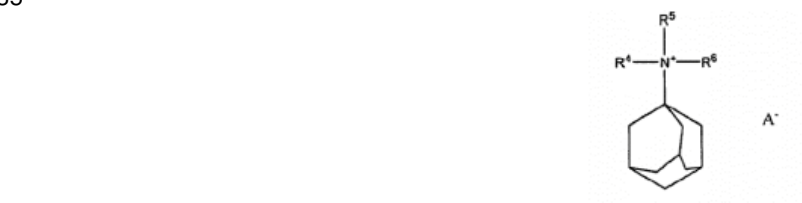
en el que la relación molar del agente director de estructura orgánica con respecto al catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo es de 1:4 a 4:1;

en el que el catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo tiene la siguiente estructura:



en la que R¹, R² y R³ son cada uno independientemente metilo o etilo y en la que el catión está asociado con un anión, A⁻, que no es perjudicial para la formación del tamiz molecular;

en la que el SDA tiene la siguiente estructura para preparar SSZ-13:



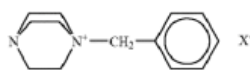
en la que R⁴, R⁵ y R⁶ son cada uno metilo y en la que el catión está asociado con un anión, A⁻, que no es perjudicial para la formación del tamiz molecular;

en la que SDA tiene la siguiente estructura para preparar SSZ-35:



y en la que el SDA tiene la siguiente estructura para preparar SSZ-42:

en la que el SDA tiene la siguiente estructura para preparar SSZ-42:



en la que el anión (X⁻) asociado con el catión es cualquier anión que no sea perjudicial para la formación del tamiz molecular.

- 5 2. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción tiene una composición en términos de relaciones molares que se encuentran dentro de los intervalos que se muestran a continuación:

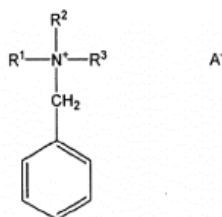
| | |
|--|---------------|
| YO ₂ /X _a O _b | 10 a infinito |
| OH/YO ₂ | 0,20 - 0,30 |
| Q/YO ₂ | 0,10 - 0,25 |
| M ⁿ⁺ /YO ₂ | 0,05 - 0,15 |
| H ₂ O/YO ₂ | 25 - 60 |
| Q/(Q+M ⁿ⁺) | 0,40 - 0,60 |

- 10 3. El método de la reivindicación 1, en el que el agente director de estructura orgánica se usa en una cantidad menor a aquella requerida para llenar todo el volumen de microporos del tamiz molecular.

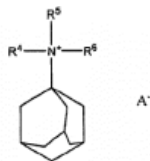
- 15 4. Un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste en SSZ-13, SSZ-35 y SSZ-42 y que puede obtenerse por el método de la reivindicación 1, que tiene una composición, tal como la sintetizada y en estado anhidro, en términos de relaciones molares como sigue:

(1 a 5 o superior) Q : (0,1 a 1) Mⁿ⁺ : X_a O_b : (mayor que 15) YO₂

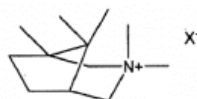
- 20 en el que Y es silicio, germanio o una mezcla de los mismos, X es aluminio, boro, galio, titanio, hierro o mezclas de los mismos, a es 1 o 2, b es 2 cuando a es 1, b es 3 cuando a es 2, M es un metal alcalino o metal alcalinotérreo, n es la valencia de M, y Q es una mezcla de un agente director de estructura orgánica capaz de formar el tamiz molecular, y un catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo; en la que la relación molar del agente director de estructura orgánica con respecto al catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo es de 1:4 a 4:1; en la que el catión de amonio cuaternario de N,N,N-trialquilbencilo tiene la siguiente estructura:



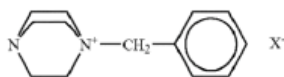
- 25 en la que R¹, R² y R³ son cada uno independientemente metilo o etilo y en la que el catión está asociado con un anión, A⁻, que no es perjudicial para la formación del tamiz molecular; en la que el SDA tiene la siguiente estructura para preparar SSZ-13:



- 30 en la que R⁴, R⁵ y R⁶ son cada uno metilo y en la que el catión está asociado con un anión, A⁻, que no es perjudicial para la formación del tamiz molecular; en la que el SDA tiene la siguiente estructura para preparar SSZ-35:



- 35 y en la que el SDA tiene la siguiente estructura para preparar SSZ-42:



- 40 en la que el anión (X⁻) asociado con el catión es cualquier anión que no es perjudicial para la formación del tamiz molecular.