

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 099**

51 Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2015 PCT/US2015/031471**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016 WO16039825**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2015 E 15727178 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 3191402**

54 Título: **Método para preparar zeolita SSZ-52**

30 Prioridad:

**09.09.2014 US 201414480837
09.09.2014 US 201462047775 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LIU, TIANXIANG;
DAVIS, TRACY MARGARET;
LEW, CHRISTOPHER MICHAEL;
XIE, DAN;
ELOMARI, SALEH ALI y
DEEM, MICHAEL W.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 688 099 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 preparar zeolita SSZ-52

Campo técnico

Esta divulgación se refiere en general a métodos para preparar zeolita SSZ-52.

5 Antecedentes

10 Los tamices moleculares tales como las zeolitas se han usado ampliamente para catalizar una serie de reacciones químicas en refinerías y reacciones petroquímicas, y catálisis, adsorción, separación y cromatografía. Por ejemplo, con respecto a las zeolitas, son bien conocidas en la técnica las zeolitas sintéticas y naturales y su uso para promover ciertas reacciones, incluida la conversión de metanol en olefinas (reacciones MTO) y la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno con un reductor como amoníaco, urea o un hidrocarburo en presencia de oxígeno. Las zeolitas son materiales cristalinos que tienen tamaños de poro bastante uniformes que, dependiendo del tipo de zeolita y del tipo y cantidad de cationes incluidos en la retícula de zeolita, varían de aproximadamente 3 a 10 Å (0.3 a 1 nm) de diámetro.

15 Las zeolitas que tienen aberturas de poro de 8 anillos y unidades de construcción secundarias dobles de seis anillos, particularmente aquellas que tienen estructuras de tipo jaula, han encontrado recientemente interés en el uso como catalizadores SCR. Un tipo específico de zeolita que tiene estas propiedades es la zeolita SSZ-52 a la que se le ha asignado el tipo de estructura SFW por la Structure Commission of the International Zeolite Association. La SSZ-52 tiene un sistema de canal tridimensional de 8 anillos y es miembro de la familia de zeolitas ABC-6 (secuencia de apilamiento AABBAABBCCBBCCAACC), pero tiene cavidades que son significativamente más grandes que cualquier miembro conocido de la familia ABC-6.

20 La Patente de los Estados Unidos No. 6,254,849 divulga la zeolita SSZ-52 y su síntesis en presencia de catión N,N-dietil-5,8-dimetil-azonio biciclo[3.2.2]nonano como agente direccionador de la estructura.

25 El desarrollo comercial de la SSZ-52 se ha visto obstaculizado por el alto coste del agente direccionador de la estructura del catión N,N-dietil-5,8-dimetil-azonio biciclo[3.2.2]nonano requerido en la Patente de los Estados Unidos 6,254,849 para su síntesis y, por lo tanto, ha habido un interés significativo en encontrar agentes direccionadores de estructura alternativos, menos costosos para la síntesis de SSZ-52.

De acuerdo con esto, ahora se ha encontrado que los cationes relativamente simples adicionales descritos en este documento pueden ser eficaces como agentes direccionadores de la estructura en la síntesis de SSZ-52.

Resumen

30 En un aspecto, se proporciona un proceso para preparar zeolita SSZ-52 de la siguiente manera:

(a) preparar una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

$\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_b$	15 a 60
OH/SiO_2	0.30 a 1.0
$(\text{Q} + \text{A})/\text{SiO}_2$	0.10 a 0.40
M/SiO_2	0.10 a 0.50
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	15 a 50

en donde:

(1) X es Al;

(2) la variable estequiométrica b es igual al estado de valencia de la variable de composición X;

5 (3) Q es al menos un agente direccionador de estructura orgánica, y $Q > 0$, y en donde Q se selecciona del grupo que consiste en un catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio, catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio, y mezclas de los mismos;

(4) A es un agente direccionador de estructura auxiliar que comprende un catión N-ciclohexilmetil-N-etilpiperidinio, y $A \geq 0$; y

(5) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; y

(b) someter la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales de la zeolita.

10 En otro aspecto más, se proporciona zeolita SSZ-52 que tiene una composición, tal como se sintetiza y en estado anhidro, en términos de relaciones molares, como sigue:

$\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_b$	6 a 50
$(\text{Q} + \text{A})/\text{SiO}_2$	0.02 a 0.08
M/SiO_2	0.03 a 0.20

15 en donde (1) X es Al, y mezclas de los mismos; (2) la variable estequiométrica b es igual al estado de valencia de la variable de composición X (por ejemplo, cuando X es trivalente, $b = 3$, cuando X es pentavalente, $b = 5$); (3) Q es al menos un agente direccionador de estructura orgánica representado por la estructura (1) a continuación, y $Q > 0$; (4) A es un agente direccionador de estructura auxiliar que comprende un catión N-ciclohexilmetil-N-etilpiperidinio, y $A \geq 0$; y (5) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica;

en donde Q se selecciona del grupo que consiste en un catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio, un catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio, y mezclas de los mismos.

20 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X de polvo (XRD) del producto de zeolita tal como se sintetizó en el Ejemplo 1.

La figura 2 muestra una micrografía electrónica de barrido (SEM) del producto de zeolita sintetizada del ejemplo 1.

La figura 3 muestra el patrón de XRD en polvo del producto de zeolita tal como se sintetiza en el Ejemplo 2.

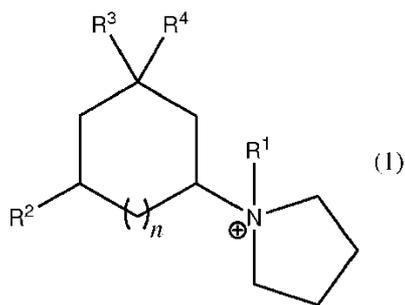
25 Descripción detallada

Introducción

El término "alquilo" se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado de cadena lineal o cadena ramificada. Algunos ejemplos de grupos alifáticos saturados de cadena lineal y ramificada son metilo, etilo, propilo, isopropilo y similares.

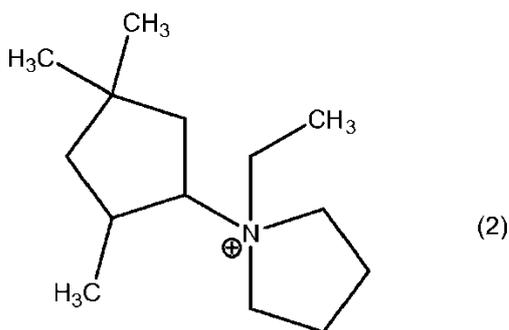
30 Como se usa en el presente documento, el esquema de numeración para los Grupos de Tabla Periódica es como se divulga en Chem. Ing. News, 63(5), 27 (1985).

La síntesis de zeolita SSZ-52 se realiza en presencia de al menos un agente direccionador de estructura orgánica ("SDA") que tiene la estructura (1):

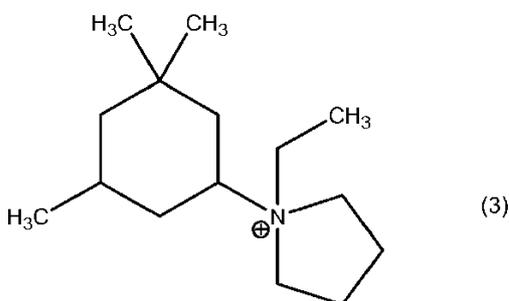


en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono y n tiene un valor de 0, 1 o 2.

- 5 Agentes direccionadores de la estructura orgánica catiónica de ejemplo incluyen N-metil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio, N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio, N-propil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio, N-isopropil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio, N-metil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio, N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio, N-propil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio, N-isopropil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio, N-metil-N-(3,3,5-trimetilcicloheptil)pirrolidinio, N-etil-N-(3,3,5-trimetilcicloheptil)pirrolidinio, N-propil-N-(3,3,5-trimetilcicloheptil)pirrolidinio, N-isopropil-N-(3,3,5-trimetilcicloheptil)pirrolidinio, y similares, y mezclas de los mismos.
- 10 El agente direccionador de estructura orgánica se selecciona del grupo que consiste en un catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio, un catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio, y mezclas de los mismos. El catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio y el catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio están representados por las siguientes estructuras (2) y (3), respectivamente:



- 15 Catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio



Catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio

- 20 Las Patentes de los Estados Unidos Nos. 6,616,911 y 6,620,401 divulgan la síntesis de zeolita SSZ-60 en presencia de un catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio o un catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio. La SSZ-60 posee un sistema de canal unidimensional con poros delimitados por anillos de doce miembros. La SSZ-60 ha sido asignada al tipo de marco SSY por la Structure Commission of the International Zeolite Association.

El catión SDA está asociado con aniones que pueden ser cualquier anión que no sea perjudicial para la formación de SSZ-52. Aniones representativos incluyen elementos del Grupo 17 de la Tabla Periódica (por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro), hidróxido, sulfato, tetrafluoroborato, acetato, carboxilato y similares.

Mezcla de reacción

- 5 En general, la zeolita SSZ-52 se prepara por: (a) preparación de una mezcla de reacción que contiene (1) al menos una fuente de silicio; (2) una o más fuentes de uno o más óxidos de Al; (3) al menos una fuente de un elemento seleccionado de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) al menos un agente direccionador de estructura orgánica representado por la estructura (1) en el presente documento; (5) opcionalmente, un agente direccionador de estructura auxiliar que comprende un catión N-ciclohexilmetil-N-etilpiperidinio; (6) iones de hidróxido; y (7) agua; y (b) someter la
10 mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales de la zeolita.

La composición de la mezcla de reacción a partir de la cual se forma SSZ-52, en términos de relaciones molares, se identifica en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

$\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_b$	15 a 60
OH/SiO_2	0.30 a 1.0
$(\text{Q} + \text{A})/\text{SiO}_2$	0.10 a 0.40
M/SiO_2	0.10 a 0.50
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	15 a 50

- 15 en donde las variables de composición X, Q, A, M y la variable estequiométrica b son como se describió aquí anteriormente.

Cuando está presente el agente direccionador de estructura auxiliar (A), la relación molar Q/A de la mezcla de reacción puede variar de 1:1 a 10:1 (por ejemplo, de 1:1 a 5:1, a partir de 2:1 a 10:1, o de 2:1 a 5:1).

- 20 Fuentes útiles aquí para silicio incluyen sílice ahumada, silicatos precipitados, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, ortosilicatos de tetraalquilo (por ejemplo, ortosilicato de tetraetilo) e hidróxidos de sílice.

Para cada realización descrita aquí, X es aluminio. Fuentes de elementos para la variable de composición X incluyen óxidos, hidróxidos, acetatos, oxalatos, sales de amonio y sulfatos de los elementos seleccionados para X. Fuentes típicas de óxido de aluminio incluyen aluminatos, alúmina y compuestos de aluminio como AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, arcillas de caolín y otras zeolitas. Un ejemplo de fuente de óxido de aluminio es la zeolita Y.

- 25 Q se selecciona del grupo que consiste en un catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio, un catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio y mezclas de los mismos.

- 30 Como se describe anteriormente en el presente documento, la mezcla de reacción se forma usando al menos una fuente de un elemento seleccionado de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica (denominado en este documento como M). En una sub-realización, la mezcla de reacción se forma usando una fuente de un elemento del Grupo 1 de la Tabla Periódica. En otra sub-realización, la mezcla de reacción se forma usando una fuente de sodio (Na). Es adecuado cualquier compuesto que contenga M que no sea perjudicial para el proceso de cristalización. Fuentes para tales elementos de los Grupos 1 y 2 incluyen óxidos, hidróxidos, haluros, nitratos, sulfatos, acetatos, oxalatos y citratos de los mismos.

- 35 Para cada realización descrita en este documento, la mezcla de reacción de zeolita puede ser suministrada por más de una fuente. Además, dos o más componentes de reacción pueden ser proporcionados por una fuente.

La mezcla de reacción puede prepararse por lotes o de forma continua. El tamaño del cristal, la morfología y el tiempo de cristalización de la zeolita descrita en este documento pueden variar con la naturaleza de la mezcla de reacción y las condiciones de síntesis.

Cristalización y tratamiento posterior a la síntesis

5 En la práctica, la zeolita SSZ-52 se prepara: (a) preparando una mezcla de reacción como se describió aquí anteriormente; y (b) sometiendo la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales de la zeolita (véase, por ejemplo, H. Robson, "Verified Syntheses of Zeolitic Materials", Second Revised Edition, Elsevier, 2001).

10 La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura elevada hasta que se forma la zeolita. La cristalización hidrotérmica se realiza habitualmente bajo presión, y habitualmente en un autoclave, de modo que la mezcla de reacción esté sujeta a presión autógena, a una temperatura de 125°C a 200°C.

15 La mezcla de reacción puede someterse a mezclado o agitación suave durante la etapa de cristalización. Un experto en la técnica entenderá que las zeolitas descritas en el presente documento pueden contener impurezas, tales como materiales amorfos, celdas unitarias que tienen topologías de estructura que no coinciden con la zeolita y/u otras impurezas (por ejemplo, hidrocarburos orgánicos).

20 Durante la etapa de cristalización hidrotérmica, se puede dejar que los cristales de zeolita formen núcleos espontáneamente a partir de la mezcla de reacción. El uso de cristales de la zeolita como material de siembra puede ser ventajoso para disminuir el tiempo necesario para que tenga lugar la cristalización completa. Además, la siembra puede conducir a una mayor pureza del producto obtenido promoviendo la nucleación y/o formación de la zeolita sobre cualquier fase no deseada. Cuando se usan como semillas, se agregan cristales de siembra en una cantidad de 1% a 10% del peso de la fuente de silicio utilizada en la mezcla de reacción.

Una vez que se ha formado la zeolita, el producto sólido se separa de la mezcla de reacción por técnicas de separación mecánica estándar tales como filtración. Los cristales se lavan con agua y luego se secan para obtener los cristales de zeolita sintetizados. La etapa de secado puede realizarse a presión atmosférica o bajo vacío.

25 La zeolita puede usarse tal como se sintetiza, pero típicamente será tratada térmicamente (calcínada). El término "sintetizado" se refiere a la zeolita en su forma después de la cristalización, antes de la eliminación del catión SDA. El SDA puede eliminarse mediante tratamiento térmico (por ejemplo, calcinación), preferiblemente en una atmósfera oxidativa (por ejemplo, aire, gas con una presión parcial de oxígeno mayor que 0 kPa) a una temperatura fácilmente determinable por un experto en la materia, suficiente para eliminar el SDA de la zeolita. El SDA también se puede
30 eliminar mediante técnicas de fotólisis (por ejemplo, exponiendo el producto de zeolita que contiene SDA a luz o radiación electromagnética que tenga una longitud de onda más corta que la luz visible en condiciones suficientes para eliminar selectivamente el compuesto orgánico de la zeolita) como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 6,960,327.

35 La zeolita puede calcinarse posteriormente en vapor, aire o gas inerte a temperaturas que oscilan entre 200°C y 800°C durante periodos de tiempo que varían de 1 a 48 horas, o más. Habitualmente, es deseable eliminar el catión extramatriz (por ejemplo, Na⁺) mediante intercambio iónico u otro método conocido y reemplazarlo por hidrógeno, amonio o cualquier ion metálico deseado.

Caracterización de la zeolita

40 LaSSZ-52 obtenida por el proceso divulgado en el presente documento tiene una composición, tal como se sintetiza y en estado anhidro, tal como se describe en la Tabla 2 (en términos de relaciones molares):

Tabla 2

$\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_b$	6 a 50
$(\text{Q} + \text{A})/\text{SiO}_2$	0.02 a 0.08
M/SiO_2	0.03 a 0.20

en donde las variables de composición X, Q, A, M y la variable estequiométrica b son como se describió aquí anteriormente.

Q se selecciona del grupo que consiste en un catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio, un catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio, y mezclas de los mismos

5 Las zeolitas SSZ-52 sintetizadas mediante el proceso descrito en este documento se caracterizan por su patrón de difracción de rayos X. Los patrones de XRD representativos de SSZ-52 pueden referenciarse en la Patente de los Estados Unidos No. 6,254,849. Las variaciones menores en el patrón de difracción pueden ser el resultado de variaciones en las relaciones molares de las especies de armazón de la muestra particular debido a cambios en las constantes de la red. Además, cristales suficientemente pequeños afectarán la forma y la intensidad de los picos, lo que conducirá a un aumento de picos significativo. Las variaciones menores en el patrón de difracción también pueden ser el resultado de las variaciones en el compuesto orgánico utilizado en la preparación. La calcinación también puede causar cambios menores en el patrón de difracción de rayos X. A pesar de estas perturbaciones menores, la estructura cristalina básica permanece sin cambios.

10 Los patrones de difracción de rayos X de polvo presentados en este documento se recogieron mediante técnicas estándar. La radiación era radiación $\text{CuK}\alpha$. Las alturas de los picos 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 espaciado interplanar correspondiente a las líneas registradas.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustrativos están destinados a ser no limitativos.

Ejemplo 1

20 Se cargó un revestimiento de teflón con 2.7 g de una solución acuosa de hidróxido de N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio (0.625 mmol de solución de OH/g) seguida de 1.30 g de una solución NaOH 1N. Luego se añadieron 2.46 g de una solución de silicato de sodio gota a gota a la mezcla, seguida de 0.42 g de una zeolita Y comercial intercambiada con amonio (CBV300[®], Zeolyst International, relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.1$, 25% de agua). La composición final de la mezcla de reacción, en términos de relaciones molares, fue la siguiente:

Si/Al	10.6
Q/Si	0.11
Na/Si	0.54
H ₂ O/Si	18

25 El revestimiento se tapó luego y se colocó dentro de un reactor de autoclave Parr de acero. El autoclave se fijó luego en una aguja giratoria (43 rpm) dentro de un horno y se calentó a 135°C durante siete días. Los productos sólidos se recuperaron del reactor refrigerado por filtración al vacío y se lavaron con agua desionizada. Los sólidos se dejaron secar durante la noche a temperatura ambiente.

30 El producto resultante se analizó mediante DRX en polvo y SEM. El patrón XRD de polvo se muestra en la figura 1 e indicó que el material era SSZ-52. La imagen SEM mostrada en la figura 2 indica un campo uniforme de cristales.

Ejemplo 2

35 Se cargó un revestimiento de teflón con 4.12 g de una solución acuosa de hidróxido de N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio (0.364 mmol de solución OH/g) seguido de 1.30 g de una solución NaOH 1N. Luego se añadieron 2.46 g de una solución de silicato de sodio gota a gota a la mezcla, seguido de 0.42 g de una zeolita Y comercial intercambiada con amonio (CBV300[®], Zeolyst International, relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.1$, 25% de agua). Finalmente, se añadieron 2.14 g de agua DI al revestimiento de teflón. La composición final de la mezcla de reacción, en términos de relaciones molares, fue la siguiente:

Si/Al	10.6
Q/Si	0.095
Na/Si	0.54
H ₂ O/Si	30.9

5 El revestimiento se tapó luego y se colocó dentro de un reactor de autoclave Parr de acero. El autoclave se fijó luego en una aguja giratoria (43 rpm) dentro de un horno y se calentó a 135°C durante siete días. Los productos sólidos se recuperaron del reactor refrigerado por filtración al vacío y se lavaron con agua desionizada. Los sólidos se dejaron secar durante la noche a temperatura ambiente.

El producto resultante se analizó mediante DRX en polvo. El patrón XRD de polvo se muestra en la figura 3 e indicó que el material era SSZ-52.

Ejemplo 3

Síntesis del agente direccionador de estructura auxiliar

10 Catió de N-ciclohexilmetil-N-etilpiperidinio

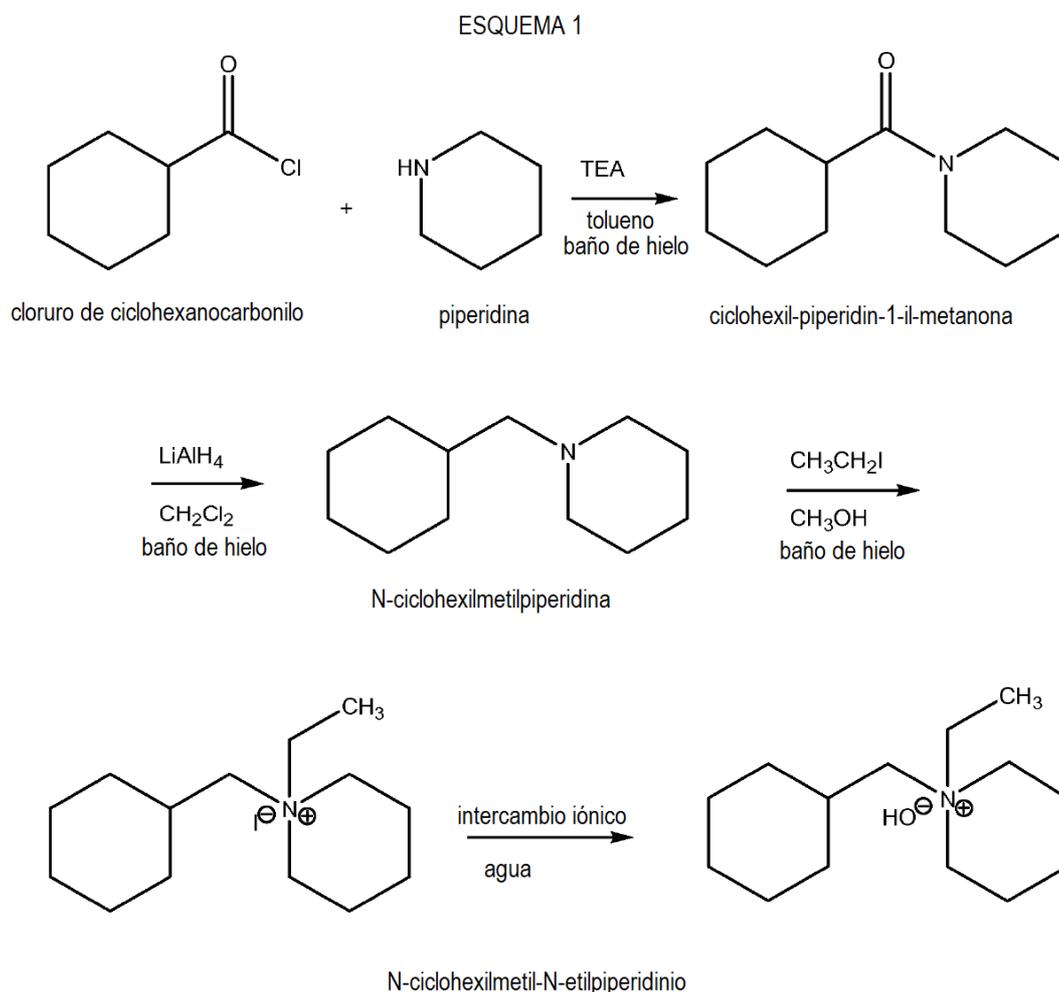
Se cargó un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 1000 mL equipado con un agitador superior con 24.29 g de trietilamina (TEA), 17.42 g de piperidina y 400 mL de tolueno. La mezcla se enfrió en un baño de hielo. Se cargó un embudo de goteo con una solución de 29.55 g de cloruro de ciclohexanocarbonilo en 100 mL de tolueno. La solución de cloruro de ciclohexanocarbonilo se añadió gota a gota a la mezcla en el matraz de fondo redondo y la mezcla se dejó en agitación durante la noche. La mezcla de reacción se concentró luego al vacío para eliminar la mayor parte del tolueno. Se añadió agua (113 g) al sólido blanco residual seguido de acetato de etilo (200 mL). La capa orgánica se recogió y se concentró al vacío para proporcionar ciclohexil-piperidin-1-il-metanona.

20 Se cargó un embudo de adición con una solución de 38.82 g de ciclohexil-piperidin-1-il-metanona en 200 mL de cloruro de metileno. Se cargó un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 2 L con 350 mL de cloruro de metileno y 10.17 g de hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄). La mezcla en el matraz de fondo redondo se enfrió en un baño de hielo y se mantuvo bajo una atmósfera de nitrógeno. La solución de ciclohexil-piperidin-1-il-metanona se añadió gota a gota al matraz de fondo redondo durante dos horas. Después de 30 minutos adicionales, se retiró el baño de hielo y la mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se dejó en agitación durante la noche. La suspensión resultante se enfrió a continuación en un baño de hielo. Se añadió agua (12 g) lentamente a la mezcla con agitación vigorosa seguido de 12 g de una solución acuosa de NaOH al 15%. Se añadieron 50 mL adicionales de cloruro de metileno a la mezcla para reemplazar parte del disolvente evaporado. Se añadieron lentamente 40 g adicionales de agua a la mezcla. La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente. Los sólidos se filtraron y lavaron dos veces con cloruro de metileno para eliminar cualquier producto arrastrado. El filtrado se recogió, se secó con sulfato de sodio y se concentró al vacío para proporcionar 34.15 g de N-ciclohexilmetilpiperidina.

30 Se disolvió N-ciclohexilmetilpiperidina (34.15 g) en 300 mL de metanol. Se cargó un embudo de adición con una solución de 62 g de yoduro de etilo en 100 mL de metanol. La solución de yoduro de etilo se añadió gota a gota a la solución de N-ciclohexilmetilpiperidina y luego se calentó a reflujo durante 48 horas. La mezcla se concentró luego al vacío para eliminar la mayor parte del yoduro de etilo y el metanol. El yoduro de N-ciclohexilmetil-N-etilpiperidinio (49.9 g) se recristalizó en acetona caliente y éter dietílico.

35 El yoduro de N-ciclohexilmetil-N-etilpiperidinio obtenido se disolvió en agua desionizada (1 mL de H₂O/1 mmol de sal) y luego se añadieron 1.1 g de resina de intercambio iónico basada en hidróxido/1 mmol de sal. La suspensión espesa resultante se dejó en agitación suavemente durante unas pocas horas. La suspensión se filtró y el filtrado se analizó por valoración de una alícuota pequeña con HCl diluido. El intercambio proporcionó hidróxido de N-ciclohexilmetil-N-etilpiperidinio con un rendimiento casi cuantitativo.

El esquema 1 a continuación representa la síntesis del catión N-ciclohexilmetil-N-etilpiperidinio.



Ejemplo 4

- 5 Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se añadió a la mezcla de reacción un agente direccionador de estructura auxiliar (A), hidróxido de N-ciclohexilmetil-N-etilpiperidinio. La relación Q/A de la mezcla de reacción fue de 4:1. La composición final de la mezcla de reacción, en términos de relaciones molares, fue la siguiente:

Si/Al	10.6
(Q + A)/Si	0.11
Na/Si	0.54
H ₂ O/Si	28.9

El producto resultante se analizó mediante DRX en polvo. El patrón de polvo XRD indicó que el material era SSZ-52.

- 10 Para los fines de esta especificación y las reivindicaciones adjuntas, a menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades, porcentajes o proporciones y otros valores numéricos utilizados en la especificación y las reivindicaciones se entenderán modificados en todos los casos por el término "alrededor de."

Además, todos los rangos divulgados en este documento incluyen los puntos finales y son combinables independientemente. Siempre que se divulgue un rango numérico con un límite inferior y un límite superior, también se divulga específicamente cualquier número que caiga dentro del rango.

5 Como se usa en el presente documento, el término "que comprende" significa que incluye elementos o etapas que se identifican después de ese término, pero cualesquiera de tales elementos o pasos no son exhaustivos, y una realización puede incluir otros elementos o etapas.

A menos que se especifique lo contrario, la enumeración de un género de elementos, materiales u otros componentes, a partir de los cuales se puede seleccionar un componente individual o una mezcla de componentes, pretende incluir todas las posibles combinaciones subgenéricas de los componentes enumerados y sus mezclas.

10 Se entiende que cualquier término, abreviatura o abreviación no definida tiene el significado corriente utilizado por un experto en la técnica en el momento en que se presenta la solicitud. Las formas singulares "un/una", y "el/la" incluyen referencias en plural a menos que estén limitadas de manera expresa e inequívoca a una instancia.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar zeolita SSZ-52, que comprende:

(a) preparar una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

$\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_b$	15 a 60
OH/SiO_2	0.30 a 1.0
$(\text{Q} + \text{A})/\text{SiO}_2$	0.10 a 0.40
M/SiO_2	0.10 a 0.50
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	15 a 50

en donde:

5 (1) X es Al;

(2) la variable estequiométrica b es igual al estado de valencia de la variable de composición X;

(3) Q es al menos un agente direccionador de estructura orgánica, y $Q > 0$, y en donde Q se selecciona del grupo que consiste en un catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio, un catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio y sus mezclas;

10 (4) A es un agente direccionador de estructura auxiliar que comprende un catión N-ciclohexilmetil-N-etilpiperidinio, y $A \geq 0$; y

(5) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; y

(b) someter la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales de la zeolita.

15 2. Una zeolita SSZ-52 cristalina que tiene una composición, tal como se sintetiza y en su estado anhidro, que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

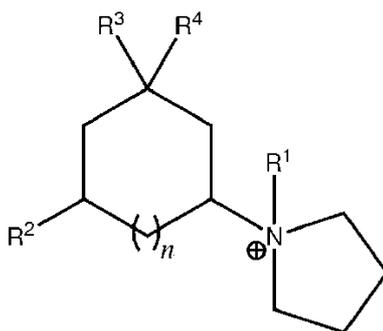
$\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_b$	6 a 50
$(\text{Q} + \text{A})/\text{SiO}_2$	0.02 a 0.08
M/SiO_2	0.02 a 0.20

en donde:

(1) X es Al;

(2) la variable estequiométrica b es igual al estado de valencia de la variable de composición X;

(3) Q es al menos un agente direccionador de estructura orgánica representado por la siguiente estructura:



en donde (i) R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono; (ii) n tiene un valor de 0, 1 o 2; y (iii) $Q > 0$;

(4) A es un catión N-ciclohexilmetil-N-etilpiperidinio, y $A \geq 0$; y

5 (5) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; y

en donde Q se selecciona del grupo que consiste en un catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio, un catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio, y mezclas de los mismos .

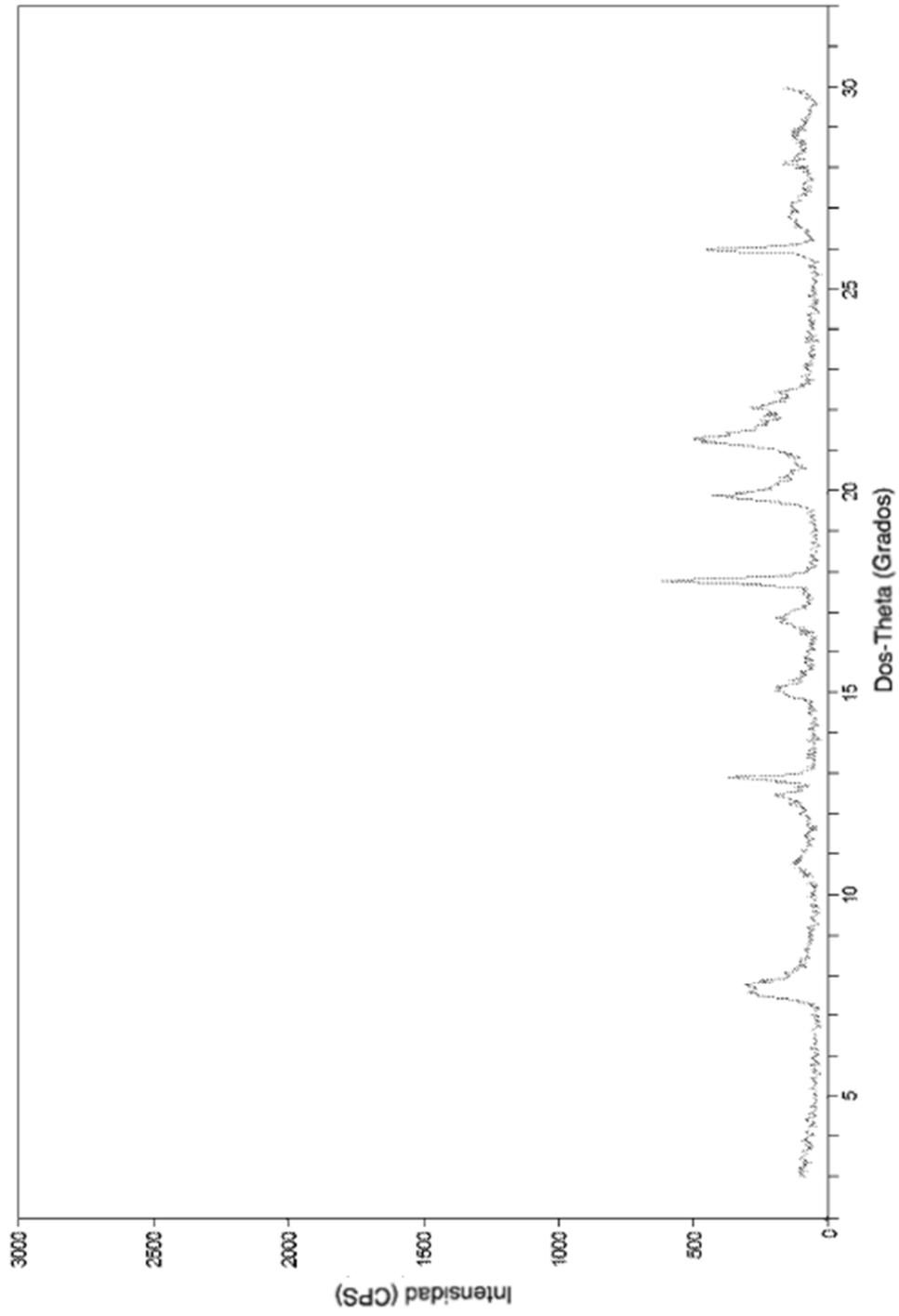


FIG. 1

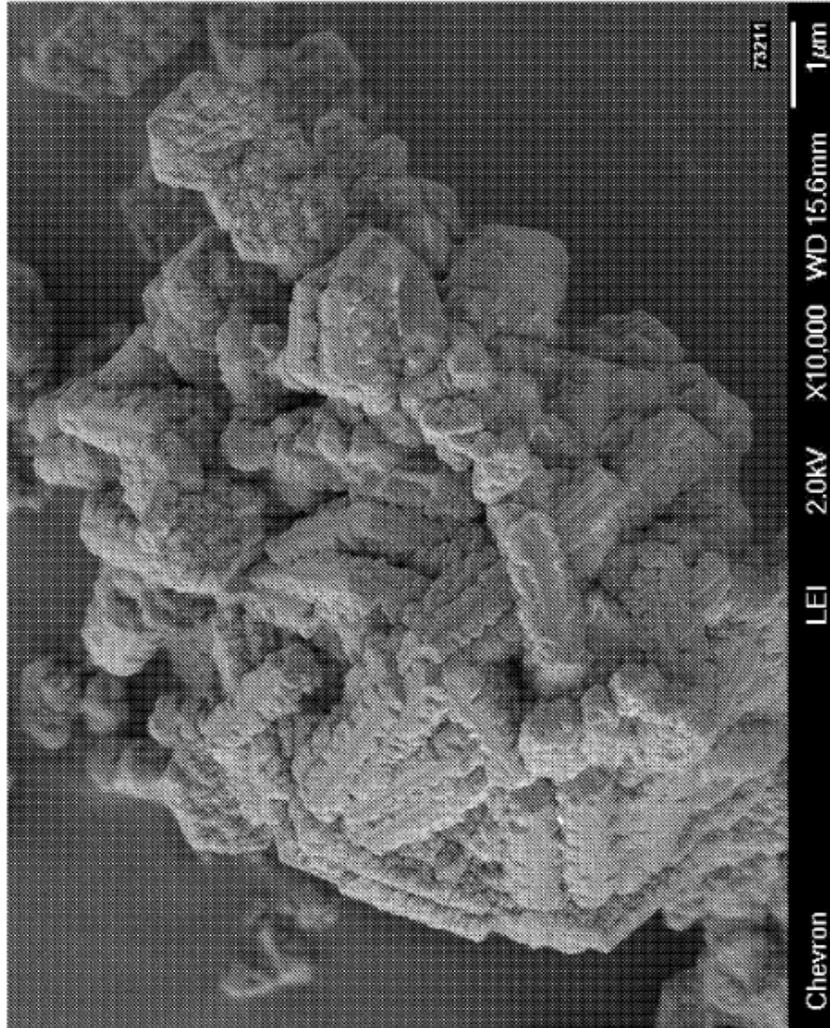


FIG. 2

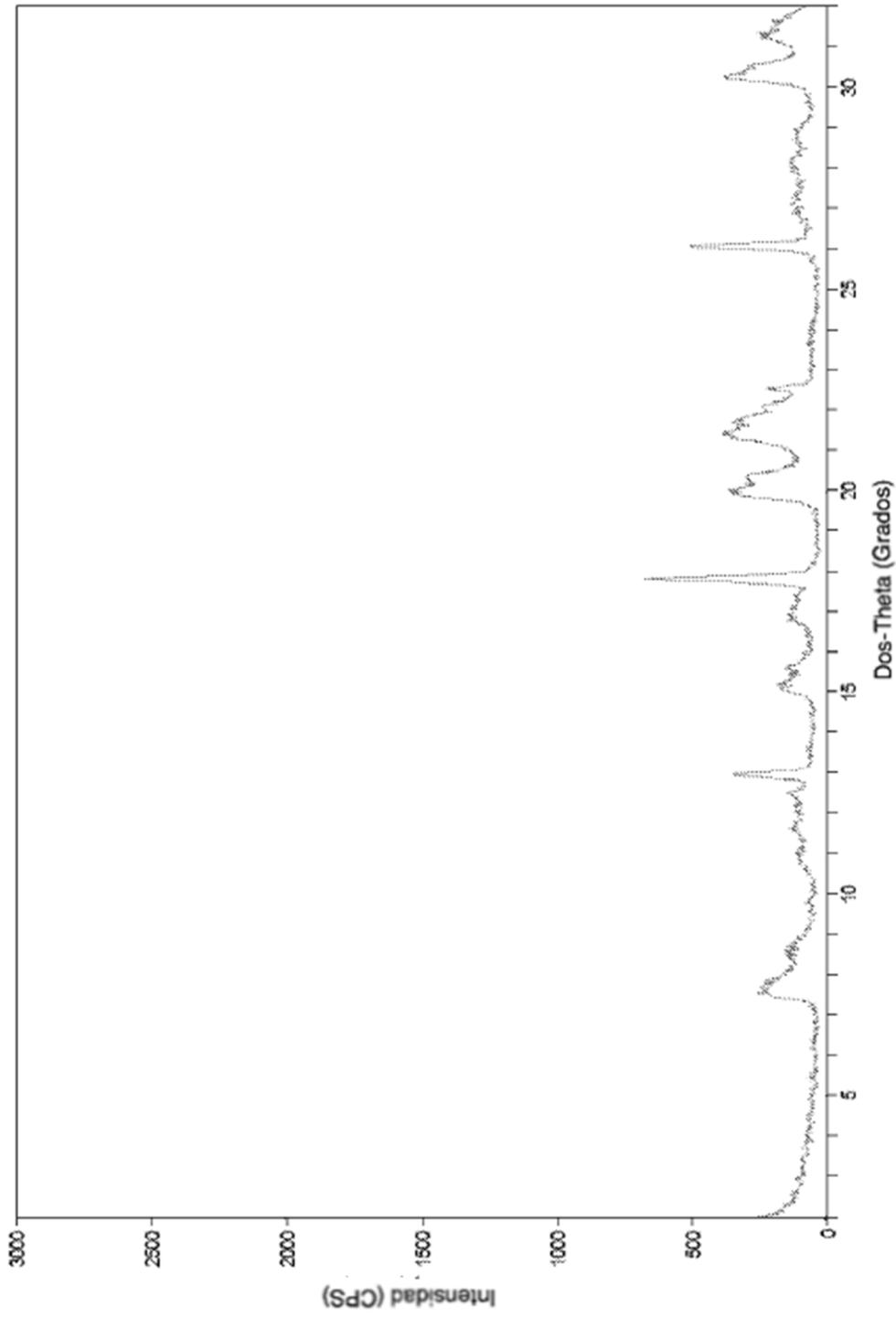


FIG. 3