

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 742**

51 Int. Cl.:

C01B 39/50 (2006.01)

C01B 39/00 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2011 PCT/US2011/057225**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12061037**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2011 E 11838459 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2635527**

54 Título: **Método para la preparación de cristal SSZ-32 pequeño**

30 Prioridad:

05.11.2010 US 940776

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

14.05.2019

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.;
LEE, BOWMAN;
YUEN, LUN-TEH;
DAVIS, TRACY M.;
ZIEMER, JAMES N. y
OJO, ADEOLA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 712 742 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 cristal SSZ-32 pequeño

Campo técnico

5 La invención se relaciona en general con un método para hacer un catalizador que comprende una zeolita de tamaño de poro intermedio, de cristal pequeño, específicamente SSZ-32.

Base

10 El cristal SSZ-32 pequeño (denominado en lo sucesivo como SSZ-32X), en comparación con SSZ-32 estándar, posee cristalinidad menos definida, relaciones de adsorción de argón alteradas, área superficial externa incrementada y reducida actividad de craqueo sobre otros tamices moleculares de tamaño intermedio de poro, usados para una variedad de procesos catalíticos. En los documentos de EEUU 7,390,763 y 7,569,507 se divulgan SSZ-32X y métodos para fabricarlo. Ambos métodos requieren la combinación de un catión imidazolio y un componente de amina como patrones. El documento WO 2008/082927 A1 describe un método para fabricar zeolita de cristal pequeño que tiene topología de estructura MTT, en la ausencia de una amina, que comprende:

15 a) preparación de la siguiente mezcla: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30-40$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.20-0.26$, $\text{K}^+/\text{SiO}_2=0.09-0.15$, $\text{Q}^+/\text{SiO}_2=0.06-0.12$. En la que Q es el hidróxido de N,N'-diisopropil imidazolio como agente patrón orgánico. Se añade H_2O en una cantidad tal que la relación molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en la mezcla de reacción es de 1.9 a 5.0.

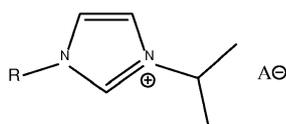
20 b) tratamiento hidrotérmico de la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 165°C a aproximadamente 175°C para formar un material cristalizado que contiene cristales de un tamiz molecular que tiene topología de estructura MTT y tiene un tamaño de cristalitas en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 60 nm.

El documento EP 0 522 196 A divulga una zeolita cristalina SSZ-32 preparada usando un catión alquilo-N'-isopropil-imidazolio más bajo en N, como un patrón. También se divulga un proceso para convertir hidrocarburos con zeolita cristalina SSZ-32.

Existe una necesidad para mejorar métodos para la preparación de SSZ-32X.

25 Resumen de la invención

En un aspecto, la invención se relaciona con un método para fabricar una zeolita de cristal SSZ-32 pequeño, que comprende la preparación de una mezcla de reacción que incluye: por lo menos una fuente activa de un óxido de silicio, por lo menos una fuente activa de un óxido de aluminio, por lo menos una fuente activa de un metal alcalino, iones hidróxido, y un agente patrón orgánico que tiene la estructura:



35 en la que R es un grupo alquilo C1 a C5 y A^- es un anión que no es perjudicial para la cristalización de la zeolita; y mantenimiento de la mezcla de reacción bajo condiciones suficientes para formar cristales de la zeolita en el que la zeolita es preparada en la ausencia de un componente de amina; en el que la zeolita tiene un tamaño de cristalitas de 10 to 40 nanómetros; en el que la mezcla de reacción tiene una composición en términos de relaciones molares que caen dentro de los siguientes intervalos:

Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	20 - < 72
Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	15 - 35
Relación molar OH^-/SiO_2	0.07 - 1.0
Relación molar M/SiO_2	0.02 - 0.5
Relación molar Q/SiO_2	0.02 - 0.5

en el que M es un catión de metal alcalino; y Q es el agente patrón orgánico; y en el que las condiciones son suficientes para formar cristales de la zeolita y comprenden el calentamiento de la mezcla de reacción a una primera temperatura de 175°C a 190°C por un periodo desde 12 a 48 horas; y reducción de la primera temperatura de la mezcla de reacción hasta una segunda temperatura desde 140°C a 170°C por un periodo adecuado de tiempo para formar cristales de la zeolita.

Descripción breve de las figuras

Fig. 1 ilustra cambios en viscosidad aparente y pH de muestras de pasta líquida a diferentes ratas de cizallamiento, tomadas del autoclave durante la síntesis de una zeolita.

Fig. 2 suministra una comparación entre los patrones de difracción de rayos X en polvo (XRD) de SSZ-32 y SSZ-32X estándar.

Descripción detallada

Los siguientes términos serán usados a través de la especificación y tendrán los siguientes significados, a menos que se indique de otro modo.

El término "zeolita de cristal pequeño" se refiere a zeolitas que tienen un tamaño de cristalita de no más de 100 nanómetros.

El término "tamaño de cristalita" se refiere a la dimensión más larga del cristal. El tamaño de cristalita de la zeolita puede ser determinado por, por ejemplo, molienda de las partículas conformadas para separar los cristales individuales. Entonces pueden prepararse micrografías electrónicas de alta resolución de los cristales separados, después de lo cual puede determinarse el promedio de tamaño de cristales individuales de zeolita, mediante referencia a estándares de longitud calibrados. Puede entonces computarse un promedio de tamaño de cristalita en diferentes formas bien conocidas. Es importante notar que para propósitos de esta invención, el tamaño de cristalita de zeolita se distingue de lo que algunos fabricantes llaman "tamaño de partícula zeolita" siendo este último el promedio de tamaño de todas las partículas, incluyendo tanto cristales individuales como aglomerados policristalinos, en el polvo de zeolita tal como se produjo.

El término "fuente activa" se refiere a un reactivo o material precursor capaz de suministrar un elemento en una forma que pueda reaccionar y ser incorporado dentro de la estructura de zeolita objetivo. El término "fuente" y "fuente activa" son usados de manera intercambiable aquí.

El término "tiempo de reacción" se refiere al tiempo transcurrido desde un punto cuando la mezcla de reacción ha logrado la temperatura designada u objetivo de reacción; por ejemplo, para una mezcla de reacción que tiene una rampa de ocho horas desde temperatura ambiente hasta temperatura de reacción, el final del período de rampa de ocho horas a representa tiempo de reacción cero. Los términos "tiempo de reacción" y "tiempo en corriente" pueden ser usados aquí como sinónimos manera intercambiable.

El término "viscosidad medida" se refiere a un valor para la viscosidad de un fluido, tal como una mezcla de reacción para la síntesis de zeolita como se registra, determina o mide, por ejemplo, usando un instrumento tal como un reómetro. La viscosidad medida de una muestra retirada de la mezcla de reacción en un punto dado de tiempo puede ser diferente de la viscosidad real de la mezcla de reacción in situ en aquel punto de tiempo debido, por ejemplo, a diferencias en las dinámicas de agregación y desagregación de cristalitas en un reactor y en una muestra retirada del reactor. Sin embargo, se ha hallado que los cambios durante el tiempo, de la viscosidad medida de muestras de la mezcla de reacción, tienen valor predictivo en la determinación del punto final de la síntesis de zeolita. Los términos "viscosidad medida" y "viscosidad aparente" pueden ser usados aquí como sinónimos y de manera intercambiable.

El término "punto final" se refiere a la etapa de la reacción o proceso, cuando el producto objetivo se ha formado y ha alcanzado por lo menos una característica o atributo deseada del producto, por ejemplo, en términos de tamaño de cristal, propiedades físicas, actividad catalítica, rendimiento y similares. Para un producto y proceso de síntesis dados, el punto final puede variar dependiendo de el(los) atributo(s) deseado(s) del producto, en relación con el(los) uso(s) pretendido(s) para el producto.

Síntesis de la zeolita

Las zeolitas SSZ-32X pueden ser preparadas de manera adecuada en la ausencia de un componente de amina, a partir de una solución acuosa que contiene fuentes de un óxido o hidróxido de metal alcalino, un catión imidazolio que a continuación experimenta intercambio iónico a la forma de hidróxido, un óxido de aluminio (preferiblemente en el que la fuente de óxido de aluminio suministra óxido de aluminio que está disperso de manera covalente sobre sílice), y un óxido de silicio. La mezcla de reacción debería tener una composición en términos de relaciones

molares dentro de los siguientes intervalos:

Tabla 1

	Amplio	Más típicamente
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20 - < 72	30 - 35
H ₂ O/SiO ₂	15 - 35	15 - 35
OH-/SiO ₂	0.07 - 1.0	0.15 - 0.4
M/SiO ₂	0.02 - 0.5	0.1 - 0.3
Q/SiO ₂	0.02 - 0.5	0.02 - 0.25

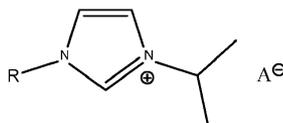
En una realización, la mezcla de reacción tiene una relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 20 a menos de 40.

- 5 La mezcla de reacción es preparada usando técnicas estándar de preparación de zeolitas. Las fuentes típicas de dióxido silicio incluyen sílice pirógena, silicatos precipitados, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, ortosilicatos de tetraalquilo, e hidróxidos de sílice. Las fuentes típicas de óxido de aluminio incluyen aluminatos, alúmina y compuestos de aluminio tales como coloides de sílice recubiertos con aluminio, AlCl₃, Al₂(SO₄)₃, Al(OH)₃, arcillas de caolín y otras zeolitas, tales como zeolitas de mordenita y ferrierita.
- 10 En una realización, la por lo menos una fuente activa de un óxido de silicio y la por lo menos una fuente activa de un óxido de aluminio se derivan de una fuente común. Un ejemplo de fuente común es un sol de sílice recubierto con alúmina, tal como 1SJ612, que está disponible comercialmente de Nalco (Naperville, IL). En otra aproximación, pueden usarse las zeolitas de estructura de pentasil y relaciones más bajas sílice/alúmina (aproximadamente 10), como materias primas para la síntesis de zeolita SSZ-32X. Una ventaja de emplear una fuente común para la alúmina y la sílice es la eliminación del paso de formación de gel, en el que las fuentes de silicio y aluminio son agitadas hasta que se obtiene una mezcla homogénea, lo cual en consecuencia reduce el tiempo de preparación de zeolita.
- 15

20 Generalmente, la por lo menos una fuente activa de un óxido de silicio, la por lo menos una fuente activa de un óxido de aluminio, la por lo menos una fuente activa de un metal alcalino, iones hidróxido y el agente patrón orgánico son añadidos a agua desionizada para formar la mezcla de reacción. En una realización, se mezclan los componentes en ausencia del solvente agua desionizada, para suministrar una mezcla de reacción más concentrada. En una realización, la mezcla de reacción tiene una relación molar H₂O/SiO₂ de 15 a 20.

25 M es un catión de metal alcalino, preferiblemente sodio o potasio. Es adecuado cualquier compuesto que contiene metal alcalino que no es perjudicial para el proceso de cristalización. Las fuentes para los iones de metales alcalinos incluyen óxidos, hidróxidos, nitratos, sulfatos, halogenuros, oxalatos, citratos y acetatos de metales alcalinos. El agente (Q) orgánico patrón que actúa como una fuente del ion amonio cuaternario empleado puede suministrar ion hidróxido.

Q es un agente orgánico patrón que tiene la estructura



- 30 en la que R es un grupo alquilo C₁ a C₅ y A⁻ es un anión que no es perjudicial para la formación de la zeolita. Los ejemplos de grupos alquilo C₁ a C₅ incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo y neopentilo. En una realización, R es metilo; en otra realización, R es isopropilo. Los ejemplos representativos de aniones incluyen hidróxido, acetato, sulfato, carboxilato y halógenos, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro. En una realización, el anión es hidróxido. Los documentos de EEUU 5,053,373 y
- 35 5,252,527 divulgan una zeolita tal como SSZ-32 que es preparada usando un catión imidazolio como un agente orgánico patrón.

Pueden añadirse a o formarse en la mezcla de reacción sales, particularmente haluros de metal alcalino tales como cloruro de sodio. Ellas son divulgadas en la literatura como ayuda de cristalización de zeolitas, mientras previenen la oclusión de sílice en la red.

5 La mezcla de reacción es mantenida a una temperatura elevada hasta que se han formado los cristales de la zeolita. Generalmente las temperaturas durante el paso de cristalización hidrotérmica son mantenidas de 140°C a 200°C, más típicamente de 160°C a 190°C, y frecuentemente de 170°C a 180°C. Las condiciones suficientes para formar cristales de la zeolita comprenden calentamiento de la mezcla de reacción a una primera temperatura desde 175°C a 190°C por un periodo desde 12 a 48 horas; y reducción de la primera temperatura de la mezcla de reacción hasta una segunda temperatura desde 140°C a 170°C por un periodo adecuado de tiempo para formar cristales de la zeolita. Generalmente el periodo de cristalización es mayor a 1 día y más típicamente de 2 días a 10 días.

10 La cristalización hidrotérmica es conducida bajo presión y usualmente en un autoclave de modo que la mezcla de reacción es sometida a presión autógena. La mezcla de reacción puede ser agitada mientras se añaden los componentes, así como durante la cristalización. Durante el paso de cristalización hidrotérmica, puede permitirse que los cristales formen núcleos de manera espontánea desde la mezcla de reacción. La mezcla de reacción puede ser inoculada también con cristales de SSZ-32X tanto directamente, y para acelerar la cristalización, así como para minimizar la formación de contaminantes indeseados de aluminosilicato. En una realización, las semillas están presentes en la mezcla de reacción en una cantidad de 0.5 a 10 % en peso en la que el porcentaje de peso (% en peso) de las semillas se basa en el porcentaje en peso de SiO₂; en otra realización, las semillas están presentes en una cantidad de 1 a 5 % en peso.

15 En una realización, el método para fabricar una zeolita de cristal pequeño comprende además la vigilancia de por lo menos un parámetro viscométrico de la mezcla de reacción y la determinación de un punto final del proceso de síntesis de la zeolita. Durante la reacción, puede hacerse seguimiento a la extensión de la cristalización, midiendo en diferentes puntos de tiempo por lo menos un parámetro viscométrico de la mezcla de reacción. Se ha encontrado que durante la cristalización, ciertas propiedades de granel de la mezcla de reacción varían simultáneamente con el progreso del proceso de síntesis, permitiendo de ese modo la medición de las propiedades de granel de la mezcla de reacción, para formar una base para determinar el estado de una o más propiedades de la zeolita. Tales propiedades pueden incluir el estado de cristalización de la mezcla de reacción (tamaño de cristalita, grado de aglomeración de la cristalita) así como el rendimiento cuantitativo de producto, y características relacionadas con la actividad catalítica de la zeolita.

20 En una realización, el paso de seguimiento comprende la toma periódica de una muestra de la mezcla de reacción, el enfriamiento de dicha muestra hasta una temperatura definida previamente, y la medición del por lo menos un parámetro de viscosidad de cada muestra. La frecuencia con la cual se toma muestra de la mezcla de reacción puede ser horaria o a una frecuencia mayor o menor. Por ejemplo, pueden retirarse muestras del reactor a una frecuencia de una vez cada 10 minutos a 120 minutos, y típicamente una vez cada 15 minutos a 60 minutos. El enfriamiento de cada muestra hasta una temperatura definida previamente puede estar generalmente en el intervalo de 5°C a 50°C, típicamente de 10°C a 30°C, y frecuentemente de 15°C a 25°C. En general, el parámetro viscométrico de cada muestra es medido dentro de $\pm 0.2^\circ\text{C}$ de la temperatura definida previamente, típicamente dentro de $\pm 0.1^\circ\text{C}$, y frecuentemente dentro de $\pm 0.05^\circ\text{C}$ de la temperatura definida previamente. Después de ello, puede determinarse un punto final del proceso de síntesis de tamiz molecular, basado por ejemplo, en un cambio en el por lo menos un parámetro de viscosidad de la mezcla de reacción.

En una realización, el por lo menos un parámetro viscométrico de la mezcla de reacción es seleccionado del grupo que consiste en índice de rata de cizallamiento de viscosidad, viscosidad medida o combinación de ellos.

45 El índice de rata de cizallamiento de viscosidad de cada muestra de la mezcla de reacción puede ser cuantificado o determinado sometiendo la muestra a una pluralidad de ratas de cizallamiento a la temperatura definida previamente, y registrando un valor de tensión de cizallamiento correspondiente a cada una de la pluralidad de ratas de cizallamiento, para suministrar una pluralidad de valores de tensión de cizallamiento. Típicamente cada una de la pluralidad de ratas de cizallamiento puede estar dentro del intervalo de 100 s⁻¹ a 1000 s⁻¹. Después de ello, puede determinarse el índice de rata de cizallamiento de viscosidad (η) para las muestras, sobre la base de la pluralidad de ratas de cizallamiento y la correspondiente pluralidad de valores de tensión de cizallamiento, en los que la relación entre la rata de cizallamiento ($\dot{\gamma}$) y la tensión de cizallamiento (σ) es dada por: $\sigma \propto \dot{\gamma}^n$. Como un ejemplo, el índice de rata de cizallamiento de viscosidad (η) puede ser determinado ajustando una línea recta a la gráfica del logaritmo natural de los valores de tensión de cizallamiento ($\ln(\sigma)$, Pascals; eje y) versus el logaritmo natural los valores de rata de cizallamiento ($\ln(\dot{\gamma})$, s⁻¹; eje x). Usando este modelo, los fluidos newtonianos tienen $\eta = 1$, mientras los fluidos (pastas líquidas de mezcla de reacción) con cristalitas débilmente aglomeradas, exhibirán típicamente un comportamiento pseudoplástico (de adelgazamiento con el cizallamiento) con $\eta < 1$. En general, cuanto más pequeño es el índice de rata de cizallamiento de viscosidad de una pasta líquida, mayor es su grado de pseudoplasticidad.

La viscosidad medida puede ser determinada para cada una de una pluralidad de muestras de la mezcla de reacción, tomadas en una pluralidad de puntos en tiempo durante el proceso de síntesis de la zeolita. La viscosidad medida de cada muestra puede ser determinada mediante un reómetro, sometiendo la muestra a por lo menos una
5 correspondiente a la por lo menos una tasa de cizallamiento. Después de ello, puede determinarse la viscosidad medida (μ) de la muestra dividiendo la tensión de cizallamiento (σ) por la correspondiente tasa de cizallamiento (γ), es decir, $\mu = \sigma/\gamma$. Típicamente, la por lo menos una tasa de cizallamiento a la cual se somete la muestra, puede estar en el intervalo de 100 s^{-1} a 1000 s^{-1} .

El pH de la mezcla de reacción puede ser vigilado también durante la cristalización, por ejemplo, para suministrar
10 datos suplementarios para determinar o confirmar el estado de una o más propiedades de la zeolita. El uso de mediciones de pH para vigilar la cristalización es conocido en la técnica. Véase, por ejemplo, J. L. Casci et al., *Zeolites*, 3, 186-187 (1983); B. M. Lowe, *Zeolites*, 3, 300-305 (1983); S.I. Zones, *Zeolites*, 9, 458-467 (1989); y S.I. Zones et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 58, 263-277 (2003). Una ventaja del método de la presente invención es que las zeolitas son preparadas en ausencia de un componente de amina. Los métodos divulgados previamente
15 requerían la presencia de un componente de amina, que puede actuar como un amortiguador potencial. El retiro del componente de amina permite que se haga un mejor seguimiento mediante pH a los cambios asociados con la cristalización, permitiendo con ello que la reacción sea extinguida con mayor exactitud.

De acuerdo con ello, pueden usarse diferentes propiedades de la mezcla de reacción, tales como parámetros
20 viscométricos, para vigilar el progreso de la cristalización de la zeolita objetivo y determinar o predecir el punto final de la reacción. El punto final del proceso de síntesis puede ser determinado sobre la base de un cambio en la viscosidad medida de la mezcla de reacción, un cambio en el pH de la mezcla de reacción, o combinación de ellos. La figura 1 ilustra los cambios en viscosidad aparente y pH de muestras de pasta líquida, a medida que progresa una cristalización de SSZ-32X hasta un punto final de aproximadamente 65 horas. Además, la vigilancia del
25 progreso de la cristalización permite obtener mayores rendimientos de zeolitas del tamaño deseado de cristalita y menores de tamaño indeseable de cristalita (bien sea productos subcristalizados o sobrecristalizados).

De acuerdo con ello, durante la síntesis se estima por lo menos una propiedad de la zeolita, por ejemplo tamaño de
30 cristal o rendimiento, comparando uno o más valores de un parámetro medido de la mezcla de reacción con datos de una relación predeterminada entre la propiedad de la zeolita y la propiedad medida. La relación predeterminada entre la propiedad de la zeolita y la propiedad medida se deriva de uno o más procesos previos de síntesis, por ejemplo, usando el mismo o sustancialmente el mismo equipo, y la misma o sustancialmente la misma mezcla de
35 reacción y condiciones, durante las cuales por lo menos una propiedad medida y por lo menos una de las propiedades del tamiz fueron correlacionadas como una función del tiempo. Así, una vez se ha calibrado el sistema mediante correlación de las propiedades medidas de la mezcla de reacción con propiedades observadas de la zeolita, las propiedades medidas de la mezcla de reacción pueden servir como una base para determinar el progreso de la reacción, respecto a una o más propiedades de la zeolita, durante síntesis subsiguientes.

Una vez se han formado los cristales deseados de zeolita, se separa el producto sólido de la mezcla de reacción
40 mediante técnicas estándar de separación mecánica tales como filtración o centrifugación. Los cristales son lavados con agua y luego secados, por ejemplo, a 90°C a 150°C por desde 8 a 24 horas, para obtener los cristales de zeolita como es sintetizada. El paso de secado puede ser ejecutado a, o por debajo de, la presión atmosférica.

La zeolita de la invención tiene un tamaño de cristalita de 10 a 40 nanómetros; en una realización, un tamaño de
45 cristalita de 12 a 20 nanómetros.

En una realización, la zeolita de la invención tiene, en su forma como es sintetizada, una relación molar de sílice a
50 alúmina de 20 a menos de 72; en otra realización, una relación molar de sílice a alúmina de 20 a menos de 40.

La SSZ-32 estándar y la SSZ-32X tienen la topología estructural designada "MTT" por la International Zeolite
45 Association. Las zeolitas SSZ-32X sintetizadas de acuerdo con la presente invención pueden estar caracterizadas por su patrón de difracción de rayos X (XRD). La SSZ-32 estándar y la SSZ-32X pueden ser distinguidas mediante XRD porque el patrón XRD se amplía a medida que se reduce el tamaño de las cristalitas. La figura 2 compara la
50 ocurrencia de pico e intensidad relativa de SSZ-32X con la de la SSZ-32 estándar. Las líneas de XRD de polvo de la tabla 2 son representativas de SSZ-32 estándar calcinada. Las líneas de XRD de polvo de la tabla 3 son representativas de SSZ-32X calcinada, fabricada de acuerdo con esta invención.

ES 2 712 742 T3

Tabla 2 Picos característicos de XRD para SSZ-32 estándar calcinada

2-Theta ^(a) (grados)	Espaciamiento d (Angstroms)	Intensidad absoluta relativa (%) ^(b)
7.90 ^(c)	11.18	VS
8.12 ^(c)	10.88	VS
8.86	9.97	M
11.38	7.76	S
14.60	6.06	W
15.86	5.58	W
16.32	5.43	W
18.12	4.89	W
19.72	4.50	VS
20.96	4.24	VS
22.86	3.89	VS
24.02	3.70	VS
24.62	3.61	S-VS
25.28	3.52	M
25.98	3.43	S
28.26	3.16	W
31.60	2.83	W
35.52	2.52	S

^(a) ±0.20

^(b) los patrones de XRD de polvo suministrados se basan en una escala de intensidad relativa en la cual a la línea más fuerte en el patrón de rayos X se asigna un valor de 100; W (débil) es menor a 20; M (medio) está entre 20 y 40; S (fuerte) está entre 40 y 60; VS (muy fuerte) es mayor a 60.

^(c) estos picos pueden tener traslapamiento significativo y algunas veces son tratados como un pico individual.

Tabla 3 Picos característicos de XRD para SSZ-32X calcinada

2-Theta ^(a) (grados)	Espaciamiento d (Angstroms)	Intensidad absoluta relativa (%) ^(b)
8.1	10.88	M
8.9	9.88	W
11.4	7.78	M
16.1	5.51	W
19.8	4.49	VS
21.0	4.22	VS
23.0	3.86	VS
24.2	3.67	VS
25.4	3.50	S
26.1	3.41	S
31.6	2.83	W
35.6	2.52	M
36.7	2.45	W
44.8	2.02	W
^(a) ± 0.20		
^(b) los patrones de XRD de polvo suministrados se basan en una escala de intensidad relativa en la cual a la línea más fuerte en el patrón de rayos X se asigna un valor de 100: W (débil) es menor a 20; M (medio) está entre 20 y 40; S (fuerte) está entre 40 y 60; VS (muy fuerte) es mayor a 60		

5 Las variaciones en las relaciones molares de las especies de infraestructura de la muestra particular, debidas a cambios en las constantes de la red, pueden dar como resultado variaciones menores en el patrón de difracción. Adicionalmente los cristales suficientemente pequeños afectarán la forma e intensidad de los picos, conduciendo a un ensanchamiento significativo del pico. Las variaciones en el agente orgánico que sirve como patrón usado en la preparación y las variaciones en la relación molar Si/Al de diferentes preparaciones, también pueden dar como resultado variaciones menores en el patrón de difracción. La calcinación puede causar también desplazamientos menores en el patrón de XRD. A pesar de estas perturbaciones menores, la estructura de red básica de cristal permanece inalterada.

10 Los patrones de difracción de rayos X en polvo presentados aquí, fueron recolectados mediante técnicas estándar. La radiación era radiación CuK- α . Las alturas y posiciones del pico, como una función de 2θ donde θ es el ángulo Bragg, fueron leídas a partir de las intensidades relativas de los picos (con ajuste de la base), y puede calcularse d, el espaciamiento interplanar en Angstroms correspondiente a las líneas registradas.

15 La SSZ-32X puede ser usada como es sintetizada o puede ser tratada térmicamente (calcinada). Usualmente, es deseable retirar el catión de metal alcalino, mediante intercambio iónico y reemplazarlo con hidrógeno, amonio o

cualquier ion metálico deseado. La zeolita puede serle lixiviada con agentes quelantes, por ejemplo, EDTA o soluciones ácidas diluidas, para aumentar la relación molar sílice alúmina. La SSZ-32X puede ser también tratada con vapor. El tratamiento con vapor ayuda a estabilizar la red cristalina frente al ataque de ácidos.

5 La zeolita puede ser impregnada también con los metales, o, los metales pueden ser mezclados de modo físicamente íntimo con SSZ-32X usando métodos estándar conocidos en la técnica. Y, los metales pueden estar ocluidos en la red de cristal, teniendo los metales deseados presentes como iones en la mezcla de reacción a partir de la cual se prepara la zeolita SSZ-32X.

10 Las técnicas típicas de intercambio iónico involucran el contacto de la SSZ-32X con una solución que contiene una sal del catión o cationes de reemplazo deseados. Aunque puede emplearse una amplia variedad de sales, se prefieren particularmente los cloruros y otros haluros, nitratos y sulfatos. Las técnicas representativas de intercambio iónico son divulgadas en una amplia variedad de patentes, incluyendo los documentos de EEUU 3,140,249; 3,140,251; y 3,140,253. El intercambio iónico puede tener lugar bien sea antes o después de la calcinación de SSZ-32X.

15 A continuación del contacto de la solución de sal del catión de reemplazo deseado, típicamente la SSZ-32X es lavada con agua y secada a temperaturas que varían 65°C a 315°C. Después del lavado, puede calcinarse la SSZ-32X en aire o gas inerte a temperaturas que varían de 200°C a 820°C por períodos de tiempo que varían de 1 a 48 horas, o más, para producir un producto catalíticamente activo, especialmente útil en procesos de conversión de hidrocarburos.

20 La zeolita SSZ-32X descrita arriba puede ser convertida a su forma ácida y entonces puede ser mezclada con un precursor vehículo de óxido inorgánico refractario y una solución acuosa para formar una mezcla. Preferiblemente la solución acuosa es ácida. La solución actúa como un agente peptizante. El vehículo (también conocido como una matriz o aglutinante) puede ser elegido por ser resistente a las temperaturas y otras condiciones empleadas en los procesos de conversión orgánica. Tales materiales de matriz incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas de ocurrencia natural o sintética como materiales inorgánicos tales como arcillas, sílice y óxidos metálicos. Estos últimos pueden ocurrir naturalmente o pueden estar en forma de precipitados gelatinosos, soles o geles, incluyendo mezclas de sílice y óxidos metálicos. El uso de un material activo junto con la SSZ-32X sintética, esto es combinada con él, tiende a mejorar la conversión y selectividad del catalizador en ciertos procesos de conversión orgánica.

30 La SSZ-32X puede estar comúnmente compuesta con materiales de matriz porosa y mezclas de materiales de matriz tales como sílice, alúmina, titania, magnesia, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-zirconia, sílice-toria, sílice-berillia, sílice-titania, titania-zirconia así como composiciones ternarias tales como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-zirconia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-zirconia. La matriz puede estar en la forma de un cogel. Los materiales de matriz preferidos son alúmina y sílice. Es posible añadir metales para la mejora del desempeño catalítico, durante la síntesis verdadera de SSZ-32X, así como durante los últimos pasos en la preparación del catalizador. Los métodos de preparación incluyen intercambio iónico en estado sólido, el cual es logrado mediante medios térmicos, secado por atomización con una solución de sal metálica, y preparación de una pasta líquida en una solución de sal. La pasta líquida puede ser filtrada para recuperar la SSZ-32X, ahora cargada con metal.

40 Los materiales inactivos pueden servir de manera adecuada como diluyentes, para controlar la cantidad de conversión en un proceso dado, de modo que los productos pueden ser obtenidos de manera económica, sin usar otros medios para controlar la rata de reacción. Frecuentemente, los materiales de zeolita han sido incorporados dentro de arcillas que ocurren de modo natural, por ejemplo, bentonita y caolín. Estos materiales, por ejemplo arcillas, óxidos, etc., funcionan, en parte, como aglutinantes para el catalizador. Es deseable suministrar un catalizador que tiene buena fuerza de trituración, porque en la refinación de petróleo frecuentemente el catalizador es sometido a manipulación burda. Esta tiende a romper el catalizador hasta polvos, que causan problemas en el procesamiento.

45 Las arcillas que ocurren de modo natural, que pueden ser compuestas con la SSZ-32X sintética de esta invención, incluyen las familias de montmorillonita y caolín, cuyas familias incluyen las subbentonitas y los caolines comúnmente conocidos como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras, en las cuales el principal constituyente mineral es haloisita, caolinita, dickita, nacrita, o anauxita. Las arcillas fibrosas tales como sepiolita y atapulgita pueden ser usadas también como soportes. Tales arcillas pueden ser usadas en el estado crudo como fueron extraídas originalmente o pueden ser sometidas inicialmente a calcinación, tratamiento ácido o modificación química.

55 La mezcla de SSZ-32X y aglutinante puede ser formada hasta una amplia variedad de formas físicas. Hablando generalmente, la mezcla puede estar en la forma de un polvo, un gránulo, o un producto moldeado, tal como un extrudido que tiene un tamaño de partícula suficiente para pasar a través de un tamiz de malla 2.5 (Tyler) y ser retenido sobre un tamiz de malla 48 (Tyler). En casos donde el catalizador es moldeado, tal como por extrusión con

un aglutinante orgánico, la mezcla puede ser extrudida antes del secado, o secada o secada parcialmente y entonces extrudida. El producto extrudido seco es entonces tratado térmicamente usando procedimientos de calcinación.

5 La temperatura de calcinación puede variar de 199°C a 595°C. La calcinación puede ocurrir por períodos de tiempo que varían de 0.5 a 5 horas, o más, para producir un producto catalíticamente activo, especialmente útil en procesos de conversión de hidrocarburos.

10 El producto extrudido o partícula puede ser entonces cargado adicionalmente usando una técnica tal como impregnación, con un metal del grupo VIII para aumentar la función de hidrogenación. Puede ser deseable coimpregnar un metal modificador y metal del grupo VIII de una vez, como se divulga en el documento de EEUU 4,094,821. El metal del grupo VIII es preferiblemente níquel, platino, paladio o una combinación de ellos. Después de la carga, el material puede ser calcinado en el aire o gas inerte a temperaturas de 260°C a 482°C.

Ejemplos:

Los siguientes ejemplos son dados para ilustrar la presente invención. Sin embargo, debería entenderse que la invención no está limitada a las condiciones o detalles específicos descritos en estos ejemplos.

15 Ejemplo 1 (referencia)

Síntesis de SSZ-32X sin inoculación

20 Se preparó una mezcla de reacción para la síntesis de SSZ-32X mediante adición en secuencia a agua desionizada de lo siguiente: KOH 48% (M) acuoso, hidróxido de N,N'-diisopropilimidazolio 0.47M (Q), y sol de sílice recubierto con alúmina 1SJ612 de Nalco (una versión con 25 % en peso de sólidos, una relación SiO₂/Al₂O₃ de 35, y acetato como ion contrario). Las relaciones molares de los componentes de la mezcla de reacción fueron como sigue:

Componentes	Relación molar
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	35.0
H ₂ O/SiO ₂	33.86
OH-/SiO ₂	0.28
M/SiO ₂	0.24
Q/SiO ₂	0.04

Se calentó la mezcla de reacción a 170°C durante un período de 8 horas y se agitó continuamente a 150 rpm por 135 horas a 170°C.

25 El pH y la viscosidad aparente de la mezcla de reacción fueron vigilados a lo largo del curso de la reacción para determinar el punto final de la reacción.

30 Se determinó la viscosidad medida usando técnicas estándar a presión atmosférica, usando un reómetro de tensión controlado, equipado con un cono y geometría de placa. Se tomaron del autoclave muestras de pasta líquida caliente cada hora, durante el proceso de síntesis de la zeolita y se enfriaron cuidadosamente a través de un intercambiador de calor, hasta temperaturas por debajo del punto de ebullición, antes de ser transferidas a un contenedor cerrado para minimizar los cambios de composición de las pérdidas de vapor. Se enfrió activamente la muestra en el contenedor cerrado, hasta aproximadamente 25°C. La misma muestra puede ser usada para medición del índice de rata de cizallamiento de viscosidad y el pH.

35 Cada muestra de pasta líquida enfriada fue mezclada o agitada antes de cargarla en la placa del reómetro, para asegurar la homogeneidad de la muestra, y se mantuvo la homogeneidad de la muestra después de cargar, sometiendo la muestra a una rata preliminar de cizallamiento de 1000 s⁻¹ durante por lo menos 30 s con objeto de equilibrar la mezcla a 25.0°C. Después de ello, cada muestra fue sometida a ratas de cizallamiento de 100 s⁻¹, 200 s⁻¹, 500 s⁻¹, y 1000 s⁻¹ a 25.0°C, y se registraron los correspondientes valores de tensión de cizallamiento necesarios para mantener aquellas ratas de cizallamiento. Se determinó entonces la "viscosidad medida" de cada muestra, dividiendo la tensión de cizallamiento medida, por su correspondiente rata de cizallamiento.

Se detectó el punto final de la reacción a un tiempo de reacción (a temperatura) de aproximadamente 135 horas.

Mediante análisis de XRD en polvo se determinó que el producto era SSZ-32X.

El tiempo de reacción para síntesis de SSZ-32X puede ser acortado considerablemente mediante la inclusión de cristales de semilla en la mezcla de reacción.

5 Ejemplo 2 (Referencia)

Síntesis de SSZ-32X con inoculación

Se preparó una mezcla de reacción para la síntesis de SSZ-32X mediante adición de los mismos componentes del Ejemplo 1, excepto que incluyeron semillas de SSZ-32X (3.5 % en peso basado en el contenido de SiO₂) en la mezcla de reacción. Las relaciones molares de los componentes de la mezcla de reacción fueron como sigue:

Componentes	Relación molar
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	35.00
H ₂ O/SiO ₂	33.00
OH-/SiO ₂	0.27
M/SiO ₂	0.21
Q/SiO ₂	0.06
% de semilla	3.5%

10

Se calentó la mezcla de reacción a 170°C durante un período de 8 horas y se agitó continuamente a 150 rpm por aproximadamente 65 horas a 170°C.

15 El pH y la viscosidad aparente de la mezcla de reacción fueron vigilados a lo largo del curso de la reacción para determinar el punto final de la reacción. El punto final de la reacción fue evidenciado a un tiempo de reacción (a temperatura) de aproximadamente 65 horas (véase la figura 1).

La muestra de zeolita fue calcinada a 595°C y se realizó intercambio iónico a la forma de amonio, como se describe en el documento de EEUU 7,390,763. La muestra fue precalentada a 450°C para retirar el amoníaco antes de la determinación del volumen de microporo, de acuerdo con ASTM D4365. El producto tenía un volumen de microporo de 0.034 cc/g. En contraste, la SSZ-32 estándar tenía un volumen de microporo de aproximadamente 0.06 cc/g.

20 Mediante análisis de XRD en polvo se confirmó que el producto era SSZ-32X.

Ejemplo 3 (referencia)

Síntesis de SSZ-32X con inoculación

25 Se preparó una mezcla de reacción para la síntesis de SSZ-32X, mediante adición de los mismos componentes del Ejemplo 1, excepto que se incluyeron semillas de SSZ-32X (3.15 % en peso basado en el contenido de SiO₂) en la mezcla de reacción. Se obtuvieron cristales semilla de una preparación previa de SSZ-32X, véase por ejemplo, ejemplo 1. Las relaciones molares de los componentes de la mezcla de reacción fueron como sigue:

Componentes	Relación molar
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	35.00
H ₂ O/SiO ₂	31.00
OH-/SiO ₂	0.27

ES 2 712 742 T3

Componentes	Relación molar
M/SiO ₂	0.23
Q/SiO ₂	0.04
% de semilla	3.15%

Se calentó la mezcla de reacción a 170°C durante un período de 8 horas y se agitó continuamente a 150 rpm por aproximadamente 65 horas a 170°C.

5 El pH y la viscosidad aparente de la mezcla de reacción fueron vigilados a lo largo del curso de la reacción para determinar el punto final de la reacción. El punto final de la reacción fue evidenciado a un tiempo de reacción (a temperatura) de aproximadamente 65 horas.

El análisis mostró que el producto tenía una relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 29. Mediante análisis de XRD en polvo se confirmó que el producto era SSZ-32X. El producto tenía un volumen de microporo de 0.035 cc/g como se determina mediante ASTM D4365.

10 **Ejemplo 4**

Síntesis de SSZ-32X a través de un método de dos temperaturas

Se sintetizó otra muestra de SSZ-32X mediante adición de los mismos componentes del Ejemplo 2, excepto que se calentó la mezcla de reacción a una temperatura inicial más alta, por un periodo de tiempo. Se obtuvieron cristales semilla de una preparación previa de SSZ-32X véase, por ejemplo, ejemplo 1. Las relaciones molares de los componentes de la mezcla de reacción fueron como sigue:

15

Componentes	Relación molar
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	35.0
H ₂ O/SiO ₂	31.01
OH-/SiO ₂	0.27
M/SiO ₂	0.23
Q/SiO ₂	0.04
% de semilla	3.07

Se calentó la mezcla de reacción a 180°C durante un período de 8 horas y se agitó continuamente a 150 rpm por 39 horas a 180°C.

20 El pH y la viscosidad aparente de la mezcla de reacción fueron vigilados a lo largo del curso de la reacción para determinar el punto final de la reacción. Se permitió que la mezcla de reacción enfriara a 170°C durante 1 hora y entonces se mantuvo a 170°C por 7.8 horas, a la cual se había alcanzado time el punto final de la reacción.

Mediante análisis de XRD en polvo se determinó que el producto era SSZ-32X.

25 En una preocupación de que los productos de la invención pudiesen ser una mezcla de cristales pequeños y considerable material amorfo, se analizó el producto del ejemplo 4 mediante Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM). A.W. Burton et al. en Microporous Mesoporous Mater. 117, 75-90, 2009 divulgan métodos para la medición TEM. El trabajo de microscopía demostró que el producto correspondía a cristales de SSZ-32 uniformemente pequeños (el producto era SSZ-32X) con muy poca evidencia de material amorfo. Las mediciones por TEM mostraron cristales elongados con un promedio de longitud de aproximadamente 16 nanómetros y un

promedio de ancho de aproximadamente 8 nanómetros. En contraste, los cristales de SSZ-32 estándar son elongados con un promedio de longitud de aproximadamente 170 nanómetros.

Ejemplo 5 (referencia)

Síntesis de SZ-32X vía método concentrado

- 5 Se sintetizó otra muestra de SSZ-32X mediante adición de los mismos componentes del Ejemplo 2, excepto que se eliminó el agua desionizada, para suministrar una mezcla de reacción más concentrada. Se obtuvieron cristales semilla de una preparación previa de SSZ-32X véase, por ejemplo, Ejemplo 1. Las relaciones molares de los componentes de la mezcla de reacción fueron como sigue:

Componentes	Relación molar
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	35.0
H ₂ O/SiO ₂	17.00
OH-/SiO ₂	0.25
M/SiO ₂	0.19
Q/SiO ₂	0.06
% de semilla	3.52

- 10 Se calentó la mezcla de reacción a 170°C durante un período de 8 horas y se agitó continuamente a 150 rpm por 65 horas a 170°C.

El pH y la viscosidad aparente de la mezcla de reacción fueron vigilados a lo largo del curso de la reacción para determinar el punto final de la reacción. El punto final de la reacción fue evidenciado a un tiempo de reacción (a temperatura) de aproximadamente 65 horas.

- 15 A través de análisis de XRD en polvo se determinó que el producto era SSZ-32X. Las mediciones de TEM mostraron cristales elongados con un promedio de longitud de aproximadamente 17 nanómetros y un promedio de anchura de aproximadamente 9 nanómetros.

Ejemplo 6 (referencia)

SSZ-32X sobre cristalizado

- 20 Se preparó una mezcla de reacción para la síntesis de SSZ-32X mediante adición de los mismos componentes del Ejemplo 1, excepto que incluyeron semillas de SSZ-32X (3.15 % en peso basado en el contenido de SiO₂) en la mezcla de reacción. Las relaciones molares de los componentes de la mezcla de reacción fueron como sigue:

Componentes	Relación molar
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	35.00
H ₂ O/SiO ₂	31.00
OH-/SiO ₂	0.27
M/SiO ₂	0.23
Q/SiO ₂	0.04

ES 2 712 742 T3

Componentes	Relación molar
% de semilla	3.15%

Se calentó la mezcla de reacción a 170°C durante un período de 8 horas y se agitó continuamente a 150 rpm por aproximadamente 90 horas a 170°C.

5 El pH y la viscosidad aparente de la mezcla de reacción fueron vigilados a lo largo del curso de la reacción para determinar el punto final de la reacción. El punto final de la reacción fue evidenciado a un tiempo de reacción (a temperatura) de aproximadamente 65 horas pero se permitió que la reacción continuará por 25 horas adicionales después de determinado el punto final, para suministrar SSZ-32X sobrecristalizado.

10 Mediante análisis por XRD en polvo se determinó que el producto era SSZ-32X. El producto, como se determina por mediciones de TEM, mostró cristales elongados con un promedio de longitud de por lo menos 43 nanómetros y un promedio de anchura de por lo menos 23 nanómetros. Los cristales particularmente deseables de SSZ-32X tienen típicamente un tamaño de cristalita de no más de 40 nanómetros.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una zeolita SSZ-32 de cristal pequeño, que comprende

(a) preparación de una mezcla de reacción que comprende:

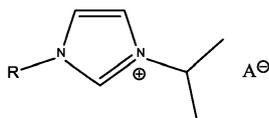
(i) por lo menos una fuente activa de un óxido de silicio;

5 (ii) por lo menos una fuente activa de un óxido de aluminio;

(iii) por lo menos una fuente activa de un metal alcalino;

(iv) iones hidróxido; y

(v) un agente patrón orgánico que tiene la estructura:



10 en la que R es un grupo alquilo C₁ a C₅ y A⁻ es un anión que no es perjudicial para la cristalización de la zeolita; y

(b) mantenimiento de la mezcla de reacción bajo condiciones suficientes para formar cristales de la zeolita en el que la zeolita es preparada en ausencia de un componente de amina; en el que la zeolita tiene un tamaño de cristallita de 10 a 40 nanómetros;

15 en el que la mezcla de reacción tiene una composición en términos de relaciones molares que caen dentro de los intervalos siguientes:

Relación molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20 - < 72
Relación molar H ₂ O/SiO ₂	15 - 35
Relación molar OH ⁻ /SiO ₂	0.07 - 1.0
Relación molar M/SiO ₂	0.02 - 0.5
Relación molar Q/SiO ₂	0.02 - 0.5

en el que M es un catión de metal alcalino; y Q es el agente patrón orgánico; y

20 en el que las condiciones son suficientes para formar cristales de la zeolita y comprenden el calentamiento de la mezcla de reacción a una primera temperatura desde 175°C a 190°C por un periodo desde 12 to 48 horas; y reducción de la primera temperatura de la mezcla de reacción hasta una segunda temperatura desde 140°C a 170°C por un periodo de tiempo adecuado para formar cristales de la zeolita.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la relación molar H₂O/SiO₂ es 15 a 20.

3. El método de la reivindicación 1, en el que la por lo menos una fuente activa de un óxido de silicio y la por lo menos una fuente activa de un óxido de aluminio son derivadas de una fuente común.

25 4. El método de la reivindicación 1, en el que el agente orgánico patrón es hidróxido de N-metil-N'-isopropil imidazolio.

5. El método de la reivindicación 1, en el que el agente orgánico patrón es hidróxido de N,N'-diisopropil imidazolio.

6. El método de la reivindicación 1, en el que la zeolita tiene, en su forma como es sintetizada, una relación molar de sílice a alúmina de 20 a menos de 40.

30 7. El método de la reivindicación 1, en el que la zeolita tiene un tamaño de cristallita de 12 a 20 nanómetros.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la zeolita tiene, en su forma calcinada, un patrón de

ES 2 712 742 T3

difracción de rayos X sustancialmente como se muestra en la siguiente tabla:

2-Theta (grados)	Espaciamiento d (Angstroms)	Intensidad absoluta relativa (%)
8.1	10.88	M
8.9	9.88	W
11.4	7.78	M
16.1	5.51	W
19.8	4.49	VS
21.0	4.22	VS
23.0	3.86	VS
24.2	3.67	VS
25.4	3.50	S
26.1	3.41	S
31.6	2.83	W
35.6	2.52	M
36.7	2.45	W
44.8	2.02	W.

9. El método de la reivindicación 1 que comprende además la vigilancia de por lo menos un parámetro viscométrico de la mezcla de reacción; y la determinación de un punto final.

5 10. El método de la reivindicación 9, en el que el por lo menos un parámetro viscométrico de la mezcla de reacción es seleccionado del grupo que consiste en índice de rata de cizallamiento de viscosidad, viscosidad medida, o combinación de ellos.

11. El método de la reivindicación 9, en el que el punto final es determinado sobre la base de un cambio de viscosidad medida de la mezcla de reacción, un cambio en pH de la mezcla de reacción, o combinación de ellos.

10

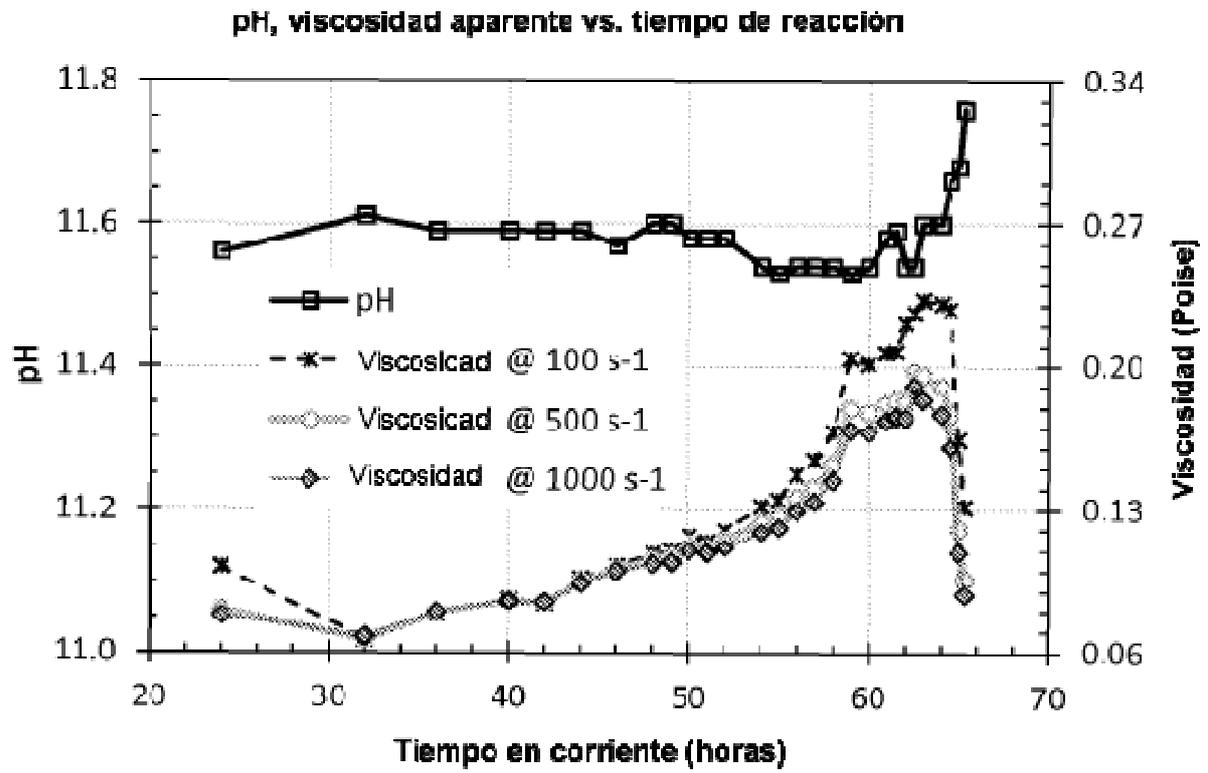


Figura 1

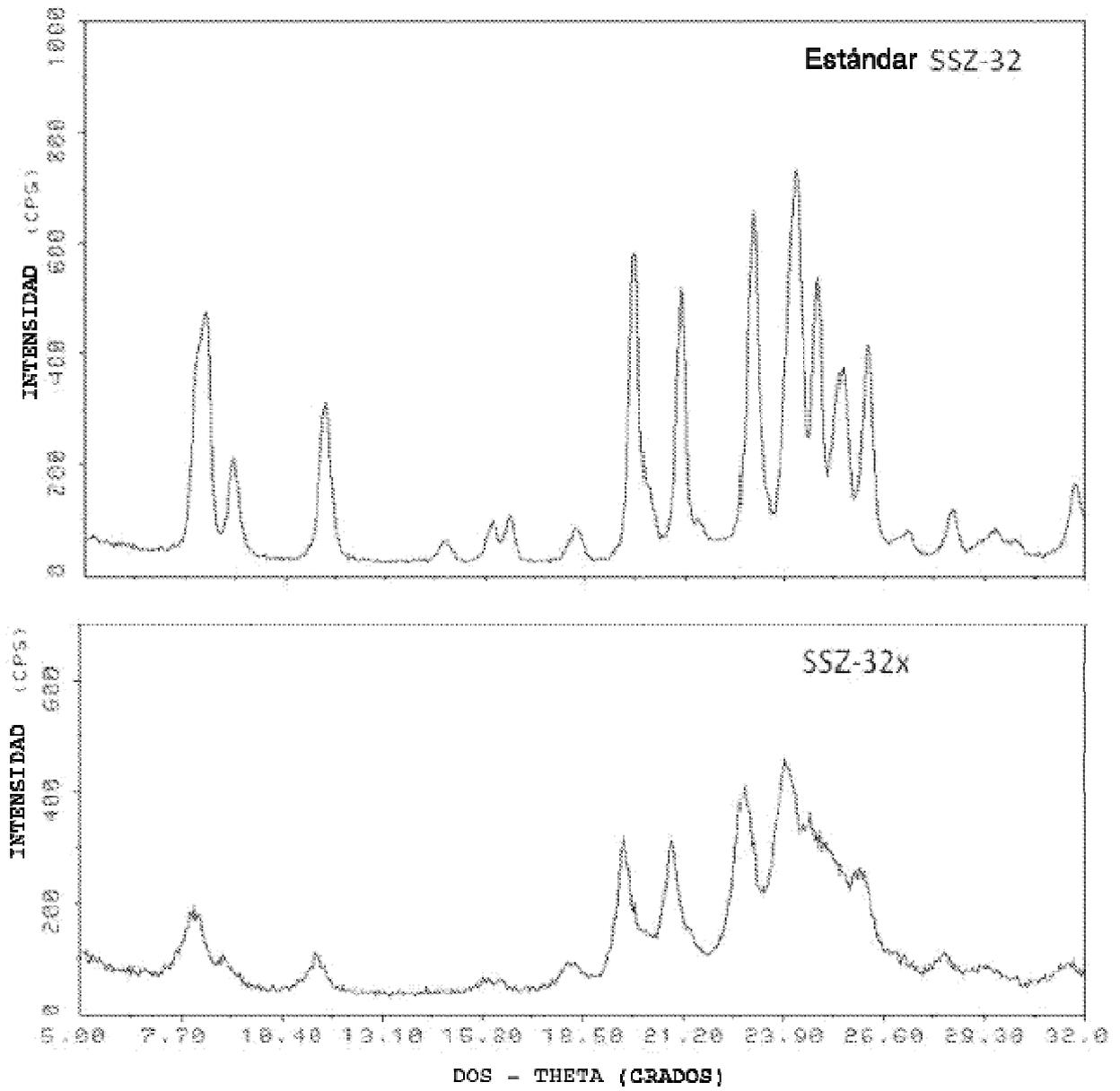


Figura 2