

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 840**

51 Int. Cl.:

C01B 39/02 (2006.01)

G05D 11/12 (2006.01)

C01B 39/04 (2006.01)

C01B 39/46 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2011 PCT/US2011/046211**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12060911**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2011 E 11838385 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 2635526**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de tamices moleculares**

30 Prioridad:
05.11.2010 US 940785

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2020

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

72 Inventor/es:
**ZIEMER, JAMES, N.;
DAVIS, TRACY, M.;
ZONES, STACEY, I. y
OJO, ADEOLA**

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 761 840 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

Procedimiento para la preparación de tamices moleculares

Campo técnico

La invención se refiere en general a procedimientos para la síntesis de tamices moleculares.

5 Antecedentes

Los tamices moleculares son una clase importante de materiales usados en la industria química para procesos tales como purificación de corrientes de gas y conversiones de hidrocarburos. Los tamices moleculares son sólidos porosos que tienen poros interconectados de diferentes tamaños. Los tamices moleculares tienen típicamente una estructura de poro cristalina mono-, di- o tridimensional, que adsorbe de manera selectiva moléculas que pueden entrar a los poros y excluye aquellas moléculas que son demasiado grandes.

El tamaño de poro, la forma de poro, espacios o canales intersticiales, composición, morfología del cristal y estructura son unas pocas características de los tamices moleculares, que determinan su uso en diferentes procesos de adsorción y conversión de hidrocarburos.

15 Durante la síntesis los reactivos son mezclados para formar un "gel" que puede ser madurado a una temperatura por un período dado, antes de que reaccione por un tiempo para suministrar un tamiz molecular cristalino. Los procedimientos convencionales usados en la síntesis de estos materiales pueden emplear reactores o autoclaves para la mezcla por pasos, maduración del gel y cristalización final del producto. Los tamices moleculares pueden ser fabricados también en un procedimiento continuo. Debido a los costes asociados con tales cristalizadores, es ventajoso maximizar la producción de cada unidad, lo cual convencionalmente puede ser logrado por dos vías: 20 minimizar el tiempo de cristalización o maximizar el rendimiento.

Con objeto de minimizar el tiempo de cristalización, se acostumbra vigilar el grado de cristalización, de modo que pueda terminarse la reacción tan pronto como el producto logra un rendimiento requerido. De modo convencional, el punto de terminación es determinado mediante el retiro de una muestra de la mezcla de reacción y medición de su cristalinidad mediante difracción de rayos X (XRD) en polvo sobre una muestra seca. Esto es relativamente intensivo en términos de sus requerimientos de tiempo y trabajo, y en general no es adecuado para la vigilancia del progreso de cristalización, dado que no suministra resultados con la suficiente rapidez para permitir control satisfactorio de las variables de proceso.

Típicamente las metodologías para la determinación del período apropiado de reacción están dirigidas más a maximizar el rendimiento de producto, que a lograr otras propiedades tales como un tamaño particular de cristal. Además, frecuentemente el máximo rendimiento de producto es alcanzado mucho antes de terminar el período de reacción, consumiendo de ese modo innecesariamente tiempo y recursos, y algunas veces dando fases de subproductos indeseados. Las variaciones de proceso de lote a lote pueden generar también propiedades físicas inconsistentes entre los lotes. En ausencia de un procedimiento confiable para la determinación del punto final de la síntesis, puede calentarse la mezcla de reacción por un período de tiempo innecesariamente prolongado, con la producción concomitante de cristales grandes indeseados. Sería deseable tener un método de vigilancia del progreso de la cristalización, para procedimientos de síntesis de tamiz molecular en lote y en continuo, que podrían suministrar información sobre la cristalización, más rápidamente que el análisis convencional de XRD en polvo.

También sería deseable vigilar el progreso de la cristalización del tamiz molecular, de modo que pudiera predecirse el punto final de la reacción de síntesis con anticipación al verdadero punto final. La determinación temprana del punto final de la reacción permitiría detener el proceso de síntesis en un momento en que los cristales del tamiz molecular son deseables al máximo, por ejemplo respecto al tamaño del cristal.

Por ello, existe una necesidad por procedimientos para la vigilancia de la cristalización durante la síntesis del tamiz molecular, que permita la detección temprana del punto final de la reacción, habilitando con ello la producción consistente y confiable de tamices moleculares que tienen características deseables, en la cantidad mínima de tiempo y con máxima eficiencia energética.

El documento GB2005653 describe un procedimiento para la preparación de zeolitas mediante cristalización hidrotérmica de un gel de aluminio-silicato fabricado mediante combinación de soluciones de fuentes de sílice, alúmina y metal alcalino de forma que se produce un gel completamente disperso de apariencia cremosa translúcida y sin partículas visibles de gel.

50 El documento WO2005042144 describe un procedimiento para hacer SSZ-32X.

El documento US2003187312 describe la fabricación de una composición de catalizador de tamiz molecular,

mediante formación de una pasta líquida, combinando un tamiz molecular, un aglutinante y un material de matriz, en el que la pasta líquida tiene un pH, por encima o por debajo del punto isoeléctrico del tamiz molecular.

5 Follens et al. "Viscosity sensing in heated alkaline zeolite synthesis media" Physical Chemistry Chemical Physics, (20090101), vol. 11, no. 16, página 2854, describe la vigilancia in situ de la viscosidad durante la formación del cristal de zeolita.

Resumen de la invención

10 En un aspecto, la invención está dirigida hacia un procedimiento para la síntesis de un tamiz molecular que comprende: el suministro de una mezcla de reacción suficiente para sintetizar el tamiz molecular; mantenimiento de la mezcla de reacción bajo condiciones de cristalización; vigilancia de por lo menos un parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción, en la que el paso de vigilancia comprende:

- a) retiro periódico de una muestra de la mezcla de reacción;
- b) enfriamiento de cada muestra hasta una temperatura preestablecida; y
- c) medición del por lo menos un parámetro de viscosidad de cada muestra; o

15 a) retiro periódico de una muestra de la mezcla de reacción;

- b) sujeción de cada muestra a una pluralidad de tasas de cizallamiento;
- c) registro de una tensión de cizallamiento que corresponde a cada una de la pluralidad de tasas de cizallamiento, para suministrar una pluralidad de valores de tensión de cizallamiento; y
- d) determinación de un índice de tasa de cizallamiento de viscosidad para cada muestra; y

20 determinación de un punto final con base en la vigilancia del por lo menos un parámetro viscosimétrico, en la que el punto final es la etapa de la reacción o proceso cuando el producto objetivo ha sido formado y ha obtenido por lo menos un atributo o característica del producto deseados.

25 También se describe en esta memoria un procedimiento para la vigilancia de la cristalización de un tamiz molecular de una mezcla de reacción, durante un proceso de síntesis de un tamiz molecular en el que el procedimiento comprende: vigilancia de por lo menos un parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción; y determinación de un punto final del proceso de síntesis del tamiz molecular.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 suministra una comparación entre los patrones XRD de SSZ-32 estándar y SSZ-32 de cristal pequeño (denominado en lo sucesivo como SSZ-32X).

30 La figura 2 muestra cambios en la viscosidad aparente y pH de las muestras de pasta líquida, durante un proceso de síntesis de tamiz molecular.

La figura 3 demuestra las diferencias observadas en la viscosidad medida frente a la tasa de cizallamiento, para muestras de pasta líquida en dos etapas diferentes de síntesis de un tamiz molecular.

La figura 4 da el logaritmo natural de la tensión de cizallamiento frente al logaritmo natural de la tasa de cizallamiento, para muestras de pasta líquida en diferentes etapas de una síntesis de un tamiz molecular.

35 La figura 5 muestra los cambios correspondientes en índice de tasa de cizallamiento de viscosidad y pH del proceso de síntesis de tamiz molecular, representado en la figura 2.

Descripción detallada

A lo largo de la memoria se usarán los siguientes términos y tendrán los siguientes significados, a menos que se indique de otra forma.

40 El término "viscosidad medida" se refiere a un valor de la viscosidad de un fluido, tal como una mezcla de reacción para síntesis de tamiz molecular, según 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 momento debido, por ejemplo, a diferencias en la dinámica de la agregación y desagregación de cristalita en un reactor y en una muestra retirada del reactor. Sin embargo, se ha encontrado que los cambios durante el tiempo de la viscosidad medida de muestras de

45 la mezcla de reacción, tienen un valor predictivo en la determinación del punto final de la síntesis de tamiz molecular.

Los términos "viscosidad medida" y "viscosidad aparente" pueden ser usados en esta memoria, de manera intercambiable y como sinónimos.

El término "índice de tasa de cizallamiento de viscosidad" se refiere a una medida de la desviación de las características de flujo newtoniano de un fluido, tal como una pasta líquida de reacción para la síntesis de tamiz molecular. El grado de desviación del comportamiento de fluido newtoniano puede ser cuantificado asumiendo un modelo de flujo de Herschel-Bulkley, en el que la relación entre la tensión de cizallamiento (σ) y tasa de cizallamiento ($\dot{\gamma}$) es dada por:

$$\sigma \propto \dot{\gamma}^n$$

El exponente de Herschel-Bulkley, o índice (n) de tasa de cizallamiento de viscosidad, puede ser determinado ajustando una línea recta a una gráfica del logaritmo natural de los datos de la tensión de cizallamiento (Pascals; eje y) frente a los datos de logaritmo natural de la tasa de cizallamiento (s^{-1} ; eje x). El término índice de tasa de cizallamiento de viscosidad puede ser abreviado en esta memoria como "índice de cizallamiento."

El término "punto final" se refiere a la etapa de la reacción o proceso cuando el producto objetivo ha sido formado y ha logrado por lo menos una característica o atributo de producto deseados, 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 del(los) atributo(s) deseado(s) de producto, por ejemplo, en relación con el(los) uso(s) pretendido(s) para el producto.

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

En esta memoria se describe un procedimiento para la síntesis de un tamiz molecular que comprende: el suministro de una mezcla de reacción suficiente para sintetizar el tamiz molecular; mantenimiento de la mezcla de reacción bajo condiciones de cristalización; vigilancia de por lo menos un parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción; y determinación de un punto final basado en la vigilancia del por lo menos un parámetro viscosimétrico.

El procedimiento de la presente invención puede ser usado para fabricar una multiplicidad de tamices moleculares. Los ejemplos no limitantes incluyen las zeolitas y sus zeotipos que tienen los tipos de infraestructura descritos en Atlas of Zeolite Framework Types, Ch. Baerlocher, L.B. McCusker y D.H. Olson, 6a edición revisada, Elsevier, Amsterdam (2007), incluyendo mezclas físicas e intercrecimientos estructurales de ellas.

En general, un tamiz molecular puede ser preparado mediante contacto bajo condiciones de cristalización, de una mezcla de reacción que comprende: (1) por lo menos una fuente de por lo menos un óxido de un elemento (Y) tetravalente; (2) opcionalmente, una o más fuentes de uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en óxidos de elementos trivalentes, óxidos de elementos pentavalentes, y mezclas (W) de ellos; (3) iones hidróxido; y (4) un agente (SDA) que dirige la estructura.

Típicamente, los tamices moleculares sintetizados usando los procedimientos de la presente invención, contienen uno o más elementos (Y) tetravalentes de infraestructura, y opcionalmente en elemento trivalente, un elemento pentavalente, o una mezcla (W) de ellos, y están representados por la relación (m) de tasa molar:

$$m = YO_2 / W_2O_a$$

en la que: Y es seleccionado del grupo que consiste en elementos tetravalentes de los grupos 4 a 14 de la Tabla Periódica, y mezclas de ellos; W es seleccionado del grupo que consiste en elementos trivalentes y elementos pentavalentes de los grupos 3 a 13 de la Tabla Periódica, y mezclas de ellos; y la variable a estequiométrica es igual al estado de valencia la variable W composicional (esto es, cuando W es trivalente, a = 3; y cuando W es pentavalente, a = 5)

La relación de Y a W (por ejemplo, sílice a alúmina para las zeolitas) puede variar de acuerdo con una aplicación de uso final pretendida en particular para el tamiz molecular. En una realización, el tamiz molecular puede tener una elevada concentración de elementos tetravalentes (por ejemplo, un tamiz alto en sílice) en el cual (m) tiene un valor elevado, típicamente de 20 a ∞ . En otra realización, el tamiz molecular puede tener una elevada concentración de elementos trivalentes y/o pentavalentes (por ejemplo, un tamiz alto en alúmina) en el cual la relación (m) molar tiene un valor inferior a 4.

El producto obtenido de la síntesis dependerá, naturalmente, del sistema seleccionado de síntesis y puede ser, por ejemplo, un tamiz molecular de tamaño de poro pequeño, tal como SSZ-13, SSZ-16, SSZ-36, SSZ-39, SSZ-50, SSZ-52, o SSZ-73; un tamiz molecular de tamaño de poro intermedio, tal como SM-3, SM-6, SSZ-32, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, o ZSM-57; o un tamiz molecular de tamaño de poro grande, tal como zeolita Y, SSZ-26, SSZ-33, SSZ-64, ZSM-4 o ZSM-20. La invención no está limitada a ningún tipo particular de zeolitas o tamices moleculares.

Y puede ser seleccionado del grupo que consiste en Ge, Si, Ti, y mezclas de ellos. En una realización, Y puede ser seleccionado del grupo que consiste en Ge, Si, y mezclas de ellos. En otra realización, Y es Si. Las fuentes de elementos seleccionados para la variable Y de composición incluyen óxidos, hidróxidos, acetatos, oxalatos, sales de amonio y sulfatos de el(los) elemento(s) seleccionado(s) para Y. En una realización, cada una de las fuentes de el(los) elemento(s) seleccionado(s) para la variable Y de composición es un óxido. Cuando Y es Si, las fuentes útiles para Si incluyen sílice pirógena, silicatos precipitados, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, tetra-alquil ortosilicatos (por ejemplo, tetraetil ortosilicato), e hidróxidos de sílice. En una realización, las fuentes útiles para Si incluyen soles de nanopartículas de sílice recubiertas con alúmina. Las fuentes útiles para Ge incluyen óxido de germanio y etóxido de germanio.

W puede ser seleccionado del grupo que consiste en elementos de los grupos 3 a 13 de la Tabla Periódica. En una realización, W es seleccionado del grupo que consiste en Ga, Al, Fe, B, In, y mezclas de ellos. En otra realización, W es seleccionado del grupo que consiste en Al, B, Fe, Ga, y mezclas de ellos. Las fuentes de elementos seleccionados para la variable W opcional de composición incluyen óxidos, hidróxidos, acetatos, oxalatos, sales de amonio y sulfatos de el(los) elemento(s) seleccionado(s) para W. Cuando W es Al, las fuentes típicas de óxido de aluminio incluyen aluminatos, alúmina, y compuestos de aluminio tales como $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(OH)_3$, arcillas de caolín, y otras zeolitas.

Los tamices moleculares de aluminofosfato metálico pueden ser sintetizados usando el procedimiento de esta invención. En una realización, los tamices moleculares de aluminofosfato metálico pueden ser representados por la fórmula empírica, sobre una base anhidra, $mR:(M_xAl_yP_z)O_2$, en la que R representa por lo menos un agente de dirección de estructura; m es el número de moles de R por mol de $(M_xAl_yP_z)O_2$ y m tiene un valor de 0 a 1; y x, y, y z representan la fracción molar de Al, P y M, en la que M es un metal seleccionado de los grupos 1 a 10 de la Tabla Periódica. En una realización, M es seleccionado del grupo que consiste en Si, Ge, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, Zn, Zr, y mezclas de ellos. En una realización, m mayor a o igual a 0.2, y x, y y z son mayores a o iguales a 0.01. En otra realización, x es de 0.01 a 0.2, y es de 0.4 a 0.5, y z es de 0.3 a 0.5.

Los tamices moleculares de aluminofosfato metálico incluyen tamices moleculares de silicoaluminofosfato (SAPO), tamices moleculares de aluminofosfato (AIPO), y forma de ellos sustituidas con metal. Los ejemplos no limitantes de tamices moleculares de SAPO y AIPO bajo la presente invención incluyen tamices moleculares seleccionados del grupo que consiste en SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44, SAPO-47, SAPO-56, AIPO-5, AIPO-11, AIPO-18, AIPO-31, AIPO-34, AIPO-36, AIPO-37, AIPO-46, tamices moleculares de ellos, que contienen metal, y mezclas de ellos. En una realización, el tamiz molecular es seleccionado del grupo que consiste en SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, SAPO-56, AIPO-18 AIPO-34, tamices moleculares de ellos que contienen metal, y mezclas de ellos.

Dependiendo del tamiz molecular objetivo particular, puede emplearse un agente de dirección de estructura (SDA), con objeto de promover la cristalización del producto objetivo. Como es bien sabido por aquellos expertos en la técnica, el SDA particular usado en la síntesis de un tamiz molecular puede ser seleccionado de acuerdo con el tamiz molecular objetivo particular.

Una persona experta en la técnica entenderá que los tamices moleculares descritos en esta memoria pueden contener impurezas, tales como materiales amorfos, celdas unitarias que tienen topología de infraestructura que no coinciden con el tamiz molecular, y/u otras impurezas (por ejemplo, ciertos materiales orgánicos).

La mezcla de reacción es mantenida bajo condiciones de cristalización, por ejemplo, a una temperatura elevada. Generalmente, las condiciones de reacción incluyen una temperatura en el intervalo de 125°C a 220°C, típicamente de 150°C a 200°C, y frecuentemente de 160°C a 180°C. La reacción puede ser llevada a cabo bajo condiciones hidrotérmicas. En una realización, la reacción puede ser ejecutada en un autoclave de modo que la mezcla de reacción es sometida a presión autógena. La mezcla de reacción puede ser sometida a agitación o sacudimiento suave durante el paso de cristalización, por ejemplo, generalmente a una velocidad en el intervalo de 140 rpm a 160 rpm.

Es deseable que la mezcla de reacción contenga una cantidad mínima de reactivos sólidos. En una realización, la mezcla de reacción contiene por lo menos 8 % en peso de reactivos sólidos. En otra realización, la mezcla de reacción contiene por lo menos 10 % en peso de reactivos sólidos.

Durante el paso de cristalización hidrotérmica, puede permitirse que los cristales de tamiz molecular formen núcleos espontáneamente desde la mezcla de reacción. El uso de cristales del tamiz molecular como material de semilla, puede ser ventajoso para reducir el tiempo necesario para que ocurra la cristalización y para que se complete la síntesis. Adicionalmente, la colocación de semillas puede promover la formación de núcleos y/o la formación del tamiz molecular sobre cualquier fase no deseada, conduciendo a un aumento en la pureza del producto objetivo. Cuando son usados como semillas, típicamente los cristales semilla son añadidos en una cantidad entre 1% y 10% del peso de la fuente de silicio usado en la mezcla de reacción.

Durante la síntesis hidrotérmica, los cristales exhiben varias diferentes etapas de crecimiento durante las cuales la mezcla de reacción puede cambiar desde ser un medio razonablemente homogéneo compuesto, por ejemplo, por sílice y alúmina coloidal, hasta uno que es más heterogéneo donde comienzan a aparecer distintos cristales de tamiz molecular de submicrón, que tienen solubilidad limitada en la solución progenitora. Sin estar atados a ninguna teoría en particular, a medida que las cristalitas y sus agregados crecen en tamaño y número durante el procedimiento de síntesis, desplazan de manera creciente volúmenes más grandes de fluido bajo condiciones críticas, causando con ello que la viscosidad global de la pasta líquida aumente. Véase, por ejemplo, W. J. Moore, *Physical Chemistry*, 4a edición, Prentice Hall, p. 946 (1972).

Se ha descubierto que la extensión de la cristalización durante la síntesis puede ser evaluada vigilando los cambios en el comportamiento reológico de la pasta líquida de reacción, bajo condiciones cuidadosamente controladas. En el caso de partículas de tamiz molecular concentrado, que crecen en una pasta de autoclave, el comportamiento viscosimétrico puede ser altamente complejo dado que las cristalitas individuales en sí mismas tienden a aglomerarse en agregados, aumentando de ese modo notablemente la voluminosidad (esto es, el volumen efectivo) del material de tamiz molecular. Tales aumentos en voluminosidad debida a la aglomeración de cristalitas da como resultado una viscosidad de la mezcla de reacción mucho más alta, de la que se esperaría sobre la base del promedio de dimensiones de las cristalitas individuales de tamiz molecular. Véase, por ejemplo, I.M. Krieger et al., *Trans. Soc. Rheology*, 3, 137-152 (1959), para una discusión sobre la relación entre voluminosidad de las partículas y viscosidad de la solución.

Además, dado que los agregados de cristal están juntos sólo de manera suelta, sus voluminosidades en cualquier tiempo dado son dependientes del grado con el cual la pasta líquida es mezclada o sometida a cizallamiento, por ejemplo, durante la agitación en el reactor o durante la manipulación de muestras de la mezcla de reacción para las mediciones de viscosidad. El resultado neto es que la viscosidad medida de una muestra de la pasta líquida de reacción en cualquier tiempo dado, depende no sólo del promedio de tamaño y concentración de las cristalitas, sino también de otros varios factores incluyendo la tendencia las cristalitas a formar agregados, el grado de mezcla/cizallamiento de la muestra en el momento de la medición, y la viscosidad de la fase líquida de la mezcla de reacción (la última de las cuales es altamente dependiente de la temperatura). A pesar de estas complejidades aparentes, y nuevamente sin estar atados por ninguna teoría particular, se ha descubierto que la medición de por lo menos un parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción bajo condiciones cuidadosamente controladas, puede ser usada para evaluar la extensión de cristalización del tamiz molecular en una pasta líquida de reacción.

Durante la reacción, la extensión de la cristalización de tamiz molecular puede ser vigilada midiendo, en varios puntos de tiempo, por lo menos un parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción. Se ha hallado que durante la cristalización del tamiz molecular, ciertas propiedades del granel de la mezcla de reacción varían de manera concurrente con el progreso del proceso de síntesis del tamiz molecular, permitiendo de ese modo la medición de las propiedades de granel de la mezcla de reacción, para formar una base para la determinación del estado de una o más propiedades del tamiz molecular. Tales propiedades de tamiz molecular 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 del tamiz molecular. A diferencia de los procedimientos de la técnica previa, utilizados para vigilar la cristalización durante la síntesis de tamiz molecular, los procedimientos de la presente invención permiten la medición de propiedades de la mezcla de reacción, e instantáneamente o dentro de períodos más cortos de tiempo que aquellos de la técnica previa, el uso de equipo comercialmente disponible. Las propiedades de la mezcla de reacción pueden ser medidas in situ, o mediante retiro de una muestra del granel de la mezcla de reacción, para prueba. Tales mediciones pueden ser hechas de manera continua, o de manera intermitente/periódica.

En una realización, el por lo menos un parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción es seleccionado del grupo que consiste en índice de tasa de cizallamiento de viscosidad, viscosidad medida, y combinaciones de ellos.

Como un ejemplo no limitante de vigilancia de la reacción de acuerdo con la presente invención, se carga una muestra de una mezcla de reacción a la que se va a hacer seguimiento de un parámetro viscosimétrico, en un reómetro a aproximadamente temperatura ambiente, y la muestra puede ser equilibrada en el reómetro a una temperatura preestablecida. El establecimiento de equilibrio en el reómetro sirve para suspender homogéneamente las cristalitas de tamiz molecular, o agregados de ellas, para suministrar una muestra homogénea para el análisis

reológico. En una realización, se lleva la muestra a equilibrio en el reómetro, sometiendo la muestra a una tasa de cizallamiento preestablecida, típicamente en el intervalo de 500 s^{-1} a 1200 s^{-1} , usualmente de 800 s^{-1} a 1100 s^{-1} , y frecuentemente 1000 s^{-1} , por un período en el intervalo típico de 30 segundos a 60 segundos.

5 La presente invención no está limitada a la vigilancia de síntesis de tamiz molecular a través de un reómetro; más bien, dentro del alcance de la presente invención están también diferentes técnicas, métodos, protocolos o herramientas de medición secundarias o complementarias, capaces de detectar cambios en la viscosidad de la pasta líquida y/o en el comportamiento del fluido newtoniano, durante el crecimiento del cristal. Tales herramientas secundarias pueden incluir el uso de viscosímetros en línea/de alta presión acoplados con bucles de circulación de fluido en el autoclave, y analizadores de vibración acoplados con el eje del agitador del autoclave o exterior.

10 En una realización, se determina un índice de tasa de cizallamiento de viscosidad para cada una de una pluralidad de muestras de la mezcla de reacción, tomadas en una pluralidad de puntos de tiempo durante el proceso de síntesis del tamiz molecular. El índice de tasa de cizallamiento de viscosidad de cada muestra de la mezcla de reacción es cuantificado o determinado, asumiendo un modelo de flujo de Herschel-Bulkley, sometiendo la muestra a una pluralidad de tasas de cizallamiento a la temperatura preestablecida, y registrando un valor de tensión por cizallamiento correspondiente a cada una de la pluralidad de tasas de cizallamiento, para suministrar una pluralidad de valores de tensión de cizallamiento. Típicamente cada una de la pluralidad de tasas de cizallamiento puede estar dentro del intervalo de 100 s^{-1} a 1000 s^{-1} . Después de ello, se determina el índice de tasa de cizallamiento de viscosidad (exponente de Herschel-Bulkley, η) para la muestra, con base en la pluralidad de tasas de cizallamiento y la correspondiente pluralidad de valores de tensión por cizallamiento, en los que la relación entre la tasa ($\dot{\gamma}$) de cizallamiento y tensión (σ) de cizallamiento es dada por: $\sigma \propto \dot{\gamma}^\eta$. Como un ejemplo, el índice de tasa de cizallamiento de viscosidad (η) puede ser determinado ajustando una línea recta a una gráfica del logaritmo natural de los valores de tensión por cizallamiento ($\ln(\sigma)$, Pascal; eje y) contra el logaritmo natural de los valores de tasa 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 (o de adelgazamiento por cizallamiento), con $\eta < 1$. En general, cuanto más pequeño es el índice de tasa de cizallamiento de viscosidad de una pasta líquida, mayor es el grado de pseudoplasticidad.

25 En una realización, la viscosidad medida es determinada para cada una de una pluralidad de muestras de la mezcla de reacción, tomadas en una pluralidad de puntos de tiempo durante el proceso de síntesis del tamiz molecular. La viscosidad medida de cada muestra puede ser determinada con un reómetro, sometiendo la muestra a por lo menos una tasa de cizallamiento a la temperatura preestablecida, y registrando por lo menos una tensión por cizallamiento 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 ($\dot{\gamma}$), es decir, $\mu = \sigma/\dot{\gamma}$. Típicamente, la por lo menos una tasa de cizallamiento a la cual la muestra es sometida, puede estar en el intervalo de 100 s^{-1} a 1000 s^{-1} .

30 En una realización, el paso de vigilancia comprende el retiro periódico de una muestra de la mezcla de reacción, el enfriamiento de cada muestra a la temperatura preestablecida, y medición del por lo menos un parámetro de viscosidad de cada muestra. La frecuencia con la que se toma la muestra de la mezcla de reacción puede ser horaria, o a una frecuencia mayor o menor. Por ejemplo, pueden tomarse muestras del reactor con 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 a una temperatura preestablecida 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 . Generalmente, el parámetro viscosimétrico (por ejemplo, índice de tasa de cizallamiento de viscosidad, o viscosidad medida) de cada muestra es medido dentro de $\pm 0.2^\circ\text{C}$ de la temperatura preestablecida, típicamente dentro de $\pm 0.1^\circ\text{C}$, y frecuentemente dentro de $\pm 0.05^\circ\text{C}$ de la temperatura preestablecida. Después de ello, puede determinarse un punto final del proceso de síntesis del tamiz molecular con base, por ejemplo, en un cambio en la viscosidad medida de la mezcla de reacción, índice de tasa de cizallamiento de viscosidad de la mezcla de reacción, y combinaciones de ellos.

35 En una realización, el paso de vigilancia comprende el retiro periódico de una muestra de la mezcla de reacción; la sujeción de cada muestra a una pluralidad de tasas de cizallamiento; registro de una tasa de cizallamiento correspondiente a cada una de la pluralidad de tasas de cizallamiento, para suministrar una pluralidad de valores de tensión de cizallamiento, y determinación de un índice de tasa de cizallamiento de viscosidad (η) para cada muestra. De acuerdo con ello, en un aspecto de la presente invención, las propiedades reológicas de una pasta líquida de reacción en autoclave pueden estar relacionadas con diferentes etapas de crecimiento del cristal de tamiz molecular, por ejemplo, respecto al punto final de un proceso de síntesis de tamiz molecular. Como un ejemplo no limitante, el grado de cristalización de un tamiz molecular de una mezcla adecuada de reacción durante el curso de un proceso de síntesis de tamiz molecular, puede ser vigilado o evaluado mediante vigilancia de por lo menos un parámetro viscosimétrico o relacionado con la viscosidad, de la mezcla de reacción. Además, puede determinarse un punto final del proceso de síntesis de tamiz molecular, sobre la base de la vigilancia del por lo menos un parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción.

En una realización, el punto final del proceso de síntesis de tamiz molecular puede ser determinado en un tiempo que precede al punto final; esto es, puede predecirse el punto final, tal que la reacción de síntesis de tamiz molecular puede ser extinguida, y el proceso detenido en un tiempo que coincide con características óptimas del tamiz molecular. Como un ejemplo, para ciertas aplicaciones incluyendo diferentes procesos catalizados por tamiz molecular, los cristales más pequeños proveen resultados superiores sobre sus contrapartes de cristal más grande. Después de la formación de núcleo en el reactor o autoclave bajo condiciones de cristalización, los cristales individuales del tamiz molecular crecen con el tiempo y, en ausencia de algún mecanismo para vigilar la extensión del crecimiento del cristal, pueden alcanzar un intervalo de tamaño supraóptimo. Cada análisis de XRD de una pasta líquida de reacción, como se usa en la vigilancia convencional de cristalización de tamiz molecular, toma típicamente varias horas, tiempo después del cual el producto de tamiz molecular puede haberse degradado sustancialmente, por ejemplo, por haber obtenido cristales de tamaño excesivamente grande. Mediante la vigilancia de un parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción de acuerdo con una realización de la presente invención, el proceso de síntesis de tamiz molecular puede ser terminado de manera oportuna de modo que se obtengan cristales de tamiz molecular que tiene los atributos más deseables (por ejemplo, cristal de tamaño pequeño). En una realización, la vigilancia de cristalización de tamiz molecular a partir de la mezcla de reacción puede ser suspendida después de que se ha predicho el punto final de la reacción y antes de la ocurrencia del punto final de reacción.

En una realización, el punto final de un proceso de tamiz molecular es determinado sobre la base de la vigilancia de por lo menos un parámetro viscosimétrico. En una realización, el punto final de la reacción de síntesis es determinado o predicho sobre la base de un cambio cualitativo o cuantitativo particular, en el por lo menos un parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción. La referencia en esta memoria a "un cambio" en un parámetro de una mezcla de reacción, tal como viscosidad medida o índice de tasa de cizallamiento de viscosidad, incluye uno o más cambios o una serie de cambios que pueden ocurrir durante el curso de una reacción o proceso para la síntesis de un tamiz molecular o tamiz molecular. En una realización, el punto final del proceso de síntesis es determinado sobre la base de un cambio en la viscosidad medida de la mezcla de reacción, un cambio en el índice de tasa de cizallamiento de viscosidad de la mezcla de reacción, y combinaciones de ellos. En una realización, el por lo menos un parámetro viscosimétrico es la viscosidad medida de la mezcla de reacción, y el punto final de la reacción de síntesis puede ser determinado sobre la base de un cambio en la viscosidad medida de la mezcla de reacción. En otra realización, el por lo menos un parámetro viscosimétrico es el índice de tasa de cizallamiento de viscosidad de la mezcla de reacción, y un punto final de la reacción de síntesis es determinado sobre la base de un cambio en el índice vigilado de tasa de cizallamiento de viscosidad. En todavía otra realización, tanto el índice de tasa de cizallamiento de viscosidad como la viscosidad medida de la mezcla de reacción, pueden ser vigilados durante el curso del proceso de síntesis, y el punto final de la reacción de síntesis puede ser determinado sobre la base de un cambio en la combinación del índice de tasa de cizallamiento de viscosidad y la viscosidad medida de la mezcla de reacción.

En una realización, el por lo menos un parámetro viscosimétrico puede ser vigilado retirando una muestra de la mezcla de reacción, en cada uno de una pluralidad de puntos en el tiempo durante el curso del proceso de síntesis de tamiz molecular, y midiendo a continuación el(los) parámetro(s) viscosimétrico(s) de las muestras. En otra realización, el por lo menos un parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción, por ejemplo, el índice de tasa de cizallamiento de viscosidad (η) o la viscosidad medida (μ), son medidos usando un reómetro. En todavía otra realización, el parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción es medido usando un reómetro que tiene un cono y geometría de disco. Bajo la invención pueden usarse también geometrías de reómetro de disco plano y cilindro concéntrico. Los análisis viscosimétricos bajo la presente invención no están limitados por ninguna geometría particular de reómetro.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, durante la síntesis del tamiz molecular se estima por lo menos una propiedad del tamiz, por ejemplo, tamaño del cristal o rendimiento, mediante comparación de uno o más valores de un parámetro medido de la mezcla de reacción, con datos de una relación predeterminada entre las propiedades del tamiz y la propiedad medida. La relación predeterminada entre la propiedad del tamiz y la propiedad medida se deriva de uno o más procesos de síntesis previos, por ejemplo, usando el mismo o sustancialmente el mismo equipo, y la misma o sustancialmente la misma mezcla de 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 el sistema ha sido calibrado mediante correlación de propiedades medidas de la mezcla de reacción con propiedades observadas del tamiz molecular, las propiedades medidas de la mezcla de reacción pueden servir como una base para la determinación del progreso de la reacción, respecto a una o más propiedades del tamiz molecular, durante síntesis subsiguientes.

En el caso en que la temperatura de la mezcla de reacción/producto de tamiz molecular no es reducida inmediatamente, el recipiente de reacción soportará un período de enfriamiento durante por lo menos las etapas iniciales de las cuales el crecimiento de cristal de tamiz molecular puede continuar, no obstante a una tasa más baja. En este caso, cuando se ha señalado el punto final de la reacción, por ejemplo, mediante el(los) parámetro(s) medido(s) de mezcla de reacción, puede ajustarse el inicio del corte o extinción de la reacción, para dar cuenta del

periodo de enfriamiento.

Pueden ejecutarse también otros análisis complementarios (por ejemplo, no viscosimétricos) de la mezcla de reacción, por ejemplo, mediante mediciones de pH, microscopía de electrones, XRD, microscopía de electrones de barrido (SEM), ultrasonido, conductividad eléctrica y similares, para suministrar datos que pueden ser usados para complementar, soportar o confirmar un punto final de reacción, como se derivan de datos relacionados con la viscosidad.

Para la calibración de un proceso de síntesis de tamiz molecular de acuerdo con un aspecto de la presente invención, el grado de cristalización de tamiz molecular para una muestra dada de pasta líquida, puede ser determinado directamente mediante análisis de XRD en polvo y/o análisis SEM, de manera concurrente con mediciones de por lo menos un parámetro viscosimétrico de la misma muestra. Así, un dado proceso de síntesis de tamiz molecular puede ser calibrado mediante la correlación temporal del grado de cristalización, como se determina directamente mediante análisis de XRD, con el(los) parámetro(s) viscosimétrico(s) medido(s).

Los valores de parámetros viscosimétricos, o cambios de ellos, que señalan un punto final de reacción pueden variar dependiendo de factores tales como el tamiz molecular objetivo, sus propiedades deseadas, la composición de la mezcla de reacción, las condiciones de cristalización y similares. Sin embargo, bajo condiciones estandarizadas de síntesis, para un producto dado de tamiz molecular, los valores de parámetros viscosimétricos registrados durante el curso del proceso de síntesis son reproducibles de preparación a preparación. Por ello, después de que un proceso dado de síntesis para un tamiz molecular particular, ha sido calibrado respecto al curso de tiempo de la reacción hasta su punto final, los datos de calibración pueden ser usados para estimar el punto final de procesos futuros para hacer el mismo producto mediante el mismo o sustancialmente el mismo proceso. Naturalmente, tales procesos pueden ser ejecutados bajo condiciones altamente estandarizadas, por ejemplo, respecto a los componentes de la mezcla de reacción, relaciones molares de mezcla de reacción, condiciones de cristalización, tamaño del reactor y similares.

Una vez el tamiz molecular se ha formado en una cantidad apropiada y con adecuada calidad, puede separarse el producto sólido de la mezcla de reacción mediante técnicas mecánicas estándar de separación, tales como filtración. Los cristales pueden ser lavados con agua y entonces secados para obtener los cristales de tamiz molecular como se sintetizaron. El paso de secado puede ser ejecutado a presión atmosférica o bajo vacío.

También se describe en esta memoria un procedimiento para la vigilancia de la cristalización de un tamiz molecular desde una mezcla de reacción, durante un proceso de síntesis de tamiz molecular, en el que el procedimiento comprende la vigilancia de por lo menos un parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción; y la determinación de un punto final del proceso de síntesis de tamiz molecular. En una realización, el por lo menos un parámetro viscosimétrico es seleccionado del grupo que consiste en índice de tasa de cizallamiento de viscosidad, viscosidad medida, y combinaciones de ellos. En otra realización, el punto final del proceso de síntesis de tamiz molecular es determinado sobre la base de un cambio en la viscosidad medida de la mezcla de reacción, un cambio en el índice de tasa de cizallamiento de viscosidad de la mezcla de reacción, en cambio en el pH de la mezcla de reacción, y combinaciones de ellos.

En una realización, el procedimiento para la vigilancia de la cristalización durante el curso de un proceso de síntesis de tamiz molecular puede incluir la vigilancia del pH de la mezcla de reacción, y el pH vigilado de la mezcla de reacción puede ser usado para determinar o confirmar un punto final del proceso de síntesis de tamiz molecular. El pH de la mezcla de reacción puede ser vigilado también durante la cristalización para suministrar datos suplementarios para determinar o confirmar el estado de una o más propiedades del tamiz molecular. 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).

En general, los datos de índice de tasa de cizallamiento de viscosidad de la mezcla de reacción pueden ser más reproducibles de preparación a preparación, cuando se comparan con datos de viscosidad medida. La determinación del índice de tasa de cizallamiento de viscosidad de la mezcla de reacción suministra un conjunto adicional de datos que puede ser usado sólo, o en combinación con otros datos (por ejemplo, viscosidad medida, pH), para señalar o predecir el punto final de la reacción. En una realización, el paso de vigilancia es suspendido antes del punto final del proceso de síntesis de tamiz molecular. En una realización, la viscosidad medida y el índice de tasa de cizallamiento de viscosidad de la mezcla de reacción son medidos usando un reómetro.

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.

Los ejemplos exponen la síntesis de SSZ-32X que, en comparación con SSZ-32 estándar, posee cristalinidad menos definida, relaciones alteradas de adsorción de argón, aumento en el área superficial externa y reducida actividad de ruptura sobre otros tamices moleculares de tamaño intermedio de poro, usados para una variedad de procedimientos catalíticos.

5 Ejemplo 1

Síntesis de SSZ-32X sin adición de semilla

Se preparó una mezcla de reacción para la síntesis de SSZ-32X, mediante adición de manera secuencial a agua desionizada, de lo siguiente: KOH acuoso 45.8% KOH (M), 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 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 35, y acetato como ion contrario). Las relaciones molares de los componentes de la mezcla de reacción fueron como sigue:

Componentes	Relación molar
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	35.0
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	33.86
OH/SiO_2	0.28
KOH/SiO_2	0.24
Q/SiO_2	0.04

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

A través del curso de la reacción se vigilaron el pH y la viscosidad aparente de la mezcla de reacción, para determinar el punto final de la reacción. El punto final de la reacción fue notado en un tiempo de reacción (a temperatura) de aproximadamente 135 horas.

Las SSZ-32 estándar y SSZ-32X tienen la tipología de infraestructura designada "MTT" por la International Zeolite Association. La zeolita SSZ-32X sintetizada de acuerdo con la presente invención puede ser caracterizada por su patrón de difracción de rayos X (XRD). Las SSZ-32 estándar y SSZ-32X pueden distinguirse mediante XRD porque el patrón de XRD se amplía a medida que las cristalitas reducen su tamaño. La figura 1 compara la ocurrencia de pico e intensidad relativa de SSZ-32X con la de SSZ-32 estándar. Las líneas de XRD en polvo de la tabla 1 son representativas de SSZ-32 calcinada estándar. Las líneas de XRD en polvo de la tabla 2 son representativas de SSZ-32X calcinada.

Tabla 1

Picos de XRD característicos para SSZ-32 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

ES 2 761 840 T3

Picos de XRD característicos para SSZ-32 calcinada		
2-Theta ^(a) (grados)	Espaciamiento d (Angstroms)	Intensidad absoluta relativa (%) ^(b)
(Cont.)		
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
<p>^(a) ± 0.20</p> <p>^(b) Los patrones de XRD en 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.</p> <p>^(c) Estos picos pueden traslaparse de manera significativa y algunas veces son tratados como un pico individual.</p>		

Tabla 2

Picos característicos 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
(Cont.)		

Picos característicos para SSZ-32X calcinada		
2-Theta ^(a) (grados)	Espaciamiento d (Angstroms)	Intensidad absoluta relativa (%) ^(b)
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 en 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.

- Variaciones menores en el patrón de difracción pueden ser el resultado de variaciones en las relaciones molares de las especies de infraestructura de la muestra particular, debidas a cambios en las constantes de la red. Adicionalmente, cristales suficientemente pequeños afectarán la forma e intensidad de los picos, conduciendo a una ampliación significativa de los picos. Variaciones menores en el patrón de difracción pueden ser el resultado también de variaciones en el agente orgánico modelo usado en la preparación, y de variaciones en la relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de diferentes preparaciones. La calcinación puede causar también desplazamientos menores en el patrón de XRD. A pesar de estas perturbaciones menores, la estructura básica de red del cristal permanece inalterada.
- 5 Los patrones de difracción de rayos X en polvo presentados en esta memoria fueron recolectados mediante técnicas estándar. La radiación era radiación α CuK. Las alturas y posiciones del pico, como una función de 2θ en la que θ es el ángulo Bragg, fueron leídas a partir de las intensidades relativas de los picos (con ajuste de ruido), y puede calcularse d, el espacio interplanar en Angstroms correspondiente a las líneas registradas.
- 10 Mediante análisis por XRD en polvo se determinó que el producto era SSZ-32X.

15 Ejemplo 2

Síntesis de SSZ-32X con inoculación de semilla

Se preparó una mezcla de reacción para la síntesis de SSZ-32X, mediante adición de los mismos componentes del ejemplo 1, excepto que en la mezcla de reacción se incluyeron semillas de pasta SSZ-32X (3.15 % en peso de SSZ-32X, sobre la base del contenido de SiO₂). Los cristales de semilla fueron obtenidos a partir de la preparación previa

de SSZ-32X en el 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
KOH/SiO ₂	0.23
Q/SiO ₂	0.04
% de semilla	3.15%

5 La mezcla de reacción fue calentada a 170°C durante un periodo de 8 horas y se agitó continuamente a 150 rpm por aproximadamente 65 horas.

Durante el curso de la reacción de síntesis, se vigilaron la viscosidad medida, índice de tasa de cizallamiento de viscosidad, y pH de la mezcla de reacción. El punto final de la reacción fue evidenciado en un tiempo de reacción (a temperatura) de aproximadamente 65 horas.

10 La muestra de zeolita fue calcinada a 595°C y sometida a intercambio iónico hasta la forma de amonio, como se describe en el documento de EEUU No. 7,390,763. Se precalentó la muestra a 450°C para retirar el amoníaco antes de determinar el volumen de microporos de acuerdo con ASTM D4365. El producto tuvo un volumen de microporos de 0.035 cc/g. En contraste, SSZ-32 estándar tuvo un volumen de microporo de aproximadamente 0.06 cc/g.

Mediante análisis XRD en polvo se confirmó que el producto era SSZ-32X. Los análisis mostraron que el producto tenía una relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 29.

15 Ejemplo 3

SSZ-32X sobrecristalizada

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 sobre la base del contenido de SiO₂) en la mezcla de reacción. Las relaciones molares de los componentes de la mezcla de reacción fueron como sigue:

20

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
(Cont.)	
% de semilla	3.15%

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

5 Se vigilaron el pH y la viscosidad aparente de la mezcla de reacción, a través del curso de la reacción para determinar el punto final de la reacción. Se evidenció el punto final de la reacción, en un tiempo de reacción (a temperatura) de aproximadamente 65 horas, pero se permitió que la reacción continuara por 25 horas adicionales después del punto final determinado, para suministrar SSZ-32X sobrecristalizado.

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

10 Teniendo como preocupación que los productos de la invención pudieran ser una mezcla de cristales pequeños y considerable material amorfo, se analizó el producto del ejemplo 3 mediante Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM). A.W. Burton et al. en Microporous Mesoporous Mater. 117, 75-90, 2009 divulgan los procedimientos de medición por TEM. El trabajo de microscopía demostró que el producto eran cristales pequeños bastante uniformes de SSZ-32 (el producto era SSZ-32X) con muy poca evidencia de material amorfo. El producto, según se determinó por mediciones con TEM, mostró cristales elongados con un promedio de longitud de por lo
15 menos 43 nanómetros y un promedio de ancho de por lo menos 23 nanómetros.

Los cristales de SSZ-32X particularmente deseables tienen típicamente un tamaño de cristallita no mayor a 40 nanómetros. En contraste, los cristales de SSZ-32 estándar son elongados con un promedio de longitud de aproximadamente 170 nanómetros.

Determinación de Viscosidad medida de mezclas de reacción

20 La viscosidad medida fue determinada usando técnicas estándar a presión atmosférica, utilizando un reómetro de tensión controlada equipado con una geometría de cono y disco. Cada hora se tomaron muestras de la pasta líquida caliente del autoclave, durante el procedimiento de síntesis de la zeolita y se enfriaron cuidadosamente a través de un intercambiador de calor hasta temperaturas de subebullición, antes de transferirlas a un recipiente cerrado para minimizar los cambios en composición, por pérdida de vapor. La muestra en el contenedor cerrado fue enfriada
25 activamente hasta aproximadamente 25°C. La misma muestra puede ser usada también para medir el índice de tasa de cizallamiento de viscosidad y el pH.

Se mezcló o agitó cada muestra de pasta líquida enfriada antes de cargarla al disco del reómetro, para asegurar la homogeneidad de la muestra, y después de cargar se mantuvo la homogeneidad de la muestra, sometiendo la misma a una tasa preliminar de cizallamiento de 1000 s⁻¹ durante por lo menos 30 segundos, con objeto de equilibrar
30 la mezcla a 25.0°C. Después de ello, cada muestra fue sometida a tasas 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 necesaria para mantener aquellas tasas de cizallamiento. Se determinó entonces la "viscosidad medida" de cada muestra, dividiendo la tensión de cizallamiento medida por su correspondiente tasa de cizallamiento. En la figura 2 se muestran los resultados de la medición de la viscosidad de la mezcla de reacción, durante el curso de la síntesis de
35 SSZ-32X en el ejemplo 2.

Determinación del índice de tasa de cizallamiento de viscosidad de mezclas de reacción

Se hizo seguimiento al índice de tasa de cizallamiento de viscosidad (o índice de tasa, η) de una mezcla de reacción (pasta) en autoclave, durante el curso de la síntesis de zeolita SSZ-32X en el ejemplo 2, mediante determinación
40 periódica del índice de tasa de muestra de pasta líquida, a presión atmosférica usando un reómetro de tensión controlada equipado con una geometría de cono y disco. Se tomaron cada hora muestra de pasta líquida caliente del autoclave, durante el proceso de cristalización de la zeolita y se enfriaron cuidadosamente hasta aproximadamente 25.0°C.

Se agitó o mezcló cada muestra de pasta líquida, antes de cargar al disco del reómetro, para asegurar la homogeneidad de la muestra, y se mantuvo la homogeneidad de la muestra después de cargarla, sometiendo la muestra a una tasa preliminar de cizallamiento de 1000 s⁻¹ durante por lo menos 30 segundos, con objeto de
45 equilibrar la mezcla a 22.0°C. Después de ello, se sometió cada mezcla a una serie de tasas crecientes de cizallamiento, en el intervalo de 100 s⁻¹ a 1000 s⁻¹ a 25.0°C, y se registró la correspondiente tensión de cizallamiento necesaria para mantener cada tasa de cizallamiento.

En diferentes puntos de tiempo durante el curso de la reacción, las propiedades reológicas de las muestras de pasta líquida variaron desde flujo newtoniano hasta adelgazamiento por cizallamiento o flujo pseudoplástico, dependiendo
50 del tamaño y número de las partículas de zeolita y su propensión a la aglomeración (véase por ejemplo la figura 3). Puede verse de la figura 3 que la muestra de la mezcla de reacción tomada a 65 horas exhibe una marcada

desviación del flujo newtoniano, hacia el comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento. Se cuantificó el grado de desviación del comportamiento de fluido newtoniano de las muestras de pasta líquida, asumiendo un modelo de flujo de Herschel-Bulkley en el que la relación entre la tensión de cizallamiento (σ) y tasa de cizallamiento ($\dot{\gamma}$) es dada por $\sigma \propto \dot{\gamma}^n$. El exponente de Herschel-Bulkley, o índice de tasa de cizallamiento de viscosidad (n), fue determinada ajustando una línea recta a una gráfica de $\ln(\sigma)$ (Pascals; eje y) frente a $\ln(\dot{\gamma})$ (s^{-1} ; eje x) (véase, por ejemplo, figura 4). En la figura 5 se muestran los resultados de la vigilancia del índice de tasa de cizallamiento de viscosidad de la mezcla de reacción durante la síntesis de zeolita. Después de aproximadamente 40 horas, el índice de tasa comenzó a caer y continuó cayendo a través del tiempo de reacción de aproximadamente 65 horas, con el decrecimiento más rápido en índice de tasa ocurriendo entre 62 y 65 horas. Puede verse de la figura 5 que este decrecimiento dramático en el índice de tasa coincidió con un agudo incremento en el pH medido.

Aunque se ha descrito la invención primariamente respecto a la síntesis en autoclave, aspectos de la presente invención pueden ser aplicables también a procedimientos continuos para la síntesis de zeolita. Además, aunque se han descrito ciertos aspectos de la invención, primariamente respecto a SSZ-32X, la invención no está limitada a zeolita SSZ-32X ni a tamices moleculares que tienen la infraestructura MTT. Los procedimientos, técnicas y principios descritos en esta memoria pueden ser aplicados en general a la vigilancia de la síntesis de otras zeolitas y tamices moleculares, a partir de reactivos adecuados y bajo condiciones apropiadas de cristalización. Tales reactivos y condiciones serán conocidos en general por aquellos expertos de destreza ordinaria.

Esta descripción escrita usa ejemplos para divulgar la invención, incluyendo el mejor modo, y también habilita a cualquier persona experta en la técnica, para hacer y usar la invención. El alcance patentable está definido por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la síntesis de un tamiz molecular, que comprende:
 - a) el suministro de una mezcla de reacción suficiente para sintetizar el tamiz molecular;
 - b) mantenimiento de la mezcla de reacción bajo condiciones de cristalización;
- 5 c) vigilancia de por lo menos un parámetro viscosimétrico de la mezcla de reacción, en la que el paso de vigilancia comprende:
 - a) Retiro periódico de una muestra de la mezcla de reacción;
 - b) enfriamiento de cada muestra hasta una temperatura preestablecida; y
 - c) medición del por lo menos un parámetro de viscosidad de cada muestra;
- 10 o
 - a) retiro periódico de una muestra de la mezcla de reacción;
 - b) sujeción de cada muestra a una pluralidad de tasas de cizallamiento;
 - c) registro de una tensión de cizallamiento correspondiente a cada una de la pluralidad de tasas de cizallamiento, para suministrar una pluralidad de valores de tensión de cizallamiento; y
- 15 d) determinación de un índice de tasa de cizallamiento de viscosidad para cada muestra; y
 - d) determinación de un punto final basado en la vigilancia del por lo menos un parámetro viscosimétrico; en el que el punto final es la etapa de la reacción o proceso, cuando el producto objetivo se ha formado y ha alcanzado por lo menos una característica o atributo de producto deseados.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción contiene por lo menos 8 % en peso de reactivos sólidos.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción contiene por lo menos 10 % en peso de reactivos sólidos.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el por lo menos un parámetro viscosimétrico es seleccionado del grupo que consiste en índice de tasa de cizallamiento de viscosidad, viscosidad medida, y combinaciones de ellos.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el punto final es determinado sobre la base de un cambio en la viscosidad medida de la mezcla de reacción, un cambio en el índice de tasa de cizallamiento de viscosidad de la mezcla de reacción, o combinaciones de ellos.