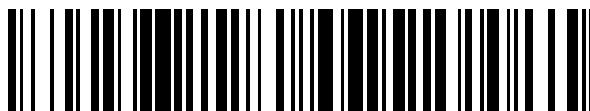


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 810**

51 Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2016 PCT/US2016/027437**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2016 WO16186760**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2016 E 16718947 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3297952**

54 Título: **Tamiz molecular SSZ-27 y síntesis del mismo**

30 Prioridad:

21.05.2015 US 201514719051
21.05.2015 US 201514719059

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ZONES, STACEY IAN;
XIE, DAN y
SAXTON, ROBERT JAMES

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 774 810 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

Tamiz molecular SSZ-27 y síntesis del mismo

Campo técnico

5 Esta divulgación se refiere a un nuevo tamiz molecular cristalino designado SSZ-27, un método para preparar SSZ-27, y usos para SSZ-27.

Antecedentes

10 Los tamices moleculares son una clase de materiales importantes utilizados en la industria química para procesos como la purificación de corrientes de gas y procesos de conversión de hidrocarburos. Los tamices moleculares son sólidos porosos que tienen poros interconectados de diferentes tamaños. Los tamices moleculares suelen tener una estructura de poro cristalino de una, dos o tres dimensiones con poros de una o más dimensiones moleculares que adsorben selectivamente moléculas que pueden entrar en los poros, y excluyen aquellas moléculas que son demasiado grandes. El tamaño del poro, la forma del poro, el espaciado intersticial o los canales, la composición, la morfología del cristal y la estructura son algunas características de los tamices moleculares que determinan su uso en diversos procesos de adsorción y conversión de hidrocarburos.

15 Para las industrias petrolera y petroquímica, los tamices moleculares más comercialmente útiles se conocen como zeolitas. Una zeolita es un aluminosilicato que tiene una estructura de marco abierto formada a partir de la esquina que comparte los átomos de oxígeno de los tetraedros $[\text{SiO}_4]$ y $[\text{AlO}_4]$. Los cationes extraestructura móviles residen en los poros para equilibrar las cargas a lo largo de la estructura de zeolita. Estas cargas son el resultado de la sustitución de un catión de estructura tetraédrico (por ejemplo, Si^{4+}) con un catión trivalente o pentavalente. Los cationes de estructura adicionales contrarrestan estas cargas preservando la electroneutralidad de la estructura, y estos cationes son intercambiables con otros cationes y/o protones.

20 Los tamices moleculares sintéticos, particularmente las zeolitas, se sintetizan típicamente mezclando fuentes de alúmina y sílice en un medio acuoso, a menudo en presencia de un agente direccionador de estructura orgánica o agente de plantilla. La estructura del tamiz molecular formado está determinada en parte por la solubilidad de las diversas fuentes, la relación de sílice a alúmina, la naturaleza del catión, las condiciones de síntesis (temperatura, presión, agitación de la mezcla), el orden de adición, el tipo de agente direccionador de estructura, y similares. El documento US 5 007 997 divulga la preparación de una zeolita cristalina, denominada "SSZ-26", utilizando un agente direccionador de estructura específica, a saber, el catión hexametil[4.3.3.0]propelan-8,11-diamonio.

25 Aunque se han descubierto muchos tamices moleculares cristalinos diferentes, existe una necesidad continua de nuevos tamices moleculares con propiedades deseables para la separación y secado de gases, las conversiones de hidrocarburos y productos químicos, y otras aplicaciones. Los nuevos tamices moleculares pueden contener nuevas arquitecturas internas de poros, proporcionando selectividades mejoradas en estos procesos.

Resumen

35 La presente divulgación está dirigida a una nueva familia de tamices moleculares con propiedades únicas, denominados en el presente documento "tamices moleculares SSZ-27" o simplemente "SSZ-27".

En un aspecto, se proporciona un tamiz molecular cristalino que tiene, en su forma calcinada, las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 3. En otro aspecto, se proporciona un tamiz molecular cristalino que tiene, en su forma sintetizada, las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 2, en donde el tamiz molecular comprende cationes de hexametil[4.3.3.0]propelan-8,11-diamonio dentro de su estructura de poros.

40 También se divulga en el presente documento un método para preparar un tamiz molecular cristalino poniendo en contacto en condiciones de cristalización (1) al menos una fuente de silicio; (2) al menos una fuente de aluminio; (3) al menos una fuente de un elemento seleccionado de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; y (5) cationes de hexametil[4.3.3.0]propelan-8,11-diamonio.

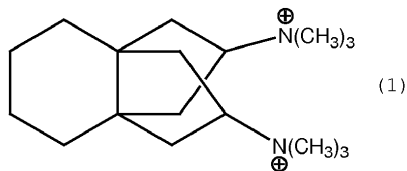
45 También se divulga en el presente documento un proceso para preparar un tamiz molecular cristalino que tiene, en su forma sintetizada, las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 2, mediante: (a) preparar una mezcla de reacción que contiene (1) al menos una fuente de silicio; (2) al menos una fuente de aluminio; (3) al menos una fuente de un elemento seleccionado de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) cationes de hexametil[4.3.3.0]propelan-8,11-diamonio; y (6) agua; y (b) someter la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

50 La presente divulgación también proporciona un nuevo tamiz molecular denominado SSZ-27 que tiene, en su forma anhidra tal como es sintetizado, una composición, en términos de relaciones molares, en el rango: Al_2O_3 : 20-80 SiO_2 o más preferiblemente: Al_2O_3 : 20-35 SiO_2 .

Descripción detallada

Introducción

En la preparación de SSZ-27, se usa un catión hexametil[4.3.3.0]propelan-8,11-diamonio como agente direccionador de estructura ("SDA"), también conocido como plantilla de cristalización. El SDA útil para hacer SSZ-27 tiene la siguiente estructura (1):



5 catión hexametil[4.3.3.0]propelan-8,11-diamonio incluyendo orientaciones *syn, syn*; *syn, anti*; y *anti, anti* de los grupos amonio.

10 El dicatión SDA está asociado con aniones que pueden ser cualquier anión que no sea perjudicial para la formación de SSZ-27. Los aniones representativos incluyen elementos del Grupo 17 de la Tabla Periódica (por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro), hidróxido, sulfato, tetrafluoroborato, acetato, carboxilato y similares. Como se usa en este documento, el esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica es como se describe en Chem. Eng. News, 63(5), 27 (1985).

Mezcla de Reacción

15 En general, se prepara SSZ-27: (a) preparando una mezcla de reacción que contiene (1) al menos una fuente de silicio; (2) al menos una fuente de aluminio; (3) al menos una fuente de un elemento seleccionado de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) cationes de hexametil [4.3.3.0] propelan-8,11-diamonio; y (6) agua; y (b) sometiendo la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

20 La composición de la mezcla de reacción a partir de la cual se forma el tamiz molecular, en términos de relaciones molares, se identifica en la Tabla 1 a continuación.

TABLA 1

Componentes	Anchura	Ejemplo
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20 a 80	20 a 35
M/SiO ₂	0,05 a 0,50	0,15 a 0,30
Q/SiO ₂	0,10 a 0,40	0,10 a 0,30
OH/SiO ₂	0,25 a 0,60	0,25 a 0,50
H ₂ O/SiO ₂	10 a 60	20 a 50

en donde Q es un catión hexametil[4.3.3.0]propelan-8,11-diamonio y M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica.

25 Las fuentes útiles aquí para silicio incluyen sílice pirógena, silicatos precipitados, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, ortosilicatos de tetraalquilo (por ejemplo, ortosilicato de tetraetilo) e hidróxidos de sílice.

30 Las fuentes útiles para el aluminio incluyen óxidos, hidróxidos, acetatos, oxalatos, sales de amonio y sulfatos de aluminio. Las fuentes típicas de óxido de aluminio incluyen aluminatos, alúmina y compuestos de aluminio como cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio, arcillas de caolín y otras zeolitas. Un ejemplo de la fuente de óxido de aluminio es la zeolita Y.

35 Como se describe anteriormente en el presente documento, para cada realización descrita en el presente documento, la mezcla de reacción se puede formar usando al menos una fuente de un elemento seleccionado de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica (denominada en el presente documento M). En una subrealización, la mezcla de reacción se forma usando una fuente de un elemento del Grupo 1 de la Tabla Periódica. En otra subrealización, la mezcla de reacción se forma usando una fuente de sodio (Na). Cualquier compuesto que contenga M que no sea perjudicial para

el proceso de cristalización es adecuado. Las fuentes para tales elementos de los Grupos 1 y 2 incluyen óxidos, hidróxidos, nitratos, sulfatos, haluros, acetatos, oxalatos y citratos de los mismos.

5 Para cada realización descrita en el presente documento, la mezcla de reacción de tamiz molecular puede ser suministrada por más de una fuente. Además, una o más fuentes pueden proporcionar dos o más componentes de reacción.

La mezcla de reacción se puede preparar por lotes o de forma continua. El tamaño del cristal, la morfología y el tiempo de cristalización del tamiz molecular descrito en el presente documento pueden variar con la naturaleza de la mezcla de reacción y las condiciones de cristalización.

Cristalización y Tratamiento Postsíntesis

10 En la práctica, el tamiz molecular se prepara: (a) preparando una mezcla de reacción como se describe anteriormente en el presente documento; y (b) sometiendo la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular (véase, por ejemplo, H. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Second Revised Edition, Elsevier, 2001).

15 La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura elevada hasta que se forman los cristales del tamiz molecular. La cristalización hidrotérmica generalmente se lleva a cabo bajo presión, y generalmente en un autoclave para que la mezcla de reacción esté sujeta a presión autógena, a una temperatura entre 150°C y 180°C, por ejemplo, de 170°C a 175°C.

20 La mezcla de reacción puede someterse a mezclado o agitación suave durante la etapa de cristalización. Un experto en la materia entenderá que los tamices moleculares descritos en el presente documento pueden contener impurezas, tales como materiales amorfos, células unitarias que tienen topologías estructurales que no coinciden con el tamiz molecular y/u otras impurezas (por ejemplo, hidrocarburos orgánicos).

25 Durante la etapa de cristalización hidrotérmica, se puede permitir que los cristales de tamiz molecular se nucleen espontáneamente a partir de la mezcla de reacción. El uso de cristales del tamiz molecular como material semilla puede ser ventajoso para disminuir el tiempo necesario para que ocurra la cristalización completa. Además, la semilla puede conducir a una mayor pureza del producto obtenido al promover la nucleación y/o la formación del tamiz molecular sobre cualquier fase no deseada. Cuando se usan como semillas, los cristales semilla se agregan en una cantidad entre 1% y 10% del peso de la fuente de silicio utilizada en la mezcla de reacción.

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

35 El tamiz molecular se puede usar tal como es sintetizado, pero típicamente se tratará térmicamente (calcinado). El término "sintetizado" se refiere al tamiz molecular en su forma después de la cristalización, antes de la eliminación del catión SDA. El SDA puede eliminarse mediante tratamiento térmico (por ejemplo, calcinación), preferiblemente en una atmósfera oxidativa (por ejemplo, aire, gas con una presión parcial de oxígeno superior a 0 kPa) a una temperatura fácilmente determinable por un experto en la técnica suficiente para eliminar el SDA del tamiz molecular. El SDA también se puede eliminar mediante técnicas de fotólisis (por ejemplo, exponiendo el producto de tamiz molecular que contiene SDA a la luz o radiación electromagnética que tenga una longitud de onda más corta que la luz visible en condiciones suficientes para eliminar selectivamente el compuesto orgánico del tamiz molecular) como se describe en Patente de Estados Unidos No. 6,960,327.

45 El tamiz molecular puede ser calcinado posteriormente en vapor, aire o gas inerte a temperaturas que oscilan entre 200°C y 800°C durante períodos de tiempo que varían de 1 a 48 horas, o más. Por lo general, es deseable eliminar el catión extraestructura (por ejemplo, Na⁺) mediante intercambio iónico y reemplazarlo con hidrógeno, amonio o cualquier ion metálico deseado. Los cationes particularmente preferidos son aquellos que se adaptan a la actividad catalítica para ciertas reacciones de conversión de hidrocarburos. Estos incluyen hidrógeno, metales de tierras raras y metales de los Grupos 2 a 15 de la Tabla Periódica de los Elementos.

50 Cuando el tamiz molecular formado es un material intermedio, el tamiz molecular objetivo se puede lograr utilizando técnicas de postsíntesis tales como técnicas de sustitución en la red de heteroátomos para lograr una mayor relación SiO₂/Al₂O₃. El tamiz molecular objetivo también se puede lograr mediante la eliminación de heteroátomos de la red mediante técnicas conocidas como la lixiviación ácida.

55 El tamiz molecular hecho a partir del proceso divulgado en este documento puede formarse en una amplia variedad de formas físicas. En términos generales, el tamiz molecular puede estar en forma de un polvo, un gránulo o un producto moldeado, como un extrudido que tenga un tamaño de partícula suficiente para pasar a través de una pantalla de malla 2 (Tyler) y ser retenido en una pantalla de malla de 400 (Tyler). En los casos en que el catalizador se moldea, por ejemplo por extrusión con un aglutinante orgánico, el tamiz molecular se puede extrudir antes de secar o ser secado (o secado parcialmente) y luego extrudido.

ES 2 774 810 T3

5 El tamiz molecular puede estar compuesto con otros materiales resistentes a las temperaturas y otras condiciones empleadas en los procesos de conversión orgánica. Dichos materiales matriciales incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas sintéticas o naturales, así como materiales inorgánicos como arcillas, sílice y óxidos metálicos. Los ejemplos de tales materiales y la manera en que pueden usarse se describen en las Patentes de Estados Unidos Números 4,910,006 y 5,316,753.

Caracterización del tamiz molecular.

El SSZ-27 tiene, en su forma anhidra sintetizada, una composición, en términos de relaciones molares, en el intervalo: Al_2O_3 : 20-80 SiO_2 o más preferiblemente: Al_2O_3 : 20-35 SiO_2 .

10 Los tamices moleculares sintetizados por el proceso descrito aquí se caracterizan por su patrón de difracción de rayos X (DRX). El producto de la reacción de síntesis es un tamiz molecular cristalino que contiene dentro de su estructura de poros cationes de hexametil[4.3.3.0]propelan-8,11-diamonio. El material resultante sintetizado tiene un patrón de difracción de rayos X que se distingue de los patrones de otros materiales cristalinos conocidos sintetizados o tratados térmicamente por las líneas enumeradas en la Tabla 2 a continuación.

TABLA 2

Picos Característicos para SSZ-27 tal como fue sintetizado		
2-Theta ^(a)	Espaciado <i>d</i> , nm	Intensidad Relativa ^(b)
7,57	1,167	W
8,62	1,025	W
9,35	0,946	M
9,83	0,900	W
13,55	0,653	W
14,80	0,598	W
15,27	0,580	W
16,25	0,545	W
17,72	0,500	W
19,76	0,449	M
20,50	0,433	W
21,08	0,421	S
21,30	0,417	M
21,93	0,405	S
22,95	0,387	VS
^(a) ± 0,20		

ES 2 774 810 T3

Picos Característicos para SSZ-27 tal como fue sintetizado		
2-Theta ^(a)	Espaciado <i>d</i> , nm	Intensidad Relativa ^(b)
^(b) Los patrones de XRD de polvo proporcionados se basan en una escala de intensidad relativa en la que se asigna un valor de 100 a la línea más fuerte en el patrón de difracción de rayos X en polvo: W = débil (> 0 a ≤ 20); M = medio (> 20 a ≤ 40); S = fuerte (> 40 a ≤ 60); VS = muy fuerte (> 60 a ≤ 100).		

El patrón de difracción de rayos X de la forma calcinada de SSZ-27 incluye las líneas enumeradas en la Tabla 3 a continuación:

TABLA 3

Picos Característicos para SSZ-27 Calcinado		
2-Theta ^(a)	<i>d</i> -Espaciado, nm	Intensidad Relativa ^(b)
7,50	1,177	W
8,65	1,021	W
9,47	0,933	VS
9,94	0,889	M
13,47	0,657	M
14,86	0,596	M
16,07	0,551	W
16,37	0,541	W
17,92	0,495	W
19,92	0,445	W
20,66	0,430	W
21,14	0,420	W
21,34	0,416	W
22,07	0,402	M
23,17	0,384	M
^(a) ± 0,20		
^(b) Los patrones de DRX de polvo proporcionados se basan en una escala de intensidad relativa en la que se asigna un valor de 100 a la línea más fuerte en el patrón de difracción de rayos X en polvo: W = débil (> 0 a ≤ 20); M = medio (> 20 a ≤ 40); S = fuerte (> 40 a ≤ 60); VS = muy fuerte (> 60 a ≤ 100).		

Los patrones de difracción de rayos X en polvo presentados en este documento se recolectaron mediante técnicas estándar. La radiación era radiación $\text{CuK}\alpha$. Las alturas de los picos y las posiciones, en función de 2θ donde θ es el ángulo de Bragg, se leyeron a partir de las intensidades relativas de los picos (ajuste para el fondo), y d , se puede calcular el espacio interplanar correspondiente a las líneas registradas.

Las variaciones menores en el patrón de difracción pueden resultar de variaciones en las proporciones molares de las especies de estructura de la muestra particular debido a cambios en las constantes de la red. Además, los cristales suficientemente pequeños afectarán la forma y la intensidad de los picos, lo que conducirá a un aumento significativo del pico. Pequeñas variaciones en el patrón de difracción también pueden resultar de variaciones en el compuesto orgánico utilizado en la preparación. La calcinación también puede causar cambios menores en el patrón de DRX. A pesar de estas perturbaciones menores, la estructura básica de la red cristalina permanece sin cambios.

Procesos que Usan SSZ-27

El SSZ-27 puede ser útil como adsorbente para separaciones de gases. El SSZ-27 también se puede usar como catalizador para convertir compuestos oxigenados (por ejemplo, metanol) en olefinas y para obtener aminas pequeñas. El SSZ-27 se puede utilizar para reducir los óxidos de nitrógeno en corrientes de gas, como el escape de automóviles. El SSZ-27 también se puede utilizar como trampa de hidrocarburos de arranque en frío en sistemas para control de contaminación de motores de combustión. El SSZ-27 es particularmente útil para atrapar fragmentos C_3 .

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustrativos están destinados a ser no limitativos.

20 Ejemplo 1

Síntesis de SSZ-27

Se añadió 1 mmol de SDA en la forma OH, en 2,5 g de agua, a un revestimiento de teflón para un reactor Parr de 23 mL. A continuación, se añadieron 2 g de solución de NaOH 1 N, seguido de 1 g de agua, y zeolita Na-Y (CBV100, Zeolyst International, relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,1$) como fuente de aluminio. Finalmente, se añadieron 0,60 g de sílice pirógena CAB-O-SIL® M5 (Cabot Corporation). El revestimiento se tapó y se colocó dentro de un reactor de autoclave de acero Parr. El autoclave se fijó luego en un asador rotativo (43 rpm) dentro de un horno calentado a 170 °C durante 7-10 días. Los productos sólidos se recuperaron, se lavaron a fondo con agua desionizada y se secaron.

El producto resultante se analizó mediante DRX en polvo e indicó que el material es único.

Ejemplo 2

30 Síntesis por semilla de SSZ-27

El Ejemplo 1 se repitió con la excepción de que la zeolita sintetizada del Ejemplo 1 se añadió a la mezcla de reacción como material de semilla (2% del peso de la fuente de silicio). La cristalización se completó en 6-7 días, según lo confirmado por DRX en polvo.

Ejemplo 3

35 Calcinación de SSZ-27

El producto sintetizado del Ejemplo 1 se calcinó dentro de un horno de mufla bajo un flujo de aire calentado a 595°C a una velocidad de 1°C/minuto y se mantuvo a 595°C durante 5 horas, se enfrió y luego se analizó mediante DRX en polvo. El patrón de polvo DRX del producto resultante indicó que el material permanece estable después de la calcinación para eliminar el SDA orgánico.

40 Ejemplo 4

Intercambio de iones amonio de SSZ-27

El material calcinado del Ejemplo 3 (Na-SSZ-27) se trató con 10 mL (por g de zeolita) de una solución de nitrato de amonio 1 N a 90°C durante 2 horas. La solución se enfrió, se decantó y se repitió el mismo proceso.

El producto (NH_4 -SSZ-27) después del secado se sometió a un análisis de volumen de microporos usando N_2 como adsorbato y mediante el método BET. La zeolita exhibió un volumen de microporo de 0,11 cm^3/g y indica que SSZ-27 tiene carácter microporoso.

Ejemplo 5

Conversión de metanol

El producto preparado en el Ejemplo 4 se granuló a 34,47 MPa, se trituró y se tamizó a 20-40. Se centraron 0,25 g de catalizador (4:1 v/v diluido con alundum) en un reactor de flujo descendente de acero inoxidable en un horno de tubo dividido. El catalizador se calentó previamente in-situ bajo flujo de nitrógeno a 400°C. Se introdujo una alimentación de metanol al 10% en nitrógeno en el reactor a una velocidad de 1,0 h⁻¹ WHSV.

- 5 Los datos de reacción se recolectaron usando un flujo de tapón y un cromatógrafo de gases en línea Agilent con un detector FID. Los productos de reacción se analizaron a 1 hora y 2 horas en una columna HP-PLOT Q. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

TABLA 4

<u>Producto</u>	<u>Datos a 1 hora</u>	<u>Datos a 2 horas</u>
Metano	9,0	4,5
Etano	13,3	2,2
Etileno	13,5	33,8
Propano	3,3	11,9
Propileno	4,8	28,3
Butanos/Butenos sumados	11,5	13,5
Pentanos/Pentenos sumados	25,0	5,5

- 10 Los productos que se muestran en la Tabla 4 son consistentes con los de una zeolita de poro pequeño en términos de selectividad de forma del producto en la reacción de metanol que se convierte catalíticamente en olefinas de tamaño principalmente C₂-C₄.

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

- 15

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

REIVINDICACIONES

1. Un tamiz molecular cristalino que tiene, en su forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye las líneas enumeradas en la siguiente tabla:

2-Theta	d-Espaciado, nm	Intensidad Relativa
7,50 ± 0,20	1,177	W
8,65 ± 0,20	1,021	W
9,47 ± 0,20	0,933	VS
9,94 ± 0,20	0,889	M
13,47 ± 0,20	0,657	M
14,86 ± 0,20	0,596	M
16,07 ± 0,20	0,551	W
16,37 ± 0,20	0,541	W
17,92 ± 0,20	0,495	W
19,92 ± 0,20	0,445	W
20,66 ± 0,20	0,430	W
21,14 ± 0,20	0,420	W
21,34 ± 0,20	0,416	W
22,07 ± 0,20	0,402	M
23,17 ± 0,20	0,384	M

5 2. El tamiz molecular de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular tiene una relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 20 a 80.

3. El tamiz molecular de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular tiene una relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 20 a 35.

10 4. Un tamiz molecular cristalino que tiene, en su forma sintetizada, un patrón de difracción de rayos X que incluye las líneas en la siguiente tabla:

2-Theta	Espaciado <i>d</i> , nm	Intensidad relativa
7,57 ± 0,20	1,167	W
8,62 ± 0,20	1,025	W
9,35 ± 0,20	0,946	M

ES 2 774 810 T3

2-Theta	Espaciado d , nm	Intensidad relativa
9,83 ± 0,20	0,900	W
13,55 ± 0,20	0,653	W
14,80 ± 0,20	0,598	W
15,27 ± 0,20	0,580	W
16,25 ± 0,20	0,545	W
17,72 ± 0,20	0,500	W
19,76 ± 0,20	0,449	M
20,50 ± 0,20	0,433	W
21,08 ± 0,20	0,421	S
21,30 ± 0,20	0,417	M
21,93 ± 0,20	0,405	S
22,95 ± 0,20	0,387	VS

en donde el tamiz molecular comprende cationes de hexametil[4.3.3.0]propelan-8,11-diamonio dentro de su estructura de poros.

5. El tamiz molecular de la reivindicación 4, en el que el tamiz molecular tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 20 a 80.

6. El tamiz molecular de la reivindicación 4, en el que el tamiz molecular tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 20 a 35.