

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 684**

51 Int. Cl.:

**C01B 39/30** (2006.01)

**B01J 29/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2015 PCT/US2015/022171**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16003502**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2015 E 15716250 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3164360**

54 Título: **Tamiz molecular SSZ-98**

30 Prioridad:

**03.07.2014 US 201414323444**

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

**09.02.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**XIE, DAN;  
ZONES, STACEY IAN;  
LEW, CHRISTOPHER MICHAEL y  
DAVIS, TRACY MARGARET**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 804 684 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-98

Campo técnico

5 Esta divulgación se refiere a un nuevo tamiz molecular cristalino denominado SSZ-98, un método para preparar SSZ-98 usando un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano como agente direccionador de estructura ("SDA"), y usos para SSZ-98. Estos materiales tienen el tipo marco ERI. El método permite el control sobre la relación de sílice a alúmina, el tamaño del cristal y la morfología de estos materiales.

Antecedentes

10 Los tamices moleculares son una clase comercialmente importante de materiales cristalinos. Tienen estructuras cristalinas distintas con estructuras de poro ordenadas que se demuestran mediante distintos patrones de difracción de rayos X. La estructura cristalina define cavidades y poros que son característicos de las diferentes especies.

15 Los tamices moleculares están clasificados por Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA) de acuerdo con las reglas de la IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature. De acuerdo con esta clasificación, los tamices moleculares de tipo marco y otros tamices moleculares microporosos cristalinos, para los cuales se ha establecido una estructura, se les asigna un código de tres letras y se describen en el "Atlas of Zeolite Framework Types", Sixth Revised Edition, Elsevier (2007).

20 Los materiales del tipo marco ERI se caracterizan por sistemas tridimensionales de poro/canal de 8 miembros con anillos dobles que contienen seis anillos (d6R) y jaulas. Los tamices moleculares de poros pequeños que contienen unidades de construcción d6R y jaulas han demostrado utilidad en la catálisis de metanol a olefinas y en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) para nombrar algunas de las aplicaciones comerciales más importantes.

25 Los tamices moleculares de tipo marco ERI a menudo intercrecen con tamices moleculares de tipo marco Offretita (OFF), un tamiz molecular relacionado topológicamente. Los tamices moleculares ERI/OFF intercrecidos comprenden regiones de secuencias de tipo marco ERI y regiones de secuencias de tipo marco OFF. Hay varias referencias que divulgan materiales que son intercrecimientos de ERI y OFF. La zeolita T se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 2,950,952 y luego se descubrió que era un intercrecimiento ERI/OFF (véase J.M. Bennett et al., Nature, 1967, 214, 1005-1006). La Patente de los Estados Unidos No. 3,699,139 describe el uso de un catión benciltrimetilamonio para sintetizar tamices moleculares intercrecimiento ERI/OFF. La Patente de los Estados Unidos No. 4,086,186 describe el uso de colina para sintetizar ZSM-34 (un intercrecimiento). La Patente de los Estados Unidos No. 4,503,023 describe tamices moleculares designados como LZ-220 que son formas más silíceas de la erionita mineral conocida y su análogo sintético, la zeolita T. M.L. Occelli et al. in Zeolites, 1987, 7, 265-271 divulgan el uso de plantillas designadas DABCO(I) y DABCO(II) para sintetizar tamices moleculares intercrecimiento de ERI/OFF.

35 La Patente de los Estados Unidos No. 7,344,694 informa que sintetiza un tamiz molecular de tipo marco ERI esencialmente puro denominado UZM-12. Se supone que el UZM-12 tiene una relación Si/Al superior a 5.5. El UZM-12 se puede preparar como nanocristalitas que tienen un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 nm y una morfología esférica. El UZM-12 se sintetiza a través de una metodología de desajuste de densidad de carga mediante la cual se emplean hidróxidos de amonio cuaternario para solubilizar especies de aluminosilicato, mientras que los agentes inductores de la cristalización como metales alcalinos y alcalinotérreos y cationes de organoamonio más altamente cargados a menudo se introducen en un paso separado.

40 El documento US 2006/073094 describe una serie de zeolitas UZM-12.

Joo Hyuck Lee et al., "Synthesis and Characterization of ERI-Type UZM-12 Zeolites and Their Methanol-to-Olefin Performance" J. Am. Chem. Soc., 2010, 132(37), pp 12971-12982, describe la síntesis de UZM-12, una versión de zeolita erionita con alto contenido de sílice.

Resumen

45 La presente divulgación está dirigida a una nueva familia de tamices moleculares cristalinos con propiedades únicas, denominada en el presente documento "tamiz molecular SSZ-98" o simplemente "SSZ-98". El SSZ-98 tiene el tipo marco designado "ERI" por el IZA.

50 En un aspecto, se proporciona un tamiz molecular de tipo marco ERI cristalino que tiene una relación molar de 15 a 50 de óxido de silicio a óxido de aluminio. El tamiz molecular tiene una morfología de cristal en forma de barra o una morfología de cristal en placa. El tamiz molecular SSZ-98 tiene, en su forma calcinada, las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 4.

También se describe en el presente documento un método para preparar un tamiz molecular de tipo marco ERI poniendo en contacto en condiciones de cristalización: (1) al menos una fuente de óxido de silicio; (2) al menos una fuente de óxido de aluminio; (3) una o más fuentes de uno o más elementos seleccionados de los Grupos 1 y 2 de la

Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano; y (6) opcionalmente, 18-corona-6.

- 5 También se describe en el presente documento un proceso para preparar un tamiz molecular cristalino: (a) preparando una mezcla de reacción que contiene: (1) al menos una fuente de óxido de silicio; (2) al menos una fuente de óxido de aluminio; (3) una o más fuentes de uno o más elementos seleccionados de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; (6) opcionalmente, 18-corona-6; y (7) agua; y (b) someter la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular. La presente descripción incluye un método en el que el tamiz molecular cristalino tiene el tipo marco ERI y en el que el tamiz molecular tiene, en su forma sintetizada, las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 3.
- 10 En otro aspecto, se proporciona un tamiz molecular de tipo marco ERI que tiene una composición, tal como se sintetiza y en su estado anhidro, en términos de relación molar como sigue:

	Invención	Ejemplo
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 a 50	20 a 40
(Q + A)/SiO <sub>2</sub>	0.01 a 0.10	0.01 a 0.10
M/SiO <sub>2</sub>	0.01 a 0.20	0.01 a 0.20

- 15 en donde (1) Q es un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, y  $Q > 0$ ; (2) A es 18-corona-6 y  $A \geq 0$ ; y (3) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica. El tamiz molecular tiene, en su forma sintetizada, un patrón de difracción de rayos X sustancialmente como se muestra en la Tabla 3.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un patrón de difracción de rayos X en polvo (DRX) del tamiz molecular tal como fue sintetizado preparado en el Ejemplo 1.

- 25 La Figura 2 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del tamiz molecular tal como fue sintetizado preparado en el Ejemplo 1.

La Figura 3 es un patrón XRD en polvo del tamiz molecular calcinado preparado en el Ejemplo 1.

La Figura 4 es una imagen SEM del tamiz molecular tal como fue sintetizado preparado en el Ejemplo 2.

La Figura 5 es una imagen SEM del tamiz molecular tal como fue sintetizado preparado en el Ejemplo 3.

La Figura 6 es una imagen SEM del tamiz molecular tal como fue sintetizado preparado en el Ejemplo 13.

- 25 Descripción detallada

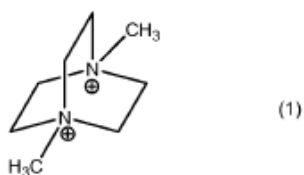
Introducción

Los siguientes términos se utilizarán a lo largo de la especificación y tendrán los siguientes significados a menos que se indique lo contrario.

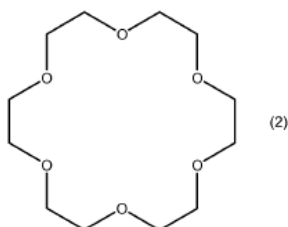
- 30 El término "tipo marco" se usa en el sentido descrito en el "Atlas of Zeolite Framework Types", Sixth Revised Edition, Elsevier (2007).

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).

- 35 En la preparación de SSZ-98, se usa un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano ("dicatión de dimetil DABCO"), solo o en combinación con 18-corona-6 (designada variable de composición "A" en el presente documento), como un agente direccionador de estructura orgánica ("SDA"). Los SDA útiles para hacer el tamiz molecular están representados por las siguientes estructuras (1) y (2), respectivamente:



Dicación N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano



18-corona-6

- 5 El dicatión dimetil DABCO se asocia con aniones que pueden ser cualquier anión que no sea perjudicial para la formación del tamiz molecular. Los aniones representativos incluyen elementos del Grupo 17 de la Tabla Periódica (por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro), hidróxido, acetato, sulfato, tetrafluoroborato, carboxilato y similares.

Mezcla de reacción

- 10 En general, el tamiz molecular se prepara: (a) preparando una mezcla de reacción que contiene (1) al menos una fuente de óxido de silicio; (2) al menos una fuente de óxido de aluminio; (3) una o más fuentes de uno o más elementos seleccionados de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; (6) opcionalmente, 18-corona-6; y (7) agua; y (b) someter la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

- 15 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	Ancho	Ejemplo
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 a 50	20 a 40
M/SiO <sub>2</sub>	0.01 a 1.0	0.1 a 0.6
(Q + A)/SiO <sub>2</sub>	0.05 a 0.5	0.1 a 0.5
OH/SiO <sub>2</sub>	0.1 a 1.0	0.2 a 0.7
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	10 a 50	10 a 25

en donde (1) Q es un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, y  $Q > 0$ ; (2) A es 18-corona-6 y  $A \geq 0$ ; y (3) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica

- 20 En las realizaciones, la relación molar A/Q de la mezcla de reacción es de 0 a 1 (por ejemplo, de 0 a 0.5, de 0 a 0.35, de 0.01 a 1, de 0.01 a 0.5 o de 0.01 a 0.35).

Las fuentes de óxido de silicio útiles en el presente documento incluyen sílice pirógena, silicatos precipitados, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, ortosilicatos de tetraalquilo (por ejemplo, ortosilicato de tetraetilo) e hidróxidos de sílice.

- 25 Las fuentes de óxido de aluminio útiles aquí incluyen aluminatos, alúmina y compuestos de aluminio tales como AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, arcillas de caolín y otros tamices moleculares. Los ejemplos de la fuente de óxido de aluminio incluyen la zeolita LZ-210 y el CBV 720 de Zeolyst International (tipos de zeolita Y).

- 30 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 uno o más elementos seleccionados de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica (denominada en el presente documento M). 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. En una realización, M es potasio. En otra realización, M es una combinación de potasio y estroncio.

5 La mezcla de reacción también puede comprender cristales semilla que tienen un tipo marco ERI, KFI o una combinación de los mismos para facilitar el proceso de cristalización. Cuando los cristales semilla están presentes, la relación molar de cristales semilla/SiO<sub>2</sub> en la mezcla de reacción es de 0.001 a 0.1, por ejemplo, de 0.01 a 0.05.

Para cada realización descrita aquí, 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.

10 La mezcla de reacción se puede preparar de manera discontinua o 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

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.

15 La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura elevada hasta que se forma el 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 125°C y 200°C.

20 La mezcla de reacción puede someterse a sacudida o agitación suaves durante la etapa de cristalización. Un experto en la materia entenderá que los tamices moleculares cristalizados descritos en este 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).

Una vez que se ha formado el 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.

25 El tamiz molecular se puede usar como sintetizado, pero típicamente se tratará térmicamente (calcinado). El término "tal como fue sintetizado" se refiere al tamiz molecular en su forma después de la cristalización, antes de la eliminación del agente o agentes que direccionan la estructura. El (los) agente(s) direccionador(es) de la estructura pueden 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 es suficiente para eliminar la estructura que dirige el agente(s) del tamiz molecular. El (los) agente(s) 30 direccionador(es) de la estructura también pueden eliminarse mediante técnicas de fotólisis (por ejemplo, exponiendo el producto de tamiz molecular que contiene SDA a luz o radiación electromagnética que tenga una longitud de onda más corta que la luz visible en condiciones suficientes para eliminar selectivamente el compuesto orgánico del tamiz molecular) como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 6,960,327.

35 El tamiz molecular puede calcinarse posteriormente en vapor, aire o gas inerte a temperaturas que varían de 200°C a 800°C durante períodos de tiempo que varían de 1 a 48 horas, o más. Por lo general, es deseable eliminar el catión extramarco (por ejemplo, K<sup>+</sup>) por intercambio iónico u otro método conocido y reemplazarlo con hidrógeno, amonio o cualquier ion metálico deseado.

40 Cuando el tamiz molecular formado es un material intermedio, el tamiz molecular objetivo puede lograrse usando técnicas de postsíntesis para permitir la síntesis de un material de tamiz molecular objetivo que tenga una relación de sílice a alúmina más alta de un material intermedio por lixiviación ácida u otros métodos de desaluminación similares.

45 Los tamices moleculares hechos a partir del proceso de la presente invención se pueden formar 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 tiene un tamaño de partícula suficiente para pasar a través de una pantalla de malla 2 (Tyler) y retenerse en una pantalla de malla 400 (Tyler). En los casos en que el catalizador se moldea, como por extrusión con un aglutinante orgánico, el tamiz molecular se puede extrudir antes de secar, o ser secado o secado parcialmente y luego extrudido.

50 El tamiz molecular puede estar compuesto con otros materiales resistentes a la temperatura y otras condiciones empleadas en procesos de conversión orgánica. Dichos materiales de matriz incluyen materiales activos e inactivos y tamices moleculares sintéticos o naturales, así como materiales inorgánicos tales como arcillas, sílice y óxidos metálicos. Ejemplos de tales materiales y la manera en que pueden usarse se describen en las Patentes estadounidenses Nos. 4,910,006 y 5,316,753.

Caracterización del tamiz molecular.

## ES 2 804 684 T3

Los tamices moleculares hechos por el proceso descrito en el presente documento tienen una composición, tal como se sintetizan y en estado anhidro, como se describe en la Tabla 2 (en términos de relaciones molares):

Tabla 2

	Ancho	Ejemplo
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 a 50	20 a 40
(Q + A)/SiO <sub>2</sub>	0.01 a 0.10	0.01 a 0.10
M/SiO <sub>2</sub>	0.01 a 0.20	0.01 a 0.20

5 en donde las variables de composición Q, A y M son como se describe anteriormente en este documento.

El SSZ-98 tiene la topología del marco ERI. Se caracteriza por su patrón de difracción de rayos X. Las líneas del patrón de difracción de rayos X de la Tabla 3 son representativas de SSZ-98 sintetizado hecho de acuerdo con esta descripción.

Tabla 3

Picos característicos para SSZ-98 tal como fue sintetizado		
2-Theta <sup>(a)</sup>	d-Espaciamento (nm)	Intensidad relativa <sup>(b)</sup>
7.78	1.136	VS
9.74	0.907	W
11.79	0.750	W
13.46	0.657	S
14.10	0.627	W
15.53	0.570	M
16.62	0.533	W
19.51	0.455	W
20.56	0.432	VS
21.40	0.415	M
23.38	0.380	S
23.76	0.374	VS
24.88	0.358	W

<sup>(a)</sup> ± 0.20  
<sup>(b)</sup> Los patrones de XRD en polvo proporcionados se basan en una escala de intensidad relativa en la que a la línea más fuerte en el patrón de rayos X se le asigna un valor de 100: W = débil (> 0 a ≤ 20); M = medio (> 20 a ≤ 40); S = fuerte (> 40 a ≤ 60); VS = muy fuerte (> 60 a ≤ 100).

10

Las líneas del patrón de difracción de rayos X de la Tabla 4 son representativas de SSZ-98 calcinado hecho de acuerdo con esta divulgación.

Tabla 4

Picos característicos para SSZ-98 calcinado		
2-Theta <sup>(a)</sup>	d-Espaciamento (nm)	Intensidad relativa <sup>(b)</sup>
7.76	1.138	VS
9.78	0.904	W

Picos característicos para SSZ-98 calcinado		
2-Theta <sup>(a)</sup>	d-Espaciamiento (nm)	Intensidad relativa <sup>(b)</sup>
11.79	0.750	W
13.45	0.658	VS
14.07	0.629	W
15.51	0.571	W
16.61	0.533	W
19.50	0.455	W
20.54	0.432	S
21.39	0.415	W
23.37	0.380	M
23.73	0.375	S
24.92	0.357	W

<sup>(a)</sup> ± 0.20  
<sup>(b)</sup> Los patrones de XRD en polvo proporcionados se basan en una escala de intensidad relativa en la que a la línea más fuerte en el patrón de rayos X se le asigna un valor de 100: W = débil (> 0 a ≤ 20); M = medio (> 20 a ≤ 40); S = fuerte (> 40 a ≤ 60); VS = muy fuerte (> 60 a ≤ 100).

5 Los materiales del tipo marco ERI cristalizados divulgados aquí están preferiblemente "sustancialmente libres de materiales del tipo marco OFF" como se determina por difracción de rayos X. El término "sustancialmente libre de materiales de tipo marco OFF" como se usa en el presente documento significa que los materiales de tipo marco ERI descritos en este documento contienen menos del 2.5% de carácter de tipo marco OFF, por ejemplo, menos del 1% de carácter de tipo marco OFF, menos del 0.5% de carácter de tipo marco OFF, o ningún carácter de tipo marco desactivado medible.

10 Las variaciones menores en el patrón de difracción de rayos X pueden resultar de variaciones en las relaciones molares de las especies marco 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 difracción de rayos X. A pesar de estas perturbaciones menores, la estructura básica de la red cristalina permanece sin cambios.

15 Los patrones de difracción de rayos X en polvo presentados aquí se recolectaron mediante técnicas estándar. La radiación era radiación CuK<sub>α</sub>. 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 de la señal de fondo), y d, se puede calcular el espacio interplanar correspondiente a las líneas registradas.

#### Procesos que utilizan SSZ-98

20 El SSZ-98 es útil como adsorbente para separaciones de gases. El SSZ-98 también se puede usar como catalizador para convertir oxigenatos (por ejemplo, metanol) en olefinas y para hacer pequeñas aminas. El SSZ-98 se puede utilizar para reducir los óxidos de nitrógeno en las corrientes de gas, como el escape de automóviles. El SSZ-98 también se puede utilizar como trampa de hidrocarburos de arranque en frío en sistemas de control de contaminación de motores de combustión. El SSZ-98 es particularmente útil para atrapar fragmentos C<sub>3</sub>.

#### Ejemplos

25 Los siguientes ejemplos ilustrativos están destinados a ser no limitativos.

#### Ejemplo 1

30 Se mezclaron 0.74 g de una solución de KOH al 45%, 4.57 g de agua desionizada y 0.21 g de una solución de hidróxido de aluminio al 50% (hidróxido de aluminio Barcroft™ 0250, SPI Pharma) en un revestimiento de Teflón. Luego, se añadieron 1.85 g de una solución de hidróxido de dimetil DABCO al 19% a la mezcla. A continuación, se añadieron a la mezcla 2.00 g de sílice coloidal (LUDOX® AS-40, W.R. Grace & Co.) y el gel se agitó hasta que se volvió homogéneo. El tubo se tapó y se colocó dentro de un reactor de autoclave de acero Parr. El autoclave se colocó en un horno y se

calentó a 140°C durante 5 días y luego a 180°C durante otros 3-4 días. Los productos sólidos se recuperaron del enfriamiento por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 95°C.

El producto resultante tenía una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 10.6 según se determinó por análisis elemental de ICP.

5 El producto resultante se analizó por XRD en polvo y SEM. El patrón de difracción de rayos X en polvo para el producto tal como fue sintetizado se muestra en la Figura 1 e indica que el material es un tamiz molecular de tipo marco ERI monofásico. La imagen SEM (Figura 2) para el producto tal como fue sintetizado muestra predominantemente una morfología de cristal en forma de barra. Como se usa en el presente documento, el término "en forma de barra" se refiere a una forma que se alarga a lo largo de una dirección axial, y en la que el grosor es sustancialmente constante a lo largo del eje más largo.

10 El producto tal como fue sintetizado se calcinó luego dentro de un horno de mufla bajo un flujo de aire calentado a 595°C a una tasa de 1°C/min y se mantuvo a 595°C durante cinco horas. El patrón XRD en polvo indicó que el material permanece estable después de la calcinación para eliminar el SDA orgánico.

15 El producto calcinado se sometió a un análisis de volumen de microporos usando  $\text{N}_2$  como adsorbato y mediante el método BET. El volumen de microporos medido fue de 0.15  $\text{cm}^3/\text{g}$ . El producto calcinado después del intercambio iónico de amonio tenía un volumen de microporo de 0.20  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

### Ejemplo 2

Se mezclaron 1.72 g de una solución de KOH al 45%, 0.57 g de agua desionizada y 0.41 g de una solución de hidróxido de aluminio al 50% (hidróxido de aluminio Barcroft™ 0250) en un tubo de teflón.

20 Luego, se añadieron a la mezcla 9.24 g de una solución de hidróxido de dimetil DABCO al 19%. A continuación, se añadieron a la mezcla 6.07 g de sílice coloidal (LUDOX® AS-40) y 0.38 g de semillas ERI y el gel se agitó hasta que se volvió homogéneo. El tubo se tapó y se colocó dentro de un reactor de autoclave de acero Parr. El autoclave se colocó en un horno y se calentó a 150°C durante 5 días. Los productos sólidos se recuperaron del enfriamiento por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 95°C.

El producto resultante tenía una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 17.3 según se determinó mediante análisis elemental ICP.

25 El producto tal como fue sintetizado se analizó mediante XRD en polvo y SEM. El patrón de difracción de rayos X mostró que el producto era un tamiz molecular de tipo marco ERI monofásico. La imagen SEM (Figura 4) para el producto tal como fue sintetizado muestra predominantemente una morfología de cristal en placa. Preferiblemente, la morfología del cristal de placa es tal como el ancho (W) y el grosor (T) son los siguientes: W/T es  $\geq 10$  y ventajosamente varía de 10 a 100.

### 30 Ejemplo 3

Se mezclaron 8.17 g de una solución de KOH al 45%, 10.41 g de agua desionizada y 10.19 g de LZ-210 (tamiz molecular Y desaluminado con una relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 13). Luego, se añadieron 30.35 g de una solución de hidróxido de dimetil DABCO al 19% a la mezcla. A continuación, se añadieron 8.65 g de sílice coloidal (LUDOX® AS-40) a la mezcla y el gel se agitó hasta que se volvió homogéneo. La solución se transfirió luego a un tubo de teflón y se tapó y se colocó dentro de un reactor de autoclave de acero Parr. El autoclave se colocó en un horno y se calentó a 150°C durante 6 días. Los productos sólidos se recuperaron del enfriamiento por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 95°C.

El producto resultante tenía una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 15.1 según se determinó por análisis elemental de ICP.

40 El producto de reacción se analizó por XRD en polvo y SEM. El patrón de difracción de rayos X mostró que el producto era un tamiz molecular de tipo marco ERI monofásico. La imagen SEM (Figura 5) para el producto tal como fue sintetizado indica que los tamaños de cristal son mucho más pequeños que los realizados en los Ejemplos 1 y 2.

### Ejemplo 4

45 0.82 g de una solución de KOH al 45%, 2.2 g de agua desionizada, 1.98 g de una solución de hidróxido de 1,4-dimetil DABCO al 20% y 1.09 g de CBV 720 (tamiz molecular Y desaluminado con  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ , Zeolyst International) se combinaron en un tubo de teflón. El tubo se tapó y se agitó magnéticamente a temperatura ambiente durante 3 días. Posteriormente, el tubo se colocó en un autoclave Parr de acero inoxidable y se calentó a 150°C durante 7 días. Los productos sólidos se recuperaron del enfriamiento por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 95°C. El patrón de difracción de rayos X en polvo mostró que el producto tal como fue sintetizado era un tamiz molecular de tipo marco ERI monofásico.

50 El producto tenía una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 27.0 según se determinó por análisis elemental por ICP.



**Ejemplos 5-21**

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, pero las cantidades de materiales de partida se ajustaron y/o se usaron diferentes fuentes de A1 para producir mezclas de reacción que tuvieran las relaciones molares particulares establecidas en la Tabla 5 a continuación. La cristalización se realizó de la misma manera que se describe en los Ejemplos 1-4, aunque en algunos casos, como se muestra en la Tabla 5, las condiciones de cristalización variaron algo.

La Figura 6 es una imagen SEM del producto tal como fue sintetizado del Ejemplo 13.

Tabla 5

Ej. No.	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KOH/SiO <sub>2</sub>	SrO/SiO <sub>2</sub>	Q/SiO <sub>2</sub>	A/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Semillas ERI /SiO <sub>2</sub>	Semillas KFI /SiO <sub>2</sub>	Condiciones	Producto	Producto SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	16.7	0.45	0	0.15	0	16	0	0	170°C/estático/5d	ERI	12.3
6	20	0.40	0	0.15	0	16	0.03	0	150°C/estático/6d	ERI	16.1
7	20	0.40	0	0.15	0	16	0.03	0	170°C/estático/5d	ERI	17.2
8	22.2	0.35	0	0.20	0	16	0.03	0	150°C/43 rpm de rotación/5d	ERI	18.5
9	25	0.40	0	0.15	0	16	0.03	0	150°C/estático/6d	ERI	20.2
10	28.6	0.40	0	0.15	0	16	0.03	0	150°C/estático/6d	ERI	25.0
11	33.4	0.40	0	0.15	0.1	12	0.03	0	150°C/estático/6d	ERI	25.7
12	25	0.45	0	0.15	0	15	0	0	150°C/estático/7d	ERI	23.0
13	10	0.46	0.01	0.3	0.1	22	0	0	150°C/estático/5d	ERI	
14	10	0.46	0.01	0.3	0.1	22	0	0.03	150°C/estático/5d	ERI	
15	10	0.46	0	0.3	0.1	22	0	0	150°C/estático/5d	ERI	
16	10	0.46	0	0.3	0.1	22	0	0.03	150°C/estático/5d	ERI	
17	20	0.46	0.01	0.3	0.1	22	0	0	150°C/estático/5d	ERI	
18	20	0.46	0.01	0.3	0.1	22	0	0.03	150°C/estático/5d	ERI	
19	10	0.46	0	0.2	0.1	22	0	0.03	150°C/estático/5d	ERI	

Ej. No.	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KOH/SiO <sub>2</sub>	SrO/SiO <sub>2</sub>	Q/SiO <sub>2</sub>	A/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Semillas ERI /SiO <sub>2</sub>	Semillas KFI /SiO <sub>2</sub>	Condiciones	Producto	Producto SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20	40	045	0	0.15	0	16	0	0	150°C/43 rpm de rotación/7d	ERI	19
21	40	0.45	0	0.15	0	15	0	0	150°C/43 rpm de rotación/7d	ERI	14
Q = dication N,N-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano A = 18-corona-6											

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un tamiz molecular de tipo marco ERI que tiene una relación molar de 15 a 50 de (1) óxido de silicio a (2) óxido de aluminio, en donde el tamiz molecular tiene una morfología de cristal en forma de barra o una morfología de cristal en placa, en donde el tamiz molecular tiene, en su forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X como se muestra en la siguiente tabla:

2-Theta	d-Espaciamento (nm)	Intensidad relativa
7.76 ± 0.20	1.138	VS
9.78 ± 0.20	0.904	W
11.79 ± 0.20	0.750	W
13.45 ± 0.20	0.658	VS
14.07 ± 0.20	0.629	W
15.51 ± 0.20	0.571	W
16.61 ± 0.20	0.533	W
19.50 ± 0.20	0.455	W
20.54 ± 0.20	0.432	S
21.39 ± 0.20	0.415	W
23.37 ± 0.20	0.380	M
23.73 ± 0.20	0.375	S
24.92 ± 0.20	0.357	W

2. Un tamiz molecular de tipo marco ERI que tiene una composición, tal como fue sintetizado y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares, como sigue:

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 a 50
(Q + A)/SiO <sub>2</sub>	0.01 a 0.10
M/SiO <sub>2</sub>	0.01 a 0.20

en donde:

- 10 (1) Q es un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, y Q > 0;
- (2) A es 18-corona-6 y A ≥ 0; y
- (3) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica,

en donde el tamiz molecular tiene, en su forma sintetizada, un patrón de difracción de rayos X como se muestra en la siguiente Tabla:

2-Theta	d-espaciamento (nm)	Intensidad relativa
7.78 ± 0.20	1.136	VS
9.74 ± 0.20	0.907	W
11.79 ± 0.20	0.750	W
13.46 ± 0.20	0.657	S
14.10 ± 0.20	0.627	W
15.53 ± 0.20	0.570	M
16.62 ± 0.20	0.533	W

## ES 2 804 684 T3

2-Theta	d-espaciamiento (nm)	Intensidad relativa
19.51 ± 0.20	0.455	W
20.56 ± 0.20	0.432	VS
21.40 ± 0.20	0.415	M
23.38 ± 0.20	0.380	S
23.76 ± 0.20	0.374	VS
24.88 ± 0.20	0.358	W

3. El tamiz molecular de la reivindicación 2, en el que el tamiz molecular tiene una composición, tal como se sintetiza y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares, como sigue:

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 a 40
(Q + A)/SiO <sub>2</sub>	0.01 a 0.10
M/SiO <sub>2</sub>	0.01 a 0.20

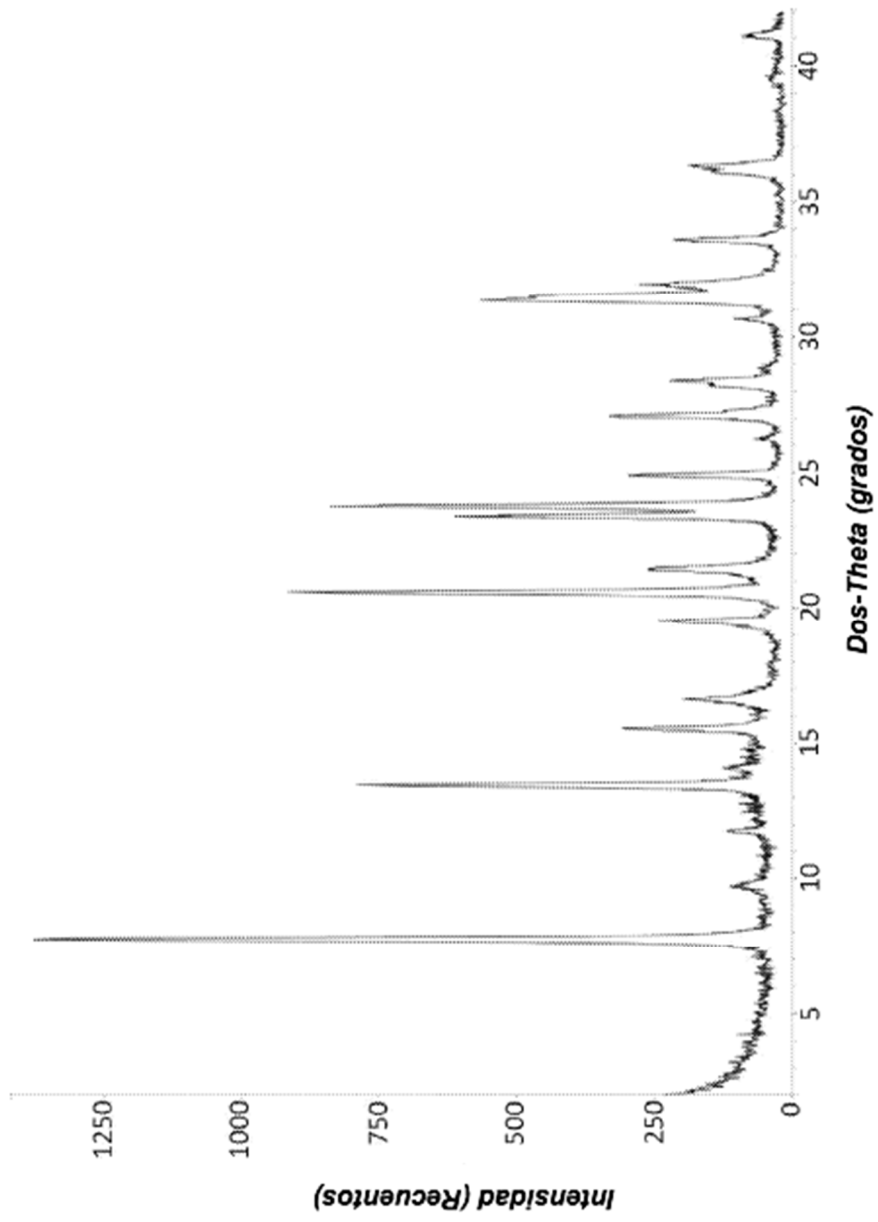


FIG. 1

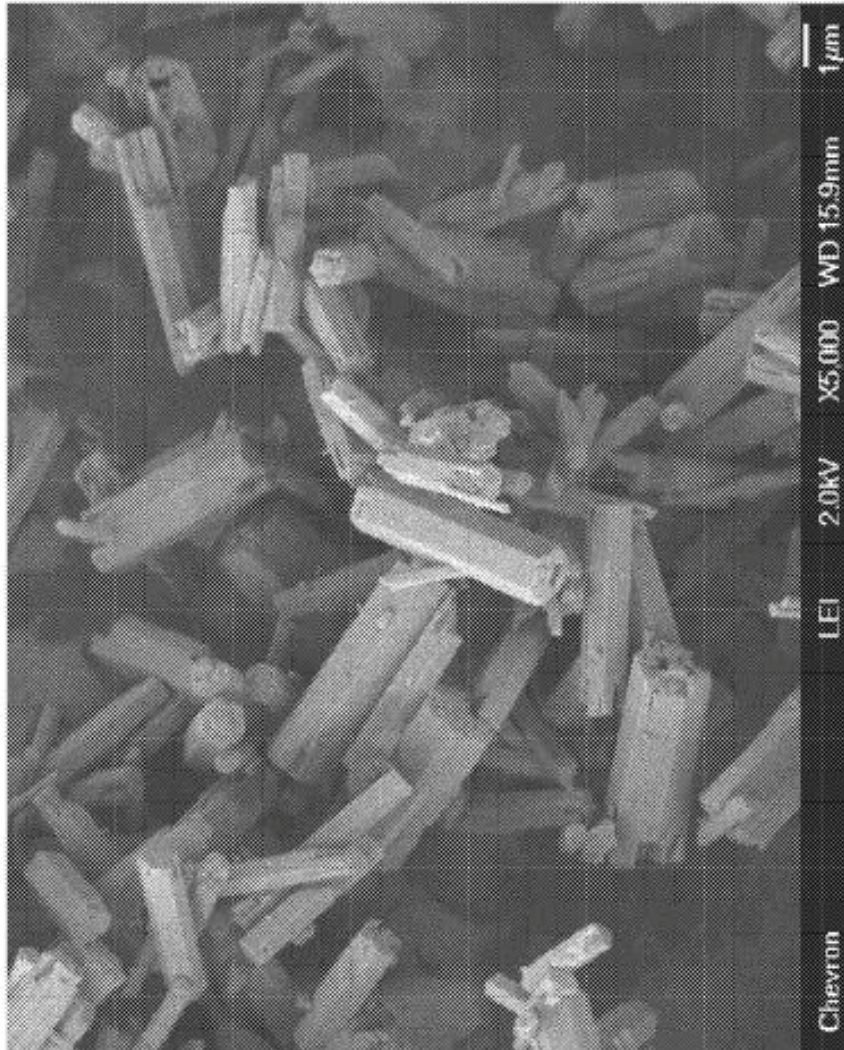


FIG. 2

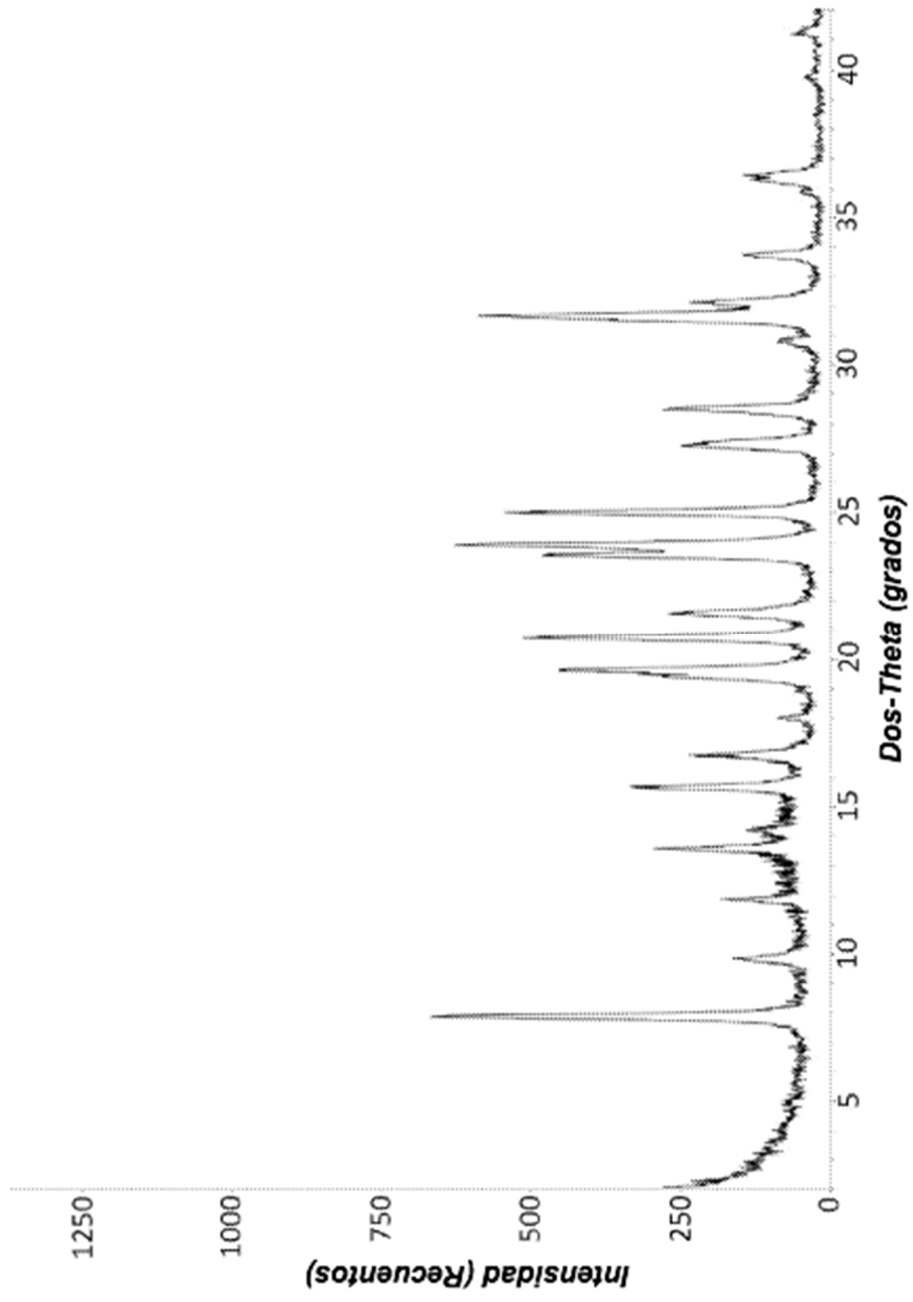


FIG. 3





FIG. 4

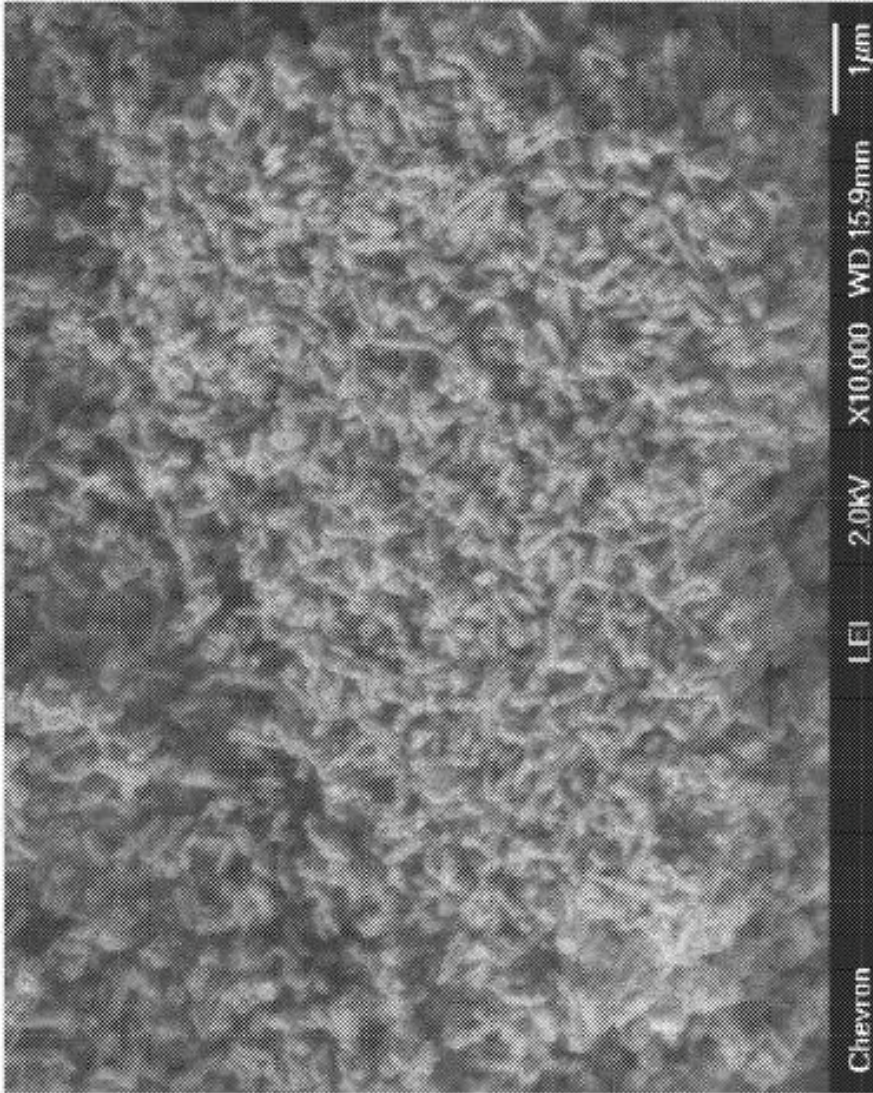


FIG. 5

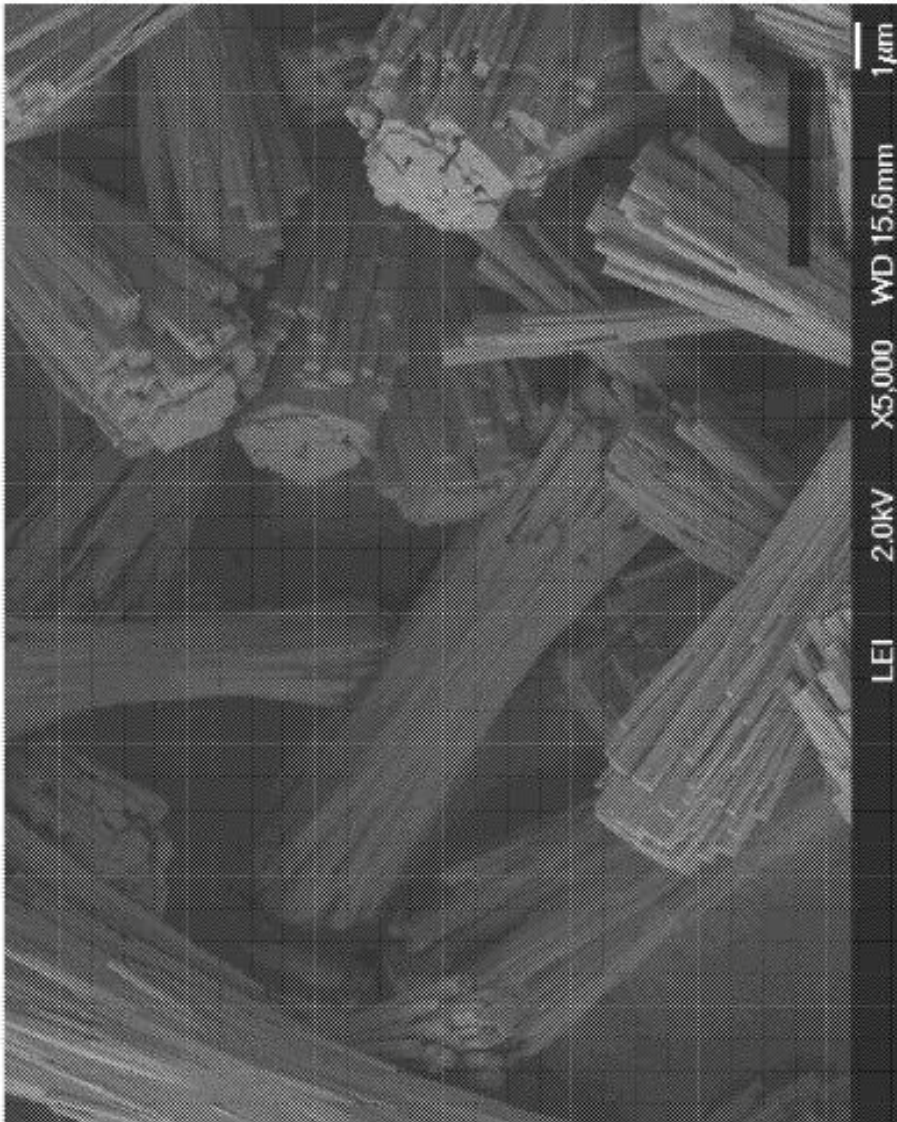


FIG. 6