

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 686**

51 Int. Cl.:

**C01B 39/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2015 PCT/US2015/031527**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2016 WO16064451**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2015 E 15725964 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3209606**

54 Título: **Tamiz molecular SSZ-102 y síntesis del mismo**

30 Prioridad:

**24.10.2014 US 201414523761**  
**24.10.2014 US 201414523768**

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 y**  
**ZONES, STACEY IAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 804 686 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-102 y síntesis del mismo

Campo técnico

5 Esta divulgación está dirigida a un nuevo tamiz molecular cristalino designado como SSZ-102 que tiene topología de marco ESV, un método para preparar SSZ-102 usando un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano como agente direccionador de estructura y usos para SSZ-102.

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 la Structure Commission of the International Zeolite Association de acuerdo con las reglas de la IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature. De acuerdo con esta clasificación, a las zeolitas de tipo marco y otros tamices moleculares microporosos cristalinos, a los cuales se les 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.

El ERS-7 es una zeolita de fase cristalina única que tiene una estructura que consiste en jaulas en forma de "cesta de picnic" de 17 lados ( $4^6 5^4 6^5 8^2$ ) conectadas por ventanas de anillo de 8 miembros con dimensiones libres de  $4.7 \times 3.5$  Å. A la estructura de marco de ERS-7 se ha asignado el código ESV de tres letras por la Structure Commission of the International Zeolite Association.

20 La Patente italiana No. 1270630 describe la zeolita ERS-7 y su síntesis usando un catión N,N-dimetilpiperidinio como agente direccionador de estructura. Se reporta que ERS-7 tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 15 y 30.

25 Se ha encontrado ahora que los tamices moleculares cristalinos que tienen una topología de estructura ESV y que tienen una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5 a 12 se pueden preparar usando un catión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano como agente direccionador de estructura. El documento US 2010/254895 describe un proceso para preparar tamices moleculares de tipo CHA usando al menos un agente direccionador de estructura catiónico basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano junto con al menos un agente direccionador de estructura catiónica cíclica que contiene nitrógeno.

30 El documento WO 2008/000380 describe un proceso para la separación de gases que comprende poner una mezcla de gases en contacto con una zeolita del tipo ESV para obtener la adsorción selectiva de al menos uno de los gases que forman la mezcla gaseosa. Campbell, "Structural investigations of zeolites ERS-7, mordenite, and sodalite using a combination of powder diffraction and computer simulation techniques", Doctoral dissertation at the Material Science Department of the University of Santa Barbara, Ann Arbor, (1999-12-01), pages 1 - 266, describe la determinación de la estructura marco de ERS-7 sin plantilla deshidratada.

Resumen

35 Esta divulgación está dirigida a una familia de tamices moleculares cristalinos con propiedades únicas, a los que se hace referencia en este documento como "tamices moleculares SSZ-102" o simplemente "SSZ-102". SSZ-102 tiene la topología de marco designada "ESV" por la International Zeolite Association.

40 En un aspecto, se proporciona un tamiz molecular cristalino que tiene una topología de marco ESV y que tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5 a 12. El tamiz molecular SSZ-102 tiene, en su forma calcinada, las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 4.

En este documento se describe un método para preparar un tamiz molecular cristalino que tiene una topología de marco ESV 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) un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano como agente direccionador de estructura.

45 En otro aspecto más, se proporciona un proceso para preparar un tamiz molecular que tiene topología de marco ESV 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) un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; y (6) agua; y (b) someter la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular,

en donde el tamiz molecular se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 a 30
M/SiO <sub>2</sub>	0.40 a 0.90
Q/SiO <sub>2</sub>	0.15 a 0.35
OH/SiO <sub>2</sub>	0.70 a 1.20
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	15 a 35

en donde M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica y Q es un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.

5 En otro aspecto más, se proporciona un tamiz molecular cristalino que tiene topología de marco ESV y que tiene una composición, tal como se sintetiza y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares, como sigue:

	Ancho	Ejemplo
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 a 12	5 a 10
Q/SiO <sub>2</sub>	0.015 a 0.15	0.04 a 0.10
M/SiO <sub>2</sub>	0.010 a 0.20	0.05 a 0.20

en donde Q es un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica.

Breve descripción de los dibujos

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

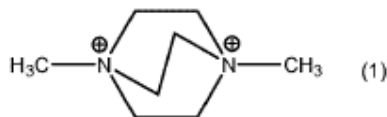
10 La Figura 2 es una imagen de micrografía electrónica de barrido (SEM) del tamiz molecular tal como fue sintetizado preparado en el Ejemplo 1.

La Figura 3 muestra una comparación de dos patrones de difracción de rayos X, uno de los cuales es SSZ-102 calcinado como se preparó en el Ejemplo 10 y el otro es SSZ-102 sintetizado como se preparó en el Ejemplo 1.

Descripción detallada

Mezcla de reacción

15 En la preparación de SSZ-102, se usa un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano ("dicatión de dimetil DABCO") como agente direccionador de estructura ("SDA"), también conocido como plantilla de cristalización. El SDA útil para hacer el tamiz molecular está representado por la siguiente estructura (1):



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

20 El dicatión de SDA se asocia típicamente 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, 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), 26-27 (1985).

25 En general, el tamiz molecular SSZ-102 se prepara: (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) un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; y (6)

agua; y (b) sometiendo la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

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:

5

Tabla 1

Reactivos	Ancho	Ejemplo
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 a 50	10 a 30
M/SiO <sub>2</sub>	0.10 a 1.00	0.40 a 0.90
Q/SiO <sub>2</sub>	0.05 a 0.50	0.15 a 0.35
OH/SiO <sub>2</sub>	0.10 a 1.20	0.70 a 1.20
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	10 a 70	15 a 35

en donde las variables de composición M y Q son como se describe anteriormente en el presente documento.

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.

10

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 AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, arcillas de caolín y otras zeolitas. Un ejemplo de la fuente de óxido de aluminio es la zeolita Y.

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.

15

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 síntesis.

#### Cristalización y tratamiento postsíntesis

20

En la práctica, el tamiz molecular SSZ-102 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.

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 de 125°C a 200 C.

25

La mezcla de reacción puede someterse a sacudida o agitación suaves durante la etapa de cristalización. El experto en la materia entenderá que los tamices moleculares 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.

30

Durante la etapa de cristalización hidrotérmica, se puede permitir que los cristales de tamiz molecular formen núcleos espontáneamente a partir de la mezcla de reacción. El uso de cristales del tamiz molecular como material de semilla puede ser ventajoso para disminuir el tiempo necesario para que ocurra la cristalización completa. Además, la siembra 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 de semillas se agregan en una cantidad de 1 a 10% en peso de la fuente de silicio utilizada para la mezcla de reacción.

35

Una vez que se ha formado el tamiz molecular, el producto sólido se separa de la mezcla de reacción mediante técnicas mecánicas 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.

El tamiz molecular se puede usar tal como se sintetiza, 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 catión 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 el experto en la materia 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 tiene una longitud de onda más corta que la luz visible en condiciones  
5 suficientes para eliminar selectivamente la materia orgánica del tamiz molecular) como se describe en Patente de los Estados Unidos No. 6,960,327.

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  
10 extraestructura (por ejemplo, Na<sup>+</sup>) por intercambio iónico u otro método conocido y reemplazarlo con hidrógeno, amonio o cualquier ion metálico deseado.

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 objetivo que tenga una relación Si/Al más alta de un material intermedio por lixiviación ácida u otros métodos de desaluminación similares.

El tamiz molecular realizado mediante el proceso descrito en el presente documento puede formarse en una amplia  
15 variedad de formas físicas. En términos generales, el tamiz molecular puede estar en forma de un polvo, un gránulo o un producto moldeado, tal como un extrudido que tenga un tamaño de partícula suficiente para pasar a través de un tamiz de malla 2 (Tyler) y ser retenido en una 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 extrudir.

El tamiz molecular puede estar compuesto con otros materiales resistentes a las temperaturas y otras condiciones  
20 empleadas en los procesos de conversión orgánica. Dichos materiales de matriz incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas sintéticas o naturales, así como materiales inorgánicos 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.

25 Caracterización del tamiz molecular.

Los tamices moleculares sintetizados por el proceso descrito en el presente documento tienen una composición, tal como se sintetizan y en su 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>	5 a 12	5 a 10
Q/SiO <sub>2</sub>	0.015 a 0.15	0.04 a 0.10
M/SiO <sub>2</sub>	0.010 a 0.20	0.05 a 0.20

en donde las variables de composición Q y M son como se describe anteriormente en el presente documento.

30 Los tamices moleculares hechos por el proceso descrito en este documento se caracterizan por su patrón de XRD. Las líneas del patrón de XRD en polvo de la Tabla 3 son representativas de SSZ-102 sintetizado tal como se hace de acuerdo con esta divulgación. Las variaciones menores en el patrón de XRD en polvo 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  
35 aumento significativo del pico. Las variaciones menores en el patrón de XRD en polvo también pueden ser el resultado de variaciones en el compuesto orgánico utilizado en la preparación del tamiz molecular. La calcinación también puede causar cambios menores en el patrón de XRD en polvo. A pesar de estas perturbaciones menores, la estructura básica de la red cristalina permanece sin cambios.

Tabla 3

Picos característicos para SSZ-102 tal como se sintetiza		
2-Theta <sup>(a)</sup>	d-Espaciamento, nm	Intensidad relativa <sup>(b)</sup>
7.53	1.173	W

## ES 2 804 686 T3

Picos característicos para SSZ-102 tal como se sintetiza		
2-Theta <sup>(a)</sup>	d-Espaciamiento, nm	Intensidad relativa <sup>(b)</sup>
7.93	1.115	w
9.64	0.916	w
11.91	0.743	w
13.38	0.661	M
13.64	0.649	M
14.06	0.630	M
14.46	0.612	W
15.27	0.580	W
15.82	0.560	W
16.00	0.554	M
17.08	0.519	M
17.87	0.496	W
18.30	0.484	W
19.04	0.466	VS
19.16	0.463	M
19.56	0.453	S
20.36	0.436	W
20.75	0.428	W
21.09	0.421	M
21.25	0.418	M

<sup>(a)</sup> ± 0.20 grados  
<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 difracción 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).

Las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 4 son representativas de SSZ-102 calcinado hecho de acuerdo con esta divulgación.

Tabla 4

Picos característicos para SSZ-102 calcinado		
2-Theta <sup>(a)</sup>	d-Espaciamiento, nm	Intensidad relativa <sup>(b)</sup>
7.60	1.162	W
8.01	1.103	M
9.74	0.908	M
12.02	0.736	M
13.44	0.658	VS
13.70	0.646	VS

Picos característicos para SSZ-102 calcinado		
2-Theta <sup>(a)</sup>	d-Espaciamiento, nm	Intensidad relativa <sup>(b)</sup>
14.11	0.627	VS
14.56	0.608	W
15.30	0.579	W
15.87	0.558	W
16.20	0.547	W
17.16	0.516	W
17.96	0.493	W
18.38	0.482	W
19.12	0.464	VS
19.31	0.459	VS
19.70	0.450	S
20.39	0.435	W
20.89	0.425	W
21.16	0.419	M
21.34	0.416	

<sup>(a)</sup> ± 0.20 grados  
<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 difracción 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 patrones de XRD 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 2θ es el ángulo de Bragg, se leyeron a partir de las intensidades relativas de los picos, y d, se puede calcular el espacio interplanar correspondiente a las líneas registradas.

#### Procesos que utilizan SSZ-102

10 El SSZ-102 es útil como adsorbente para separaciones de gases. El SSZ-102 también se puede usar como catalizador para convertir oxigenatos (por ejemplo, metanol) en olefinas y para producir aminas pequeñas. El SSZ-102 se puede utilizar para reducir los óxidos de nitrógeno en las corrientes de gas, como el escape de automóviles. El SSZ-102 también se puede utilizar como trampa de hidrocarburos para arranque en frío en sistemas de control de contaminación de motores de combustión. SSZ-102 es particularmente útil para atrapar fragmentos C<sub>3</sub>.

#### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustrativos están destinados a ser no limitativos.

#### Ejemplo 1

15 Se mezclaron en conjunto 0.45 g de una solución de NaOH al 50%, 2.28 g de agua desionizada y 0.50 g de polvo de zeolita CBV720 Y (Zeolyst International, relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30) en un tubo de teflón. Luego, se añadieron 1.08 g de una solución de hidróxido de dimetilo DABCO al 19% a la mezcla. El tubo de teflón se tapó y se colocó dentro de un autoclave Parr de acero. El autoclave se colocó en un espetón dentro de un horno de convección y se calentó a 135°C durante 4 días. El autoclave se retiró y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los sólidos se recuperaron  
20 luego por filtración, se lavaron minuciosamente con agua desionizada y se secaron a 95°C.

El producto de tamiz molecular resultante se analizó mediante XRD en polvo y SEM. El patrón de XRD en polvo resultante se muestra en la Figura 1 e indica que el producto es un tamiz molecular puro de tipo marco ESV. La Figura 2 es una imagen SEM del producto y muestra un campo uniforme de cristales.

El producto tenía una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 7.67, según se determinó por análisis elemental de ICP.

#### 5 Ejemplo 2

Se mezclaron 0.87 g de una solución de NaOH al 50%, 6.87 g de agua desionizada y 1.00 g de polvo de zeolita CBV720 Y (Zeolyst International, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ) en un tubo de teflón. Luego, se añadieron 2.18 g de una solución de hidróxido de dimetilo DABCO al 19% a la mezcla. El tubo de teflón se tapó y se colocó dentro de un autoclave Parr de acero. El autoclave se colocó en un espetón dentro de un horno de convección y se calentó a 150°C durante 4 días. El autoclave se retiró y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los sólidos se recuperaron luego por filtración, se lavaron minuciosamente con agua desionizada y se secaron a 95°C.

El producto de esta preparación se identificó mediante análisis de XRD en polvo como un tamiz molecular de tipo marco ESV puro.

El producto tenía una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 8.74, según se determinó mediante análisis elemental ICP.

#### 15 Ejemplo 3

Se mezclaron 0.50 g de una solución de NaOH al 50%, 4.50 g de agua desionizada y 0.50 g de polvo de zeolita CBV720 Y (Zeolyst International, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ) en un tubo de teflón. Luego, se añadieron 1.10 g de una solución de hidróxido de dimetilo DABCO al 19% a la mezcla. El tubo de teflón se tapó y se colocó dentro de un autoclave Parr de acero. El autoclave se colocó en un espetón dentro de un horno de convección y se calentó a 135°C durante 4 días. El autoclave se retiró y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los sólidos se recuperaron luego por filtración, se lavaron a fondo con agua desionizada y se secaron a 95°C.

El producto de esta preparación se identificó mediante análisis de XRD en polvo como un tamiz molecular puro de tipo marco ESV.

El producto tenía una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 8.21, según se determinó por análisis elemental por ICP.

#### 25 Ejemplo 4

Se mezclaron 0.40 g de una solución de NaOH al 50%, 1.05 g de agua desionizada y 0.51 g de polvo de zeolita CBV720 Y (Zeolyst International, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ) en un tubo de teflón. Luego, se añadieron a la mezcla 1.09 g de una solución de hidróxido de dimetilo DABCO al 19%. El tubo de teflón se tapó y se colocó dentro de un autoclave Parr de acero. El autoclave se colocó en un espetón dentro de un horno de convección y se calentó a 135°C durante 4 días. El autoclave se retiró y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los sólidos se recuperaron luego por filtración, se lavaron minuciosamente con agua desionizada y se secaron a 95°C.

El producto de esta preparación se identificó mediante análisis de XRD en polvo como un tamiz molecular de tipo marco ESV puro.

El producto tenía una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 8.03, según se determinó por análisis elemental de ICP.

#### 35 Ejemplo 5

Se mezclaron 0.51 g de una solución de NaOH al 50%, 2.25 g de agua desionizada y 0.50 g de polvo de zeolita Y CBV720 (Zeolyst International, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ) en un tubo de teflón. Luego, se añadieron a la mezcla 1.09 g de una solución de hidróxido de dimetilo DABCO al 19%. El tubo de teflón se tapó y se colocó dentro de un autoclave Parr de acero. El autoclave se colocó en un espetón dentro de un horno de convección y se calentó a 135°C durante 4 días. El autoclave se retiró y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los sólidos se recuperaron luego por filtración, se lavaron minuciosamente con agua desionizada y se secaron a 95°C.

El producto de esta preparación se identificó mediante análisis de XRD en polvo como una mezcla de tamiz molecular de tipo marco ESV y una pequeña porción de tamiz molecular de tipo marco ANA.

#### Ejemplo 6

45 Se mezclaron 1.90 g de una solución de NaOH al 50%, 5.14 g de agua desionizada y 5.00 g de polvo de zeolita Y LZ-210 (relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$ ) en un tubo de teflón. Luego, se añadieron a la mezcla 14,89 g de una solución de hidróxido de dimetilo DABCO al 19%. Finalmente, se añadieron 6.11 g de una solución de silicato sódico al 38.5% a la



mezcla y el gel se agitó hasta que se volvió homogéneo. El tubo de teflón se tapó y se colocó dentro de un autoclave Parr de acero. El autoclave se colocó en un espetón dentro de un horno de convección y se calentó a 150°C durante 6 días. El autoclave se retiró y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los sólidos se recuperaron luego por filtración, se lavaron minuciosamente con agua desionizada y se secaron a 95°C.

- 5 El producto de esta preparación se identificó mediante análisis de XRD en polvo como una mezcla de tamiz molecular de tipo marco ESV y tamiz molecular de tipo marco ANA.

#### Ejemplo 7

10 Se mezclaron 0.38 g de una solución de NaOH al 50%, 2.02 g de agua desionizada y 0.51 g de polvo de zeolita CBV720 Y (Zeolyst International, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ) en un tubo de teflón. Luego, se añadieron 1.45 g de una solución de hidróxido de dimetilo DABCO al 19% a la mezcla. El tubo de teflón se tapó y se colocó dentro de un autoclave Parr de acero. El autoclave se colocó en un espetón dentro de un horno de convección y se calentó a 135°C durante 4 días. El autoclave se retiró y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los sólidos se recuperaron luego por filtración, se lavaron minuciosamente con agua desionizada y se secaron a 95°C.

15 El producto de esta preparación se identificó mediante análisis de XRD en polvo como una mezcla de tamiz molecular de tipo estructura de ESV y una pequeña porción de tamiz molecular de tipo estructura de LEV.

#### Ejemplo 8

20 Se mezclaron 2.39 g de una solución de NaOH al 50%, 6.78 g de agua desionizada y 4.00 g de polvo de zeolita Y LZ-210 (relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$ ) en un tubo de teflón. Luego, se agregaron a la mezcla 11.17 g de una solución de hidróxido de dimetilo DABCO al 19%. Finalmente, se añadieron 8.37 g de una solución de silicato sódico al 38.5% a la mezcla y el gel se agitó hasta que se volvió homogéneo. El tubo de teflón se tapó y se colocó dentro de un autoclave Parr de acero. El autoclave se colocó en un espetón dentro de un horno de convección y se calentó a 150°C durante 7 días. El autoclave se retiró y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los sólidos se recuperaron luego por filtración, se lavaron minuciosamente con agua desionizada y se secaron a 95°C.

25 El producto de esta preparación se identificó mediante análisis de XRD en polvo como una mezcla de tamiz molecular de tipo estructura de ESV y tamiz molecular de tipo estructura de LEV.

#### Ejemplo 9

30 Se mezclaron 1.45 g de una solución de NaOH al 50%, 2.46 g de agua desionizada y 0.49 g de una solución de hidróxido de aluminio al 50% (Barcroft™ USP 0250) en un tubo de teflón. Luego, se añadieron a la mezcla 5.55 g de una solución de hidróxido de dimetilo DABCO al 19%. Finalmente, se añadieron 6.00 g de sílice coloidal (LUDOX® AS-40) a la mezcla y el gel se agitó hasta que se volvió homogéneo. El tubo de teflón se tapó y se colocó dentro de un autoclave Parr de acero. El autoclave se colocó en un espetón dentro de un horno de convección y se calentó a 170°C durante 7 días. El autoclave se retiró y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los sólidos se recuperaron luego por filtración, se lavaron minuciosamente con agua desionizada y se secaron a 95°C.

35 El producto de esta preparación se identificó mediante análisis de XRD en polvo como una mezcla de tamiz molecular de tipo marco ESV, tamiz molecular de tipo marco ANA y tamiz molecular tipo marco MOR.

#### Ejemplo 10

Calcinación de SSZ-102

40 El producto de tamiz molecular tal como fue sintetizado del Ejemplo 1 se calcinó dentro de un horno de mufla bajo un flujo de aire calentado a 540°C a una tasa de 1°C/minuto y se mantuvo a 540°C durante 5 horas, se enfrió y luego fue analizado por XRD en polvo.

La Figura 3 muestra una comparación de dos patrones de difracción de rayos X, el superior es SSZ-102 calcinado como se preparó en el Ejemplo 10 y el inferior es SSZ-102 sintetizado como se preparó en el Ejemplo 1. El patrón XRD en polvo indica que el material permanece estable después de la calcinación para eliminar el SDA orgánico.

## REIVINDICACIONES

1. Un tamiz molecular cristalino que tiene una topología de marco ESV y que tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5 a 12, en donde el tamiz molecular tiene, en su forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X sustancialmente como se muestra en la siguiente tabla:

2-Theta	d-Espaciamento, nm	Intensidad relativa
7.60 ± 0.20	1.162	W
8.01 ± 0.20	1.103	M
9.74 ± 0.20	0.908	M
12.02 ± 0.20	0.736	M
13.44 ± 0.20	0.658	VS
13.70 ± 0.20	0.646	VS
14.11 ± 0.20	0.627	VS
14.56 ± 0.20	0.608	W
15.30 ± 0.20	0.579	W
15.87 ± 0.20	0.558	W
16.20 ± 0.20	0.547	W
17.16 ± 0.20	0.516	W
17.96 ± 0.20	0.493	W
18.38 ± 0.20	0.482	W
19.12 ± 0.20	0.464	VS
19.31 ± 0.20	0.459	VS
19.70 ± 0.20	0.450	S
20.39 ± 0.20	0.435	W
20.89 ± 0.20	0.425	W
21.16 ± 0.20	0.419	M
21.34 ± 0.20	0.416	M

5

2. El tamiz molecular de la reivindicación 1, en donde el tamiz molecular tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5 a 10.

3. Un tamiz molecular cristalino que tiene una topología de marco ESV y que tiene una composición, tal como se sintetizó y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares, como sigue:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5 a 12
Q/SiO <sub>2</sub>	0.015 a 0.15
M/SiO <sub>2</sub>	0.010 a 0.20

en donde Q es un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica.

10 4. El tamiz molecular de la reivindicación 3, en donde el tamiz molecular tiene una composición, tal como es 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>	5 a 10
Q/SiO <sub>2</sub>	0.04 a 0.10
M/SiO <sub>2</sub>	0.05 a 0.20

5. Un método para preparar un tamiz molecular cristalino que tiene topología de marco ESV, comprendiendo el método

(a) preparar una mezcla de reacción que contiene:

(1) al menos una fuente de silicio;

5 (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) un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; y

(6) agua; y

10 (b) someter la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular,

en donde el tamiz molecular se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 a 30
M/SiO <sub>2</sub>	0.40 a 0.90
Q/SiO <sub>2</sub>	0.15 a 0.35
OH/SiO <sub>2</sub>	0.70 a 1.20
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	15 a 35

en donde M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica y Q es un dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.

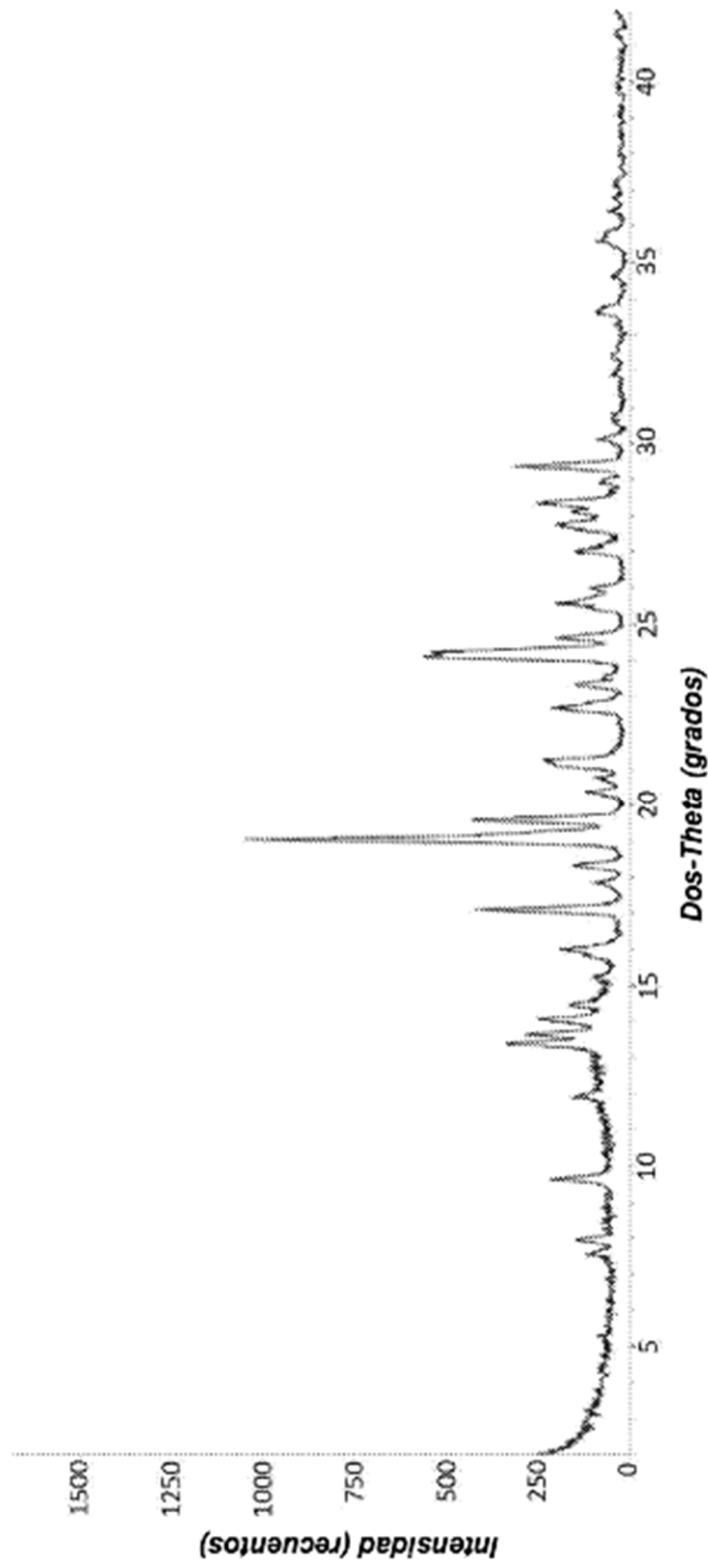


FIG. 1

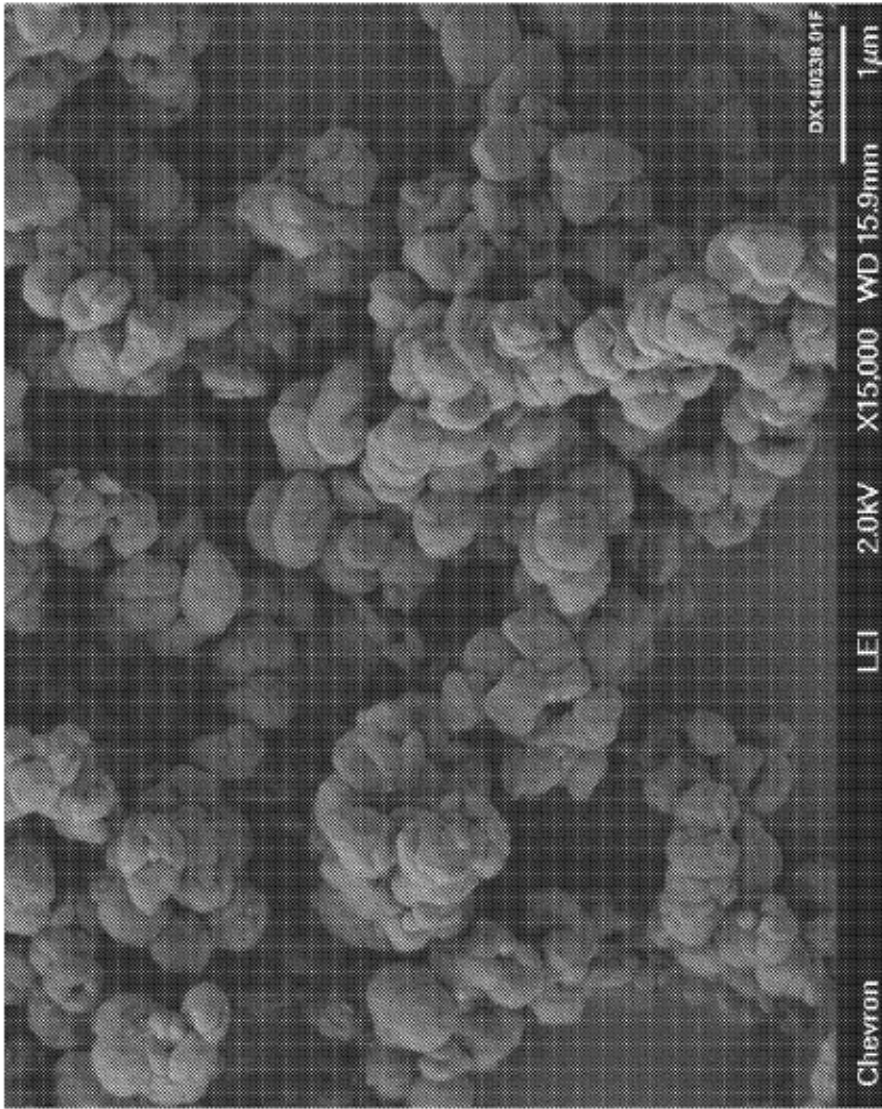


FIG. 2

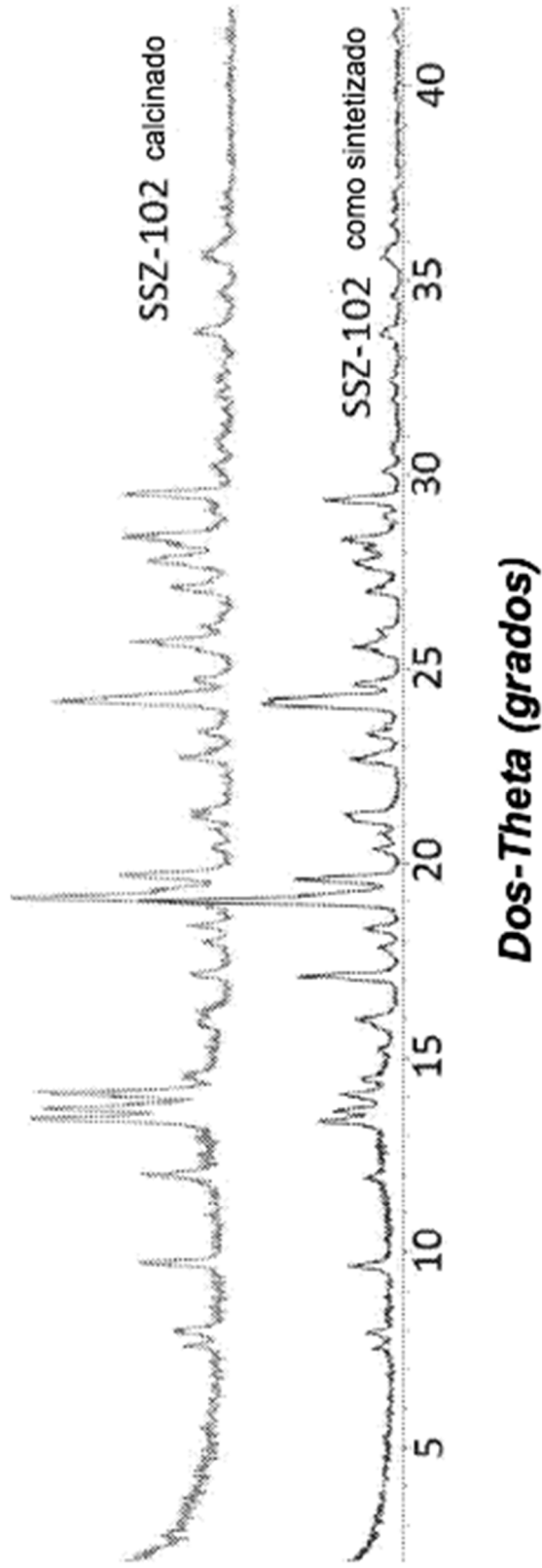


FIG. 3