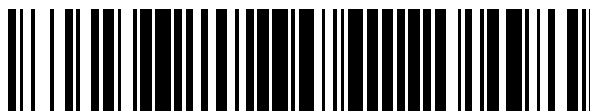


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 887**

51 Int. Cl.:

C01B 39/48	(2006.01)	B01J 35/10	(2006.01)
B01D 53/04	(2006.01)		
B01J 20/18	(2006.01)		
B01J 20/22	(2006.01)		
B01D 53/02	(2006.01)		
B01J 29/70	(2006.01)		
B01J 29/76	(2006.01)		
B01J 29/78	(2006.01)		
B01J 31/22	(2006.01)		
B01J 35/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2013** **PCT/US2013/069577**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014** **WO14092907**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2013** **E 13795941 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017** **EP 2928826**

54 Título: **Síntesis de tamiz molecular ITQ-32**

30 Prioridad:

10.12.2012 US 201261735133 P

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

26.03.2018

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (100.0%)**

**1545 Route 22 East P.O. Box 900 Clinton
Township
Annandale, NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

**BURTON, ALLEN, W.;
WESTON, SIMON, C.;
STROHMAIER, KARL, G. y
VROMAN, HILDA B.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 660 887 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

Síntesis de tamiz molecular ITQ-32

Campo de la invención

5 En la presente memoria se describe la síntesis de ITQ-32 y el uso del tamiz molecular resultante como adsorbente y un catalizador para reacciones de conversión orgánica.

Antecedentes de la invención

10 El ITQ-32 es un tamiz molecular con sistema de poro bidimensional que comprende jaulas ligadas por ventanas de anillos de 8 miembros de átomos tetraédricamente coordinados. Aunque la sección transversal más ancha de las jaulas grandes está circunscrita por 12 anillos, a estos 12 anillos sólo se puede acceder por difusión por los canales de 8 anillos. La Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de la Zeolita ha asignado a la ITQ-32 el armazón tipo IHW.

La ITQ-32 tiene interés para la separación de pequeñas especies moleculares como el dióxido de carbono y el metano por las pequeñas dimensiones de sus poros (3,5 Å x 4,3 Å). Se describe esta y otras separaciones usando ITQ-32, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente de EE. UU., número 2009/0202416.

15 El patrón de difracción de rayos X característico de la ITQ-32 y su síntesis en presencia de los cationes N,N,N',N'-tetrametildecahidrociclobuta[1,2-c;3,4-c']dipirrolidinio y 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio como agentes que gobiernan la estructura orgánica se describen en la patente de EE. UU., número 7,582,278. Sin embargo, las mezclas de síntesis descritas en la patente de EE. UU., número 7,582,278 requieren la presencia de iones fluoruro, lo que en operaciones a escala comercial no es ventajoso porque puede conducir a consideraciones de seguridad y de coste extra. Hay por lo tanto interés en sintetizar ITQ-32 en ausencia de iones fluoruro.

20 Según la presente invención, ahora se ha encontrado que la ITQ-32, en particular en forma de borosilicato, puede prepararse en ausencia de fluoruro. La síntesis sin fluoruro puede efectuarse usando 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio como el agente que gobierna la estructura orgánica. La síntesis puede llevarse a cabo en ausencia de cationes de metal alcalino, obviando de ese modo la necesidad de intercambio iónico del producto después de la calcinación para retirar el agente que gobierna la estructura orgánica, ocluido.

Sumario de la invención

En un aspecto, la invención reside en un tamiz molecular que contiene boro, en su forma tal y como se obtuvo por síntesis, con la estructura de la ITQ-32 y que contiene menos de 100 ppm en peso de iones fluoruro.

En una realización, el tamiz molecular comprende cationes 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio en sus poros.

30 En una realización, el tamiz molecular tal y como se obtuvo por síntesis presenta una composición que comprende la relación molar $qQ^+:xX_2O_3:SiO_2$ (normalizado a contenido de sílice ~1,0) en donde $0 < q \leq 0,06$, $0 \leq x \leq 0,05$, Q^+ comprende un catión 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio y X incluye o es boro.

35 En un aspecto más, la invención reside en un procedimiento para producir un tamiz molecular que contiene boro que tiene la estructura de la ITQ-32, comprendiendo el procedimiento: (i) preparar una mezcla de síntesis capaz de formar dicho tamiz molecular y comprendiendo agua, una fuente de sílice, una fuente de un elemento trivalente (X) que comprende al menos boro, una fuente de cationes 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio (Q^+) y 0,01 ppm en peso a 10 000 ppm en peso de simiente que comprende un material cristalino con la estructura de la ITQ-32, conteniendo dicha mezcla de síntesis menos de 100 ppm en peso de iones fluoruro y teniendo una composición, en términos de relaciones molares, dentro de las siguientes cantidades: SiO_2/X_2O_3 de 2 a 100; Q^+/SiO_2 de 0,02 a 1,0 y H_2O/SiO_2 de 10 a 60; (ii) calentar dicha mezcla en condiciones de cristalización que comprenden una temperatura de 100 °C a 200 °C y un tiempo de 1 día a 28 días hasta que se forman los cristales de dicho tamiz molecular y (iii) recuperar dicho tamiz molecular de la etapa (ii).

En una realización, la mezcla de síntesis comprende una fuente de iones cloruro, deseablemente de manera que la relación molar Cl^-/SiO_2 de dicha mezcla de síntesis (no es cero y) es hasta 0,3.

45 **Breve descripción de los dibujos**

Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo de las formas tal y como son fabricadas y calcinadas de la ITQ-32 de borosilicato producida en el ejemplo 2.

Figura 2 proporciona imágenes SEM de la ITQ-32 de borosilicato producido en el ejemplo 2. El aumento aumenta de izquierda a derecha y de arriba a abajo en las cuatro imágenes.

50

Descripción detallada de las realizaciones

En la presente memoria se describe un procedimiento para la síntesis del tamiz molecular ITQ-32 de una mezcla de síntesis que está sustancialmente exenta de iones fluoruro y opcionalmente puede contener otros iones haluro, en particular iones cloruro. Como se usa en la presente memoria, el término "sustancialmente exenta de iones fluoruro" significa que la mezcla de síntesis contiene menos de 100 ppm en peso, por ejemplo, menos de 50 ppm en peso, menos de 25 ppm en peso, menos de 10 ppm en peso o cantidad no medible, de iones fluoruro.

La presente síntesis emplea cationes 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio como un agente que gobierna la estructura y los procedimientos descritos en la presente memoria pueden producir material de ITQ-32 que tiene, en su forma tal y como es sintetizado, una composición que comprende la relación molar: $qQ^+:xX_2O_3:SiO_2$, en donde $0 < q \leq 0,06$, $0 \leq x \leq 0,05$, Q^+ comprende un catión 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio y X incluye o es boro. En una realización, hay boro en el tamiz molecular tal y como es sintetizado, bien solo o junto con otro u otros elementos trivalentes más, tales como aluminio. Se debería entender que la relación molar anterior se normalizó al contenido del componente de sílice, de manera que el coeficiente (ausente) para la sílice significa que es $\sim 1,0$.

En su forma tal y como fue sintetizada, la ITQ-32 producida por el presente procedimiento puede presentar un espectro de difracción de rayos X (XRD) que incluye el máximo pico característico enumerado en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Dos-theta (grados) $\pm 0,3$	Intensidad relativa (100xI/I _o)
7,3	m-f
8,8	mf
9,7	d
16,4	d-m
19,6	f
20,2	f-mf
21,0	f-mf
21,9	mf
24,2	m
26,0	m
27,0	m-f
27,5	m

Después de la calcinación para eliminar el material orgánico Q^+ ocluido en sus poros, la ITQ-32 producida por el presente procedimiento puede presentar un patrón XRD que incluye el máximo pico característico enumerado en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Dos-theta (grados) $\pm 0,3$	Intensidad relativa (100xI/I _o)
7,4	f-mf
8,9	mf
9,7	d
12,9	d
19,3	d
20,3	d-m
20,9	m
22,0	m
24,3	d
26,0	d-m
27,1	m
27,6	d

5 Los datos de difracción de rayos X indicados en la presente memoria fueron recogidos con un sistema de difracción Panalytical X'Pert Pro con un detector multicanal Xcelerator, provisto de detector de estado sólido de germanio, usando radiación K-alfa del cobre. Los datos de difracción se registraron por un escaneado por etapas a 0,02 grados de dos-theta, donde theta es el ángulo de Bragg y usando un tiempo de recuento eficaz de 2 segundos para cada etapa. Los espaciamientos interplanares, espaciamientos d, se calcularon en unidades Angstrom y las intensidades relativas de las líneas, I/I_o son la relación de la intensidad de pico a la de la intensidad de la línea más fuerte, por encima del fondo. Las intensidades no están corregidas para los efectos de Lorentz y de polarización. Las

10 intenciones relativas se proporcionan en términos de los símbolos "mf" = muy fuerte (60 % - 100 %), "f" = fuerte (40 % - 60 %), "m" = media (20 % - 40 %) y "d" = débil (0 % - 20 %). En algunos casos, algunos (seleccionados) o todos los picos débiles enumerados pueden tener intensidades distintas de cero.

15 La ITQ-32 descrita en la presente memoria puede ser producida a partir de una mezcla de síntesis que comprenda agua, una fuente de sílice, una fuente de un elemento trivalente (X) que comprenda al menos boro, una fuente de cationes 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio (Q⁺) y 0,01 ppm en peso a 10 000 ppm en peso de simiente que comprende un material cristalino con la estructura de la ITQ-32, en donde la mezcla de síntesis contiene menos de 100 ppm en peso de iones fluoruro y tiene una composición, en términos de relaciones molares, dentro de las siguientes cantidades:

Agentes reaccionantes	Útil	Preferido
SiO ₂ /X ₂ O ₃	2-100	8-30
Q ⁺ /SiO ₂	0,02-1,0	0,025-0,6 y
H ₂ O/SiO ₂	10-60	15-40

20 Las fuentes adecuadas de sílice en la mezcla anterior pueden incluir, pero no necesariamente se limitan a, suspensiones coloidales de sílice, sílices precipitadas, silicatos de metal alcalino, ortosilicatos tetraalquílicos,

hidróxidos de silicio, oxihidróxidos de silicio y similares y combinaciones de los mismos. Las fuentes adecuadas del elemento trivalente X pueden depender del elemento o de los elementos trivalentes relevantes empleados, pero, en el caso del boro, pueden incluir, pero no se limitan necesariamente a, ácido bórico, borato sódico, borato de potasio, óxido de boro y combinaciones de los mismos. Las fuentes adecuadas de aluminio, cuando las hay, pueden incluir, pero no necesariamente limitarse a, alúmina hidratada (también denominada hidróxidos de aluminio), óxido de aluminio, oxihidróxidos de aluminio, sales de aluminio solubles en agua tales como nitrato de aluminio y combinaciones de los mismos.

Las fuentes adecuadas de Q^+ pueden incluir hidróxidos, haluros (por ejemplo, cloruro, bromuro y/o yoduro) y/u otras sales del compuesto de amonio cuaternario relevante.

- 10 En algunas realizaciones, la mezcla de síntesis puede comprender una fuente de iones cloruro, por ejemplo, de manera que la relación molar de Cl/SiO_2 de dicha mezcla de síntesis pueda ser (distinta de cero y) hasta 0,3.

- 15 Aunque el pH de la mezcla de síntesis puede no ser necesariamente crítico, puede ser altamente dependiente de la combinación de varios componentes diferentes en la mezcla de síntesis. Aunque los valores del pH pueden extenderse desde 7,5 a 14, a veces puede ser difícil conseguir un rendimiento relativamente alto y/o relativamente alta pureza a valores de pH inferiores en la mezcla de síntesis. Sin embargo, en algunas realizaciones, el pH de la mezcla de síntesis puede ser relativamente bajo, por ejemplo, de 8 a 10, si bien se permite aún que se prepare con eficacia un producto de ITQ-32 sustancialmente exento de fluoruro.

La mezcla de síntesis también incluye 0,01 ppm en peso a 10 000 ppm en peso de simientes que comprenden un material de tamiz molecular con la estructura de la ITQ-32, tal como ITQ-32 de una síntesis previa.

- 20 La cristalización de la ITQ-32 de la mezcla de síntesis descrita en la presente memoria se lleva a cabo en condiciones estáticas o con agitación en un recipiente reactor adecuado, por ejemplo, frascos de polipropileno o autoclave revestido de Teflon™ o de acero inoxidable, a una temperatura de 100 °C a 200 °C, tal como de 140 °C a 180 °C, durante un tiempo suficiente para que tenga lugar la cristalización a la temperatura usada, (por ejemplo, de 1 día a 28 días, de 1 día a 7 días o de 2 días a 20 días). Después, pueden separarse los cristales del líquido y recuperarse. Debería apreciarse que no todo el elemento trivalente presente en la mezcla de síntesis puede ser transferido al armazón del tamiz molecular, de manera que la relación molar de SiO_2/X_2O_3 del producto de la ITQ-32 puede ser por supuesto mayor que el de la mezcla de síntesis. Lo mismo puede ocurrir con otro u otros componentes más de la mezcla de síntesis.

- 30 Usando la mezcla de síntesis y los procedimientos descritos en la presente memoria, es posible sintetizar ITQ-32 que no sólo pueda estar sustancialmente exenta de iones fluoruro en su forma tal y como se obtuvo por síntesis, sino que también pueda contener menos del 25 % en peso, (por ejemplo, contener menos del 20 % en peso, contener menos del 15 % en peso, contener menos del 11 % en peso o estar sustancialmente exenta) de los materiales de tamiz molecular/zeolita de poro grande (tales como ZSM-12), por ejemplo, cuando se mide por técnicas XRD. Los materiales de tamiz molecular/zeolita de poro grande, como se usa en la presente memoria, presentan una estructura microporosa con al menos una dimensión transversal de abertura de poro mayor que 6 Å. Como se usa en la presente memoria, el término materiales "sustancialmente exentos de poro grande" significa que el producto contiene menos del 10 % en peso, por ejemplo, menos del 8 % en peso, menos del 6 % en peso, menos del 5 % en peso, menos del 4 % en peso, menos del 3 % en peso o cantidad no detectable por técnicas XRD, de materiales de poro grande, que pueden incluir, pero no necesariamente limitarse a, ZSM-12 y similares. Siendo un tamiz molecular de poro relativamente grande, el ZSM-12 puede ser una impureza relativamente no deseable cuando se usa ITQ-32 para aplicaciones de adsorción. Por supuesto, es posible adicionalmente o alternativamente sintetizar producto de ITQ-32 usando la mezcla de síntesis y/o los procedimientos descritos en la presente memoria de manera que se consiga menos del 25 % en peso, (por ejemplo, menos del 20 % en peso, menos del 15 % en peso, menos del 11 % en peso, menos del 10 % en peso, menos del 8 % en peso, menos del 6 % en peso, menos del 5 % en peso, menos del 4 % en peso, menos del 3 % en peso o cantidad no detectable) de fases de impureza (no ITQ-32), por ejemplo, por técnicas XRD.

En una realización, el producto ITQ-32 sintetizado por el presente procedimiento puede comprender silicio y boro en una relación atómica (Si/B) mayor que 7, por ejemplo, mayor que 8.

- 50 El producto ITQ-32 tal y como se obtuvo por síntesis también puede ser sometido a tratamiento para retirar y/o descomponer todo o parte del agente gobernador orgánico Q usado en su síntesis. Esto puede realizarse convenientemente por tratamiento térmico, en el que puede calentarse el material tal y como se obtuvo por síntesis a una temperatura de al menos 370 °C durante al menos 1 minuto y en general no más de 20 horas. Si bien puede emplearse una presión subatmosférica para el tratamiento térmico, puede ser deseada una presión atmosférica por razones de conveniencia. El tratamiento térmico puede realizarse a una temperatura conveniente y eficaz, por ejemplo, hasta 925 °C. El producto tratado térmicamente, especialmente en sus formas metálica, de hidrógeno y de amonio, puede ser particularmente útil como adsorbente y/o en la catálisis de ciertas reacciones de conversión orgánicas (por ejemplo, hidrocarburo).

La presente síntesis de ITQ-32 puede llevarse a cabo en ausencia de cationes de metal alcalino, obviando de ese

modo la necesidad de intercambio iónico del producto después del tratamiento térmico para retirar el agente que gobierna la estructura, ocluido. Sin embargo, dependiendo de la relación molar de X_2O_3/SiO_2 del material, puede reemplazarse cualquier catión en la ITQ-32 tal y como se obtuvo por síntesis con técnicas conocidas en la técnica, por ejemplo, por intercambio iónico con otros cationes. Los cationes de reemplazo preferidos pueden incluir, pero no limitarse necesariamente a, iones metálicos, iones hidrógeno, iones precursores de hidrógeno (por ejemplo, amonio) y mezclas de los mismos. Los cationes preferidos en particular pueden incluir aquellos que puedan ajustar la actividad catalítica para la adsorción y/o para ciertas reacciones de conversión de hidrocarburos (por ejemplo, hidrógeno, metales de tierras raras y/o uno o más metales de los grupos 2-15 de la tabla periódica de los elementos). Como se usa en la presente memoria, el esquema de numeración para los grupos de la tabla periódica es como se describe en Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985).

La ITQ-32, como se produce en la presente memoria, puede combinarse íntimamente con un componente de hidrogenación, tal como molibdeno, renio, níquel, cobalto, cromo, manganeso y/o metal noble (tal como platino y/o paladio), donde puede ser deseable realizar una función de hidrogenación-deshidrogenación. Dicho componente puede estar en la composición mediante cocrystalización, intercambiado en la composición (está presente en la estructura hasta el grado de un elemento trivalente, por ejemplo, boro) impregnado en la misma y/o mezclado físicamente íntimamente con la misma. Dicho componente puede estar impregnado en/sobre la composición, por ejemplo, en el caso de platino, por tratamiento del silicato con una disolución que contiene un ion que contiene metal platino. Así, los compuestos de platino adecuados para ese fin pueden incluir ácido cloroplatinico, cloruro platinoso y/o varios compuestos que contienen el complejo amínico de platino.

El presente tamiz molecular, cuando se emplea como adsorbente y/o como catalizador, puede estar en general al menos parcialmente deshidratado. Esto puede hacerse, por ejemplo, por calentamiento a una temperatura de 120 °C a 400 °C (por ejemplo, de 200 °C a 370 °C) en una atmósfera tal como aire, nitrógeno, etcétera y a presiones atmosférica, subatmosférica o superatmosférica durante un tiempo apropiado (por ejemplo, de 15 minutos a 48 horas). Alternativamente puede llevarse a cabo deshidratación a temperatura ambiente (~20 °C -25 °C) simplemente poniendo la ITQ-32 a vacío, pero puede requerirse un tiempo más prolongado para deshidratar lo suficiente.

La ITQ-32 descrita en la presente memoria puede ser particularmente útil como adsorbente en la separación de un primer componente, tal como dióxido de carbono, de una mezcla gaseosa que comprenda el primer componente y un segundo componente adicional, tal como metano.

Adicionalmente o alternativamente, la presente invención puede incluir una o más de las siguientes realizaciones.

Realización 1. Un tamiz molecular que contiene boro, en su forma tal y como se obtuvo por síntesis, con la estructura de la ITQ-32 y que contiene menos de 100 ppm en peso de iones fluoruro.

Realización 2. El tamiz molecular de la realización 1, que comprende silicio y boro en una relación atómica (Si/B) mayor que 8:1.

Realización 3. El tamiz molecular de la realización 1 o la realización 2, en donde el tamiz molecular está sustancialmente exento de materiales de tamiz molecular de poro grande que presentan una estructura microporosa con al menos una dimensión transversal de abertura de poro mayor que 6 Å, tal como ZSM-12.

Realización 4. El tamiz molecular según una cualquiera de las realizaciones previas, que comprende además cationes 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio en su estructura de poro.

Realización 5. El tamiz molecular de la realización 4, que presenta una composición que comprende la relación molar: $qQ^+ : xX_2O_3 : SiO_2$, en donde $0 < q \leq 0,06$, $0 \leq x \leq 0,05$, Q^+ comprende un catión 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio y X comprende, incluye o es boro.

Realización 6. Un procedimiento para producir un tamiz molecular que tiene la estructura de la ITQ-32 y/o un tamiz molecular según una cualquiera de las realizaciones previas, comprendiendo el procedimiento: (i) preparar una mezcla de síntesis capaz de formar el tamiz molecular y comprendiendo agua, una fuente de sílice, una fuente de un elemento trivalente (X) que comprende al menos boro, una fuente de cationes 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio (Q^+) y 0,01 ppm en peso a 10 000 ppm en peso de semente que comprende un material cristalino con la estructura de la ITQ-32, conteniendo la mezcla de síntesis menos de 100 ppm en peso de iones fluoruro y teniendo una composición en donde: una relación SiO_2/X_2O_3 es de 2 a 100; una relación Q^+/SiO_2 es de 0,02 a 1,0 y una relación H_2O/SiO_2 es de 10 a 60; (ii) calentar la mezcla en condiciones de cristalización que comprenden una temperatura de 100 °C a 200 °C y un tiempo de 1 día a 28 días hasta que se forman los cristales del tamiz molecular y (iii) recuperar el tamiz molecular de la etapa (ii).

Realización 7. El procedimiento de la realización 6, en donde la mezcla de síntesis comprende una fuente de iones cloruro.

Realización 8. El procedimiento de la realización 7, en donde la mezcla de síntesis presenta una relación molar Cl^-/SiO_2 (distinta de cero) hasta 0,3.

Realización 9. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 6-8, en donde la mezcla de síntesis contiene simientes en una cantidad de 100 ppm en peso a 5000 ppm en peso.

Realización 10. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 6-9, que comprende además retirar y/o descomponer al menos parte del material orgánico de los cristales de tamiz molecular recuperados en la etapa (iii).

- 5 Realización 11. El tamiz molecular según una cualquiera de las realizaciones 1-5, producido por el procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 6-9.

La invención se describirá ahora más en particular con referencia a los siguientes ejemplos y los dibujos adjuntos.

Ejemplos

- 10 En los ejemplos, el ensayo alfa es una medida de la funcionalidad ácida del tamiz molecular y se describe junto con detalles de su medición en la patente de EE. UU. número 4,016,218 y en J. Catalysis, Vol. VI, pp. 278-287 (1966).

Ejemplo 1

- 15 Se preparó una mezcla de reacción en un recipiente reactor de acero inoxidable de 1 ml y sellado con las siguientes relaciones molares usando ácido bórico como fuente de boro, Ludox™ AS-40 como fuente de sílice y sustancialmente sin iones fluoruro: SDA/Si \approx 0,2; Si/B \approx 5; HCl/Si \approx 0,10 y H₂O/Si \approx 35. Se usó hidróxido de 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio como el agente gobernador de la estructura (SDA, por sus siglas en inglés).

Se calentó la mezcla de reacción en un horno de convección en condiciones de volteo (\sim (3,1 rad/s (30 rpm))) durante aproximadamente 28 días a \sim 160 °C. Se dio tratamiento final a la muestra por una serie de tres centrifugaciones y lavados con agua desionizada. La XRD de polvo del producto pareció indicar ITQ-32 de fase sustancialmente pura.

Ejemplo 2

- 20 Primero, se añadieron \sim 5,1 gramos de agua desionizada a \sim 2,20 gramos de hidróxido de 1,1-dimetil-4-ciclohexilpiperazinio (29,2 %) en un revestimiento de Teflon™ para un autoclave Parr de acero de \sim 23 ml. Se añadieron a continuación, \sim 0,19 gramos de ácido bórico a la disolución y se mezcló de manera manual con una espátula hasta casi disolución. En la siguiente etapa, se añadieron \sim 1,50 gramos de HCl 1 N y después \sim 2,25 gramos de Ludox™ AS-40 a la disolución y se mezclaron para crear una suspensión relativamente uniforme con las mismas relaciones molares que la mezcla de reacción del ejemplo 1. Se añadieron aproximadamente 0,04 gramos de simientes del producto del ejemplo 1. Se tapó después el revestimiento, se selló el interior del autoclave de \sim 23 ml y se calentó a \sim 160 °C en condiciones de volteo (\sim (5,2 rad/s (50 rpm))). Después de aproximadamente 14 días de calentamiento, se enfrió rápidamente la reacción y se aislaron los sólidos por filtración por un embudo Büchner, lavando con agua desionizada y secando en un horno de vacío a \sim 60 °C. El rendimiento del producto sólido fue \sim 1,02 gramos. La XRD de polvo del producto pareció indicar ITQ-32 de fase sustancialmente pura. La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo de las formas tal y como son fabricadas y calcinadas del producto del ejemplo 2. La figura 2 proporciona imágenes SEM del producto del ejemplo 2.

- 35 La forma calcinada del producto del ejemplo 2 se calentó en un horno de mufla desde temperatura normal (\sim 20 °C - 25 °C) a aproximadamente 400 °C a una velocidad de calentamiento de \sim 4°C/min en atmósfera de nitrógeno, se calentó a aproximadamente 600 °C a una velocidad de calentamiento de \sim 4°C/min en aire y después se mantuvo a aproximadamente 600 °C en aire durante aproximadamente otras 2 horas. Después se midió el producto calcinado con fisisorción de nitrógeno y se analizaron los datos usando el método de representación gráfica t. Se determinó que el volumen de microporo era \sim 0,16 cm³/g y se determinó que la superficie externa (mesoporo) era aproximadamente 52 m²/g.

Ejemplo 3

- 40 Se repitió el ejemplo 2, excepto que se incluyeron \sim 0,023 gramos de hidróxido de aluminio y \sim 0,06 gramos de simientes de producto del ejemplo 2, en la mezcla de síntesis. El rendimiento de producto sólido después de aproximadamente 14 días de cristalización fue \sim 1,05 gramos y la XRD de polvo del producto pareció indicar ITQ-32 de fase sustancialmente pura. Se calcinó esta muestra y después se sometió a ensayo alfa para la actividad de craqueo de n-hexano. Se determinó que el valor alfa de la muestra era \sim 6.

Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo 2, salvo que no se añadió HCl 1 N. Se añadió agua desionizada adicional para mantener el mismo nivel de H₂O/Si. Después de \sim 8 días de calentamiento, pareció (por XRD) que el producto era ITQ-32 de fase sustancialmente pura.

Ejemplo 5

Se repitió el ejemplo 4, excepto que se incluyeron \sim 0,018 gramos de cloruro de sodio en la mezcla de síntesis. Después de \sim 7 días de calentamiento, pareció (por XRD) que el producto era ITQ-32 de fase sustancialmente pura.

Ejemplo 6

5 Se repitió el ejemplo 3, excepto que se incluyeron ~0,033 gramos de hidróxido de aluminio en la mezcla de síntesis para proporcionar una relación Si/Al inicial de ~35 y una relación de Si/B inicial de ~5. Después de ~9 días de calentamiento, pareció (por XRD) que el producto comprendía predominantemente ITQ-32 con una impureza minoritaria de gibbsita.

Ejemplo 7 (Comparativo)

Se repitió el ejemplo 2, pero sin boro y con suficiente hidróxido de aluminio incluido en la mezcla de síntesis para proporcionar una relación Si/Al inicial de ~20. Pareció (por XRD) que el producto era amorfo después de calentamiento durante ~17 días.

REIVINDICACIONES

1. Un tamiz molecular que contiene boro, en su forma tal y como se obtuvo por síntesis, con la estructura de la ITQ-32 y que contiene menos de 100 ppm en peso de iones fluoruro.
- 5 2. El tamiz molecular de la reivindicación 1, que comprende silicio y boro en una relación atómica (Si/B) mayor que 8:1.
3. El tamiz molecular de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el tamiz molecular contiene menos del 10 % en peso de los materiales de tamiz molecular de poro grande con una estructura microporosa con al menos una dimensión transversal de abertura de poro que es mayor que 6 Å, tal como ZSM-12.
- 10 4. El tamiz molecular según una cualquiera de las reivindicaciones previas, que comprende además cationes 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio en su estructura de poro.
5. El tamiz molecular de la reivindicación 4, que presenta una composición que comprende la relación molar: $qQ^+:xX_2O_3:SiO_2$, en donde $0 < q \leq 0,06$, $0 < x \leq 0,05$, Q^+ comprende un catión 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio y X incluye o es boro.
- 15 6. Un procedimiento para producir un tamiz molecular que contiene boro que tiene la estructura de la ITQ-32 y/o un tamiz molecular según una cualquiera de las reivindicaciones previas, comprendiendo el procedimiento:
 - (i) preparar una mezcla de síntesis capaz de formar el tamiz molecular y comprendiendo agua, una fuente de sílice, una fuente de un elemento X trivalente que comprende al menos boro, una fuente de cationes 4,4-dimetil,1-ciclohexilpiperazinio Q^+ y 0,01 ppm en peso a 10 000 ppm en peso de simiente que comprende un material cristalino con la estructura de la ITQ-32, conteniendo la mezcla de síntesis menos de 100 ppm en peso de iones fluoruro y teniendo una composición en donde: una relación SiO_2/X_2O_3 es de 2 a 100; una relación Q^+/SiO_2 es de 0,02 a 1,0 y una relación H_2O/SiO_2 es de 10 a 60;
 - 20 (ii) calentar la mezcla en condiciones de cristalización que comprenden una temperatura de 100 °C a 200 °C y un tiempo de 1 día a 28 días hasta que se forman cristales del tamiz molecular y
 - (iii) recuperar el tamiz molecular de la etapa (ii).
- 25 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde la mezcla de síntesis comprende una fuente de iones cloruro.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde la mezcla de síntesis presenta una relación molar Cl^-/SiO_2 distinta de cero hasta 0,3.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6-8, en donde la mezcla de síntesis contiene simientes en una cantidad de 100 ppm en peso a 5000 ppm en peso.
- 30 10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6-9, que comprende además retirar y/o descomponer al menos parte del material orgánico de los cristales de tamiz molecular recuperados en la etapa (iii).
11. El tamiz molecular según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, producido por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6-9.

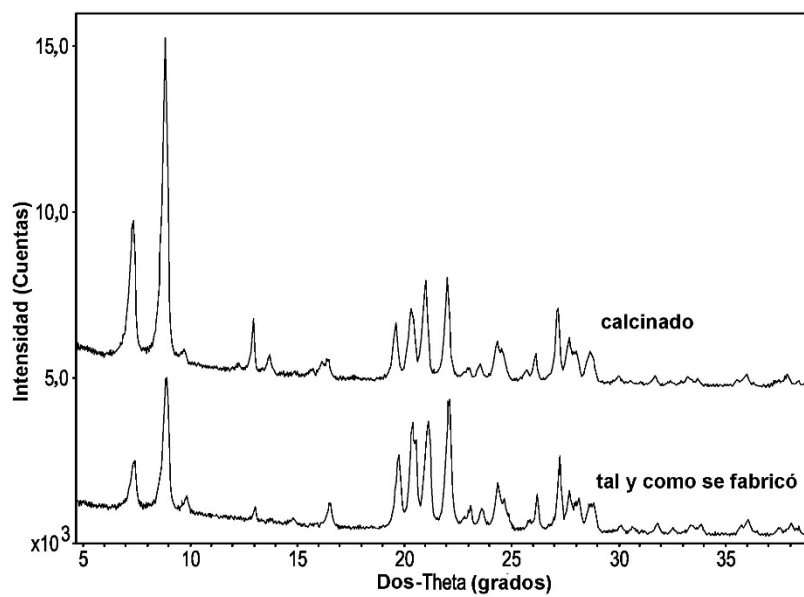


FIG. 1

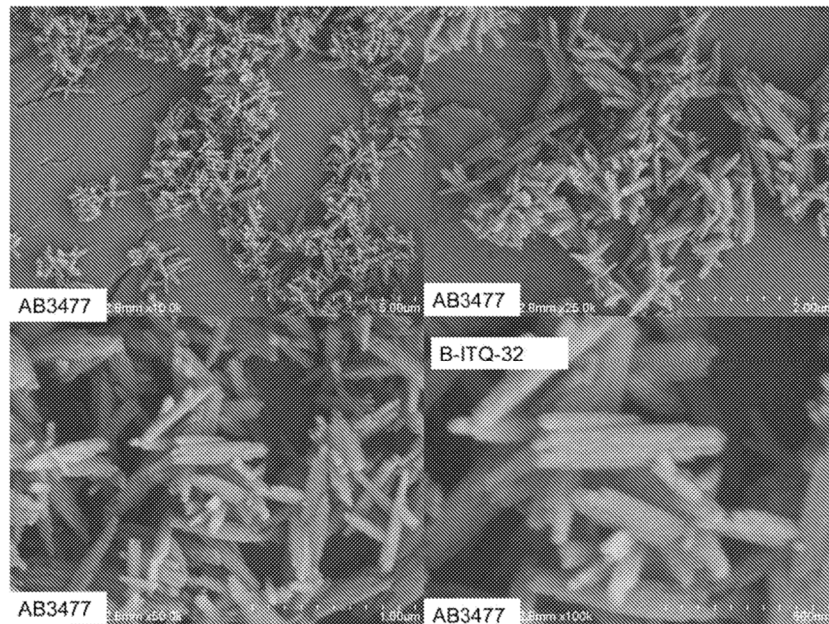


FIG. 2