

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 007**

51 Int. Cl.:

C01B 39/02	(2006.01)
C01B 39/48	(2006.01)
C01B 39/04	(2006.01)
B01D 53/94	(2006.01)
B01J 29/70	(2006.01)
C07C 2/12	(2006.01)
C10G 45/64	(2006.01)
C10G 3/00	(2006.01)
C10G 11/05	(2006.01)
C10G 47/16	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2017 PCT/US2017/033929**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018 WO18004876**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2017 E 17732633 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2024 EP 3478635**

54 Título: **Zeolita SSZ-52X**

30 Prioridad:

29.06.2016 US 201615196598

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

04.09.2024

73 Titular/es:

**CHEVRON U.S.A. INC. (100.0%)
5001 Executive Parkway
San Ramon, CA 94583, US**

72 Inventor/es:

DAVIS, TRACY

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 978 007 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

Zeolita SSZ-52X

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a la nueva zeolita cristalina SSZ-52x, a un método para preparar la SSZ-52x usando un agente de moldeado de catión de amonio cuaternario tal como, por ejemplo, N,N-dietil-5,8-dimetil-2-azonio biciclo[3.2.2]nonano, y a procesos que emplean la SSZ-52x como catalizador.

10

Estado de la técnica

Debido a sus características únicas de tamizado, así como a sus propiedades catalíticas, los tamices moleculares cristalinos y las zeolitas son especialmente útiles en aplicaciones tales como la conversión de hidrocarburos, el secado y la separación de gases. Aunque se han divulgado muchos tamices moleculares cristalinos diferentes, existe una necesidad continua de nuevas zeolitas con propiedades deseables para la separación y secado de gases, la conversión química y de hidrocarburos, y otras aplicaciones. Las nuevas zeolitas pueden contener nuevas arquitecturas de poros internos que potencien la selectividad en estos procesos.

La patente de EE. UU. No. 6,254,849 describe la zeolita SSZ-52, su composición, preparación y aplicaciones útiles. La patente de EE. UU. No. 6,379,531 describe procesos en los que se usa la SSZ-52. Por ejemplo, la SSZ-52 es útil como absorbente para la separación de gases y como catalizador para la reducción de NO_x en corrientes de gas o para la conversión de metanol en olefinas. La SSZ-52, los métodos para su preparación y su uso también se describen en WO2016039825, US2016068403 y por XIE *et al.* en *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol 135 issue 28 on p. 10519-10524.

25

Las nuevas zeolitas que pueden resultar en mejores resultados en aplicaciones tan importantes como la reducción de NO_x son siempre importantes y bienvenidas para la industria.

Breve descripción de la invención

30

La presente invención se dirige a una familia de tamices moleculares cristalinos con propiedades únicas, denominados en la presente "zeolita SSZ-52x" o simplemente "SSZ-52x". Esta SSZ-52x está en su forma de aluminosilicato. Como se usa en la presente, el término "aluminosilicato" se refiere a una zeolita con tanto alúmina como sílice.

En una realización, la zeolita presenta una conversión de NO_x del 100 % a 250 °C después de un envejecimiento a 750 °C por 80 horas con una humedad del 10 %. En esencia, la SSZ-52x muestra una mayor durabilidad a 900 °C en comparación con el material de la SSZ-52 estándar.

La presente invención proporciona una zeolita SSZ-52x que tiene una composición, como se sintetiza y en estado anhidro, en términos de relaciones molares, como se indica a continuación:

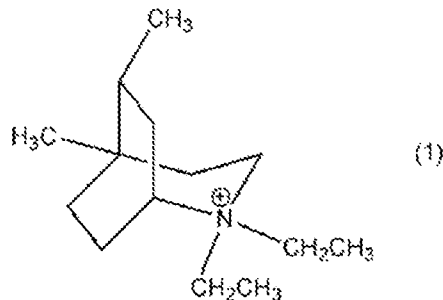
40

Tabla 1

YO ₂ /W ₂ O ₃	6-50
M _{2/n} /YO ₂	0,1-0,5
Q/YO ₂	0,01-0,08

en donde Y es silicio W es aluminio; M es un catión de metal alcalino, catión de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos, n es la valencia de M (es decir, 1 o 2); y Q es un catión de amonio cuaternario que tiene la estructura

45



Breve descripción de las figuras

50

La Figura 1 ilustra gráficamente la conversión de NO_x basada en la temperatura para el catalizador fresco compuesto por la SSZ-52 y la SSZ-52x.

La Figura 2 ilustra gráficamente la conversión de NO_x basada en la temperatura para los catalizadores de la SSZ-52 y la SSZ-52x envejecidas a 750 °C por 80 horas en H₂O al 10 %.

5 La Figura 3(a) muestra los datos de difracción de electrones de rotación (RED, por sus siglas en inglés) para la SSZ-52x, y la Figura 3(b) muestra los datos RED para la SSZ-52.

La Figura 4(a) muestra el patrón de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) en polvo de la zeolita SSZ-52x sintetizada; y la Figura 4(b) muestra el patrón de XRD en polvo de la zeolita SSZ-52 sintetizada.

10 Descripción detallada

La SSZ-52x se prepara a partir de una mezcla de reacción que tiene la composición que se muestra en la Tabla 2 a continuación:

15

Tabla 2

Mezcla de reacción	
YO ₂ /W ₂ O ₃	15-60
OH/YO ₂	0,30-1,0
Q/YO ₂	0,01-0,05, preferiblemente 0,015-0,03
M _{2/n} /YO ₂	0,51-0,90, preferiblemente 0,60-0,90
H ₂ O/YO ₂	15-50

en donde Y, W, Q, M y n son los definidos anteriormente. Es importante mantener las relaciones Q/YO₂ y M_{2/n}/YO₂ dentro de los rangos indicados, de lo contrario no se obtendría la SSZ-52x.

20 En la práctica, la SSZ-52x se prepara por un proceso que comprende:

(a) preparar una solución acuosa con fuentes de al menos un óxido capaz de formar un tamiz molecular cristalino y un agente de moldeado, o una mezcla de agentes de moldeado comprendidos en las estructuras (1), (2) o (3). Se ha comprobado que las proporciones de los componentes en la mezcla de reacción deben estar dentro de las indicadas en la Tabla 2 anterior para obtener la SSZ-52x.

25

(b) mantener la solución acuosa en condiciones suficientes para formar cristales de la SSZ-52x; y

(c) recuperar los cristales de la SSZ-52x.

30 Por consiguiente, la SSZ-52x puede comprender el material cristalino y el agente de moldeado en combinación con óxidos metálicos y no metálicos unidos en coordinación tetraédrica a través de átomos de oxígeno compartidos para formar una estructura cristalina tridimensional reticulada. Los óxidos metálicos y no metálicos comprenden uno o una combinación de óxidos de un primer elemento(s) tetravalente(s), y uno o una combinación de un segundo elemento(s) tetravalente(s) diferente(s) del primer elemento(s) tetravalente(s), elemento(s) trivalente(s), elemento(s) pentavalente(s), o una mezcla de los mismos. El primer elemento o elementos tetravalentes se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en silicio, germanio y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el primer elemento tetravalente es el silicio. El segundo elemento tetravalente (que es diferente del primer elemento tetravalente), el elemento trivalente y el elemento pentavalente se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en aluminio, galio, hierro y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el segundo elemento trivalente o tetravalente es aluminio.

35

40 Las fuentes típicas de óxido de aluminio para la mezcla de reacción incluyen aluminatos, alúmina, coloides de aluminio, óxido de aluminio recubierto sobre sol de sílice, geles de alúmina hidratada, tal como Al(OH)₃ y compuestos de aluminio, tales como AlCl₃ y Al₂(SO₄)₃. Las fuentes típicas de óxido de silicio incluyen silicatos, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice pirógena, sílice coloidal, ortosilicatos de tetraalquilo e hidróxidos de sílice. El galio, el germanio y el hierro se pueden añadir en formas correspondientes a sus homólogos de aluminio y silicio.

45

Un reactivo de zeolita fuente puede proporcionar una fuente de aluminio o boro. En la mayoría de los casos, la zeolita fuente también proporciona una fuente de sílice. La zeolita fuente en su forma dealuminada o deboronada también se puede usar como fuente de sílice, con silicio adicional añadido usando, por ejemplo, las fuentes convencionales enlistadas anteriormente. El uso de un reactivo de zeolita como fuente de alúmina para el presente proceso se describe más detalladamente en la patente de EE. UU. No. 4,503,024 emitida el 5 de marzo de 1985 a Bourgoigne *et al.* titulada "Proceso para preparar zeolitas sintéticas y zeolitas obtenidas por dicho proceso".

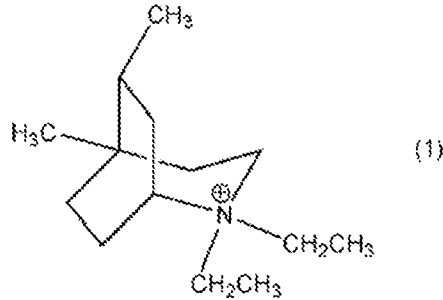
50

Típicamente son usados en la mezcla de reacción un hidróxido de metal alcalino y/o un hidróxido de metal alcalinotérreo, tal como el hidróxido de sodio, potasio, litio, cesio, rubidio, calcio y magnesio; sin embargo, este componente puede ser omitido siempre y cuando se mantenga la basicidad equivalente. El agente de moldeado se puede usar para proporcionar ion hidróxido. Así, puede ser beneficioso intercambiar iones, por ejemplo, el haluro por ion hidróxido, reduciendo o eliminando así la cantidad necesaria de hidróxido de metal alcalino. El catión de metal alcalino o el catión alcalinotérreo pueden formar parte del material de óxido cristalino sintetizado, con el fin de equilibrar las cargas de electrones de valencia en el mismo.

55

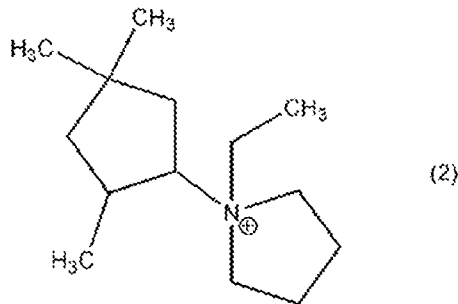
La mezcla de reacción también puede contener microcristales de un material de tamiz molecular, tal como la SSZ-52 de manera deseable en una cantidad de 0,01 a 50.000 ppm en peso (por ejemplo, de 100 a 5000 ppm en peso) de la mezcla de reacción.

- 5 Un agente orgánico de moldeado que se puede usar para preparar la SSZ-52x comprende un catión N,N-dietil-5,8-dimetil-2-azonio bicyclo[3.2.2]nonano que tiene la siguiente estructura (1):

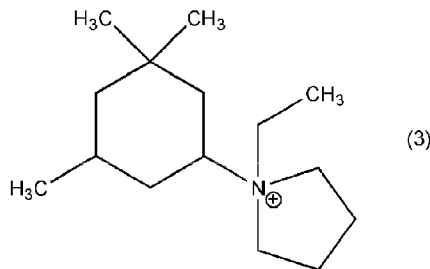


- 10 en donde X es un anión que no es perjudicial para la formación de la SSZ-52x. Los aniones representativos incluyen haluros, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, hidróxido, acetato, sulfato, tetrafluoroborato, carboxilato y similares. El anión preferido es el hidróxido.

- 15 El agente de direccionamiento de la estructura orgánica también se puede seleccionar del grupo que consiste en un catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio, un catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio, y mezclas de los mismos. El catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio y el catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio están representados por las siguientes estructuras (2) y (3), respectivamente:



- 20 Catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio



- 25 Catión de N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio.

Para preparar la SSZ-52x se puede usar cualquiera de los agentes de moldeado orgánicos que tienen las estructuras (1), (2) y (3), o se puede usar una mezcla de los agentes de moldeado.

- 30 La mezcla de reacción se mantiene a temperatura elevada hasta que se forman los cristales de la zeolita SSZ-52x. La cristalización hidrotérmica se realiza usualmente bajo presión autógena, a una temperatura entre 120 °C y 160 °C. El período de cristalización es típicamente mayor de 1 día y preferiblemente de aproximadamente 3 días a aproximadamente 20 días.

- 35 Preferiblemente, la zeolita se prepara usando agitación suave.

Durante el paso de extracción hidrotérmica, los cristales de la SSZ-52x se pueden nuclear espontáneamente a partir de

la mezcla de reacción. El uso de cristales de la SSZ-52 o la SSZ-52x como material de semilla puede ser ventajoso para disminuir el tiempo necesario para que se produzca la cristalización completa. Además, la siembra puede llevar a un aumento de la pureza del producto obtenido al promover la nucleación y/o formación de la SSZ-52x sobre cualquier fase no deseada. Cuando se usan como semillas, los cristales de la SSZ-52 se añaden en una cantidad entre el 0,1 y el 10 % del peso de sílice usado en la mezcla de reacción.

Una vez formados los cristales de zeolita, el producto sólido se separa de la mezcla de reacción por técnicas estándar de separación mecánica, tal como la filtración. Los cristales se lavan con agua y se secan posteriormente, por ejemplo, de 90 °C a 150 °C por 8 a 24 horas, para obtener los cristales de zeolita SSZ-52x sintetizados. El paso de secado se realiza a presión atmosférica o al vacío.

La SSZ-52x, como se prepara, tiene una relación molar de un óxido seleccionado de óxido de silicio, óxido de germanio y mezclas de los mismos con respecto a un óxido seleccionado de óxido de aluminio, óxido de galio, óxido de hierro y mezclas de los mismos de aproximadamente 6-50; y tiene, después de la calcinación, las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 4 a continuación. La SSZ-52x tiene además una composición, como se sintetiza y en estado anhidro, en términos de relaciones molares, que se muestra en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

SSZ-52x como se sintetiza	
YO_2/W_2O_3	6-50
$M_{2/n}/YO_2$	0,1-0,5
Q/YO_2	0,01-0,08

en donde Y, W, Q, M y n son los definidos anteriormente. También se ha observado que la SSZ-52x preparada presenta una estabilidad y un rendimiento sorprendentemente mejorados con respecto a la conversión de NO_x, de modo tal que se consigue una conversión de NO_x del 100 % a 250 °C incluso después de envejecer a 750 °C por 80 horas con una humedad del 10 %. Tal rendimiento es una mejora inesperada respecto a la zeolita SSZ-52 del estado de la técnica, lo que subraya la diferencia entre la SSZ-52 y la SSZ-52x. Ver las Figuras 1 y 2.

Se cree que la SSZ-52x se compone de una estructura novedosa de mayor trastorno en comparación con la SSZ-52 que se caracteriza por su patrón de difracción de rayos X y difracción de electrones de rotación. Por ejemplo, se analizaron muestras de la SSZ-52 y la SSZ-52x por la técnica de difracción de electrones en rotación (RED), que permite registrar datos tridimensionales de difracción de electrones en monocristales de tamaño nanométrico.

Se recolectaron cuatro conjuntos de datos RED para cada muestra con la misma configuración experimental: el cristal se inclinó un total de 100°, las imágenes de difracción de electrones se recolectaron cada 0,3° de cambio de inclinación.

Para estimar el nivel de desorden de las estructuras tanto de la SSZ-52 como de la SSZ-52x, se calculó la relación entre el número de estrías de difracción (atributo de difracción que representa la estructura desordenada) y el número de puntos de difracción (atributo de difracción que representa la estructura ordenada), y se enlistaron en la Tabla 3 a continuación. Esto demuestra claramente que los cristales de la SSZ-52x se caracterizan por un nivel de desorden significativamente mayor que los cristales de la SSZ-52.

La Figura 3(a) es una imagen de los datos RED de la SSZ-52x y la Figura 3(b) es una imagen de los datos RED de la SSZ-52.

Tabla 3

		Datos RED-1	Datos RED-2	Datos RED-3	Datos RED-4
SSZ-52x	número de estrías	12081	6926	8091	7402
	número de puntos	1199	2545	1177	3122
	relación	10,08	2,72	6,87	2,37
SSZ-52	número de estrías	2084	447	2220	2041
	número de puntos	3707	3364	2989	3650
	relación	0,56	0,13	0,74	0,56

Después de la calcinación, las zeolitas SSZ-52x presentan una estructura cristalina cuyo patrón de difracción de rayos X en polvo incluye las líneas características que se muestran en la Tabla 4:

Tabla 4

Picos característicos para la SSZ-52x calcinada		
2-Theta ^(a)	Espaciamiento-d, nm	Intensidad Relativa ^(b)
7,68	1,150	S
8,46	1,044	M
10,96	0,806	S
12,30	0,719	M

Picos característicos para la SSZ-52x calcinada		
2-Theta ^(a)	Espaciamiento-d, nm	Intensidad Relativa ^(b)
12,96	0,683	VS
15,08	0,587	W
17,06	0,519	W
17,88	0,496	VS
19,94	0,445	VS
20,26	0,438	VS
21,46	0,414	VS
22,15	0,401	M
22,58	0,393	W

^(a) ± 0,20 grados. ^(b) Los patrones de XRD de polvos proporcionados se basan en una escala de intensidad relativa en la cual a la línea más intensa en el patrón de XRD se le asigna un valor de 100: W = débil (> 0 a ≤ 20); M = media (> 20 a ≤ 40); S = intensa (> 40 a ≤ 60); VS = muy intensa (> 60 a ≤ 100); (por sus siglas en inglés, respectivamente).

Las líneas características de difracción de rayos X de la SSZ-52x sintetizada se muestran en la Tabla 5. La Figura 4(a) muestra el patrón XRD para la forma sintetizada de la SSZ-52x, en comparación con el patrón XRD para la SSZ-52 mostrada en la Figura 4(b).

5

Tabla 5

Picos característicos de la SSZ-52x como se sintetiza		
2-Theta ^(a)	Espaciamiento-d, nm	Intensidad Relativa ^(b)
7,60	1,162	S
8,48	1,041	W
10,96	0,806	W
12,40	0,714	S
12,98	0,681	M
15,12	0,585	M
17,00	0,521	M
17,86	0,496	VS
19,96	0,444	VS
20,28	0,438	M
21,52	0,413	VS
22,16	0,401	M
22,59	0,393	W

^(a) ± 0,20 grados. ^(b) Los patrones de XRD de polvos proporcionados se basan en una escala de intensidad relativa en la cual a la línea más intensa en el patrón de XRD se le asigna un valor de 100: W = débil (> 0 a ≤ 20); M = media (> 20 a ≤ 40); S = intensa (> 40 a ≤ 60); VS = muy intensa (> 60 a ≤ 100).

10

Los picos representativos del patrón de difracción de rayos X de la SSZ-52x calcinada se muestran en la Tabla 4. La calcinación puede resultar en cambios en las intensidades de los picos en comparación con los patrones del material "tal cual", así como pequeños desplazamientos en el patrón de difracción. La zeolita producida al intercambiar el metal u otros cationes presentes en la zeolita con otros cationes (tales como H⁺ o NH₄⁺) produce esencialmente el mismo patrón de difracción, aunque de nuevo, puede haber desplazamientos menores en el espaciado interplanar y variaciones en las intensidades relativas de los picos. A pesar de estas pequeñas perturbaciones, la red cristalina básica permanece inalterada por estos tratamientos.

15

La SSZ-52x cristalina se puede usar como se sintetiza, pero preferiblemente será tratada térmicamente (calcinada). Usualmente, es deseable eliminar el catión de metal alcalino por intercambio iónico y sustituirlo por hidrógeno, amonio o cualquier ion metálico deseado. La zeolita se puede lixiviar con agentes quelantes, por ejemplo, EDTA (por sus siglas en inglés) o soluciones ácidas diluidas, para aumentar la relación molar sílice-alúmina. La zeolita también se puede vaporizar; la vaporización ayuda a estabilizar la red cristalina contra el ataque de los ácidos.

20

25

Los metales también se pueden introducir en la zeolita al sustituir algunos de los cationes de la zeolita por cationes metálicos mediante técnicas estándar de intercambio iónico (ver, por ejemplo, las patentes de EE. UU. No. 3,140,249 emitida el 7 de julio de 1964 a Plank *et al.*; No. 3,140,251 emitida el 7 de julio de 1964 a Plank *et al.*; y No. 3,140,253 emitida el 7 de julio de 1964 a Plank *et al.*). Los cationes típicamente sustitutos pueden incluir cationes metálicos, por ejemplo, metales de tierras raras, del Grupo IA, del Grupo IIA y del Grupo VIII, así como mezclas de los mismos. De los cationes metálicos de sustitución, se prefieren particularmente los cationes de metales tales como tierras raras, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Pt, Pd, Ni, Cu, Co, Ti, Al, Sn y Fe.

30

Los componentes de hidrógeno, amonio y metal se pueden intercambiar iónicamente en la SSZ-52x. La zeolita también se puede impregnar con los metales, o los metales se pueden mezclar física e íntimamente con la zeolita usando métodos estándar conocidos en la técnica.

Las técnicas típicas de intercambio iónico involucran poner en contacto la zeolita sintética con una solución con una sal del catión o cationes de sustitución deseados. Aunque se puede emplear una amplia variedad de sales, se prefieren particularmente los cloruros y otros haluros, acetatos, nitratos y sulfatos. Usualmente, la zeolita se calcina antes del procedimiento de intercambio iónico para eliminar la materia orgánica presente en los canales y en la superficie, ya que esto resulta en un intercambio iónico más efectivo. Las técnicas representativas de intercambio iónico se divulgan en una amplia variedad de patentes, incluidas las patentes de EE. UU. No. 3,140,249 emitida el 7 de julio de 1964 a Plank *et al.*; No. 3,140,251 emitida el 7 de julio de 1964 a Plank *et al.*; y No. 3,140,253 emitida el 7 de julio de 1964 a Plank *et al.*

Después del contacto con la solución salina del catión sustituyente deseado, la zeolita se lava típicamente con agua y se seca a temperaturas en el rango de 65 °C a aproximadamente 200 °C. Después del lavado, la zeolita se puede calcinar en aire o gas inerte a temperaturas en el rango de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 800 °C por períodos de 1 a 48 horas, o más, para obtener un producto catalíticamente activo especialmente útil en procesos de conversión de hidrocarburos.

Independientemente de los cationes presentes en la forma sintetizada de SSZ-52x, la disposición espacial de los átomos que forman la red cristalina básica de la zeolita permanece esencialmente inalterada.

La SSZ-52x puede adoptar una gran variedad de formas físicas. En general, la zeolita se puede presentar en forma de polvo, gránulo o producto moldeado, tal como un extruido con un tamaño de partícula suficiente para pasar a través de un tamiz de 2 mallas (Tyler) y ser retenido en un tamiz de 400 mallas (Tyler). En los casos en que el catalizador se moldea, tal como por extrusión con un aglutinante orgánico, el aluminosilicato se puede extruir antes del secado, o bien, se puede secar, o secar parcialmente y, posteriormente, se puede extruir.

La SSZ-52x se puede conformar con otros materiales resistentes a las temperaturas y otras condiciones empleadas en los procesos de conversión orgánica. Tales materiales de matriz incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas de origen sintético o natural, así como materiales inorgánicos, tales como arcillas, sílice y óxidos metálicos. Los ejemplos de tales materiales y la manera en la que se pueden usar se divulgan en la patente de EE. UU. No. 4,910,006, emitida el 20 de mayo de 1990 a Zones *et al.*, y la patente de EE. UU. No. 5,316,753, emitida el 31 de mayo de 1994 a Nakagawa.

Reducción de NO_x

La SSZ-52x se usa muy favorablemente para la reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno en una corriente de gas. Típicamente, la corriente de gas también contiene oxígeno, a menudo en exceso estequiométrico. Además, la SSZ-52x puede contener un metal o iones metálicos en su interior o sobre la misma que sean capaces de catalizar la reducción de los óxidos de nitrógeno. Los ejemplos de tales metales o iones metálicos incluyen cobre, cobalto, hierro, y mezclas de los mismos.

Un ejemplo de tal proceso para la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno en presencia de una zeolita se divulga en la patente de EE. UU. No. 4,297,328, emitida el 27 de octubre de 1981 a Ritscher *et al.* En ella, el proceso catalítico consiste en la combustión de monóxido de carbono e hidrocarburos y la reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente de gas, tal como los gases de escape de un motor de combustión interna. La zeolita usada está intercambiada por iones metálicos, dopada o cargada lo suficiente como para proporcionar una cantidad efectiva de metal de cobre catalítico o de iones de cobre dentro de la zeolita o sobre ella. Adicionalmente, el proceso se lleva a cabo con un exceso de oxidante, por ejemplo, oxígeno.

Se ha comprobado que la SSZ-52x potencia la conversión de NO_x en comparación con la SSZ-52, por ejemplo. La SSZ-52x es más estable, ya que se ha observado que el catalizador envejecido proporciona una mejor conversión de NO_x a una temperatura menor, por ejemplo, 100 % a 250 °C, en comparación con SSZ-52. Esto se muestra en las Figuras 1 y 2.

Procesos de conversión de hidrocarburos

Las zeolitas SSZ-52x son útiles en las reacciones de conversión de hidrocarburos. Las reacciones de conversión de hidrocarburos son procesos químicos y catalíticos en los que los compuestos con carbono se transforman en otros diferentes. Algunos ejemplos de reacciones de conversión de hidrocarburos en las que se espera que las SSZ-52x sean útiles incluyen el hidrocrackeo, la desparafinación, el craqueo catalítico y las reacciones de formación de olefinas. También se espera que los catalizadores sean útiles en otras reacciones de refinado de petróleo y conversión de hidrocarburos, tales como la isomerización de *n*-parafinas y naftenos, la isomerización de olefinas, la polimerización y oligomerización de compuestos olefínicos o acetilénicos, tales como el isobutileno y el 1-buteno, la reformación, la formación de hidrocarburos de mayor peso molecular a partir de hidrocarburos de menor peso molecular (por ejemplo, la mejora del metano) y las reacciones de oxidación. Los catalizadores SSZ-52x pueden tener una alta selectividad y, bajo condiciones de conversión de hidrocarburos, pueden proporcionar un alto porcentaje de productos deseados en relación con los productos totales.

Las zeolitas SSZ-52x se pueden usar en el proceso de materias primas hidrocarbonadas. Las materias primas hidrocarbonadas contienen compuestos de carbono y pueden proceder de fuentes muy diversas, tales como fracciones

de petróleo virgen, fracciones de petróleo reciclado, aceite de esquisto bituminoso, carbón licuado, aceite de arena de alquitrán, parafinas sintéticas de NAO (por sus siglas en inglés), materias primas plásticas recicladas y, en general, puede ser cualquier materia prima con carbono susceptible de reacciones catalíticas zeolíticas. Dependiendo del tipo de proceso al que se sometan los hidrocarburos alimentados, pueden contener metales o estar libres de los mismos, también pueden tener impurezas altas o bajas de nitrógeno o azufre. Se puede apreciar, sin embargo, que en general el proceso será más eficiente (y el catalizador más activo) cuanto menor sea el contenido de metal, nitrógeno y azufre de la materia prima.

La conversión de los hidrocarburos alimentados puede tener lugar en cualquier modo conveniente, por ejemplo, en reactores de lecho fluidizado, lecho móvil o lecho fijo dependiendo de los tipos de proceso deseados. La formulación de las partículas catalizadoras variará dependiendo del proceso de conversión y del método de operación.

El tamiz molecular de la SSZ-52x puede ser adecuado para usar como catalizador en la conversión de oxigenados en olefinas. Como se usa en la presente, el término "oxigenados" se define para incluir, pero no necesariamente para limitar a, alcoholes alifáticos, éteres, compuestos carbonílicos (por ejemplo, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, carbonatos y similares), y también compuestos con heteroátomos, tales como, haluros, mercaptanos, sulfuros, aminas, y mezclas de los mismos. El resto alifático contendrá normalmente de 1 a 10 átomos de carbono (por ejemplo, de 1 a 4 átomos de carbono). Los compuestos oxigenados particularmente adecuados son el metanol, el dimetiléter o mezclas de los mismos, particularmente el metanol.

La conversión de compuestos oxigenados se puede llevar a cabo con el compuestos oxigenado (por ejemplo, metanol) en fase líquida o vapor, en modo discontinuo o continuo. Cuando se realiza en modo continuo, se puede usar una velocidad espacial horaria en peso (WHSV, por sus siglas en inglés), basada en el oxigenado, de 1 a 1000 h⁻¹ (por ejemplo, de 1 a 100 h⁻¹). Generalmente se requiere una temperatura elevada para obtener tasas de conversión económicas (por ejemplo, una temperatura entre 300 °C y 600 °C, o entre 400 °C y 500 °C). El catalizador puede estar en un lecho fijo o en un lecho dinámico, por ejemplo, fluidizado o móvil.

La materia prima oxigenada se puede mezclar con un diluyente inerte bajo las condiciones de reacción (por ejemplo, argón, nitrógeno, dióxido de carbono, hidrógeno o vapor). La concentración de oxigenado en la corriente de alimentación puede variar ampliamente (por ejemplo, del 5 al 90 por ciento molar de la materia prima). La presión puede variar dentro de un amplio rango (por ejemplo, de atmosférica a 500 kPa).

La(s) olefina(s) producida(s) típicamente tiene(n) de 2 a 30 átomos de carbono (por ejemplo, de 2 a 8 átomos de carbono, de 2 a 6 átomos de carbono, o de 2 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente son etileno y/o propileno).

Otras reacciones que se pueden realizar usando el catalizador de esta invención con un metal, por ejemplo, un metal del Grupo VIII tal como el platino, incluyen reacciones de hidrogenación-deshidrogenación, desnitrogenación y desulfuración.

La siguiente Tabla 6 indica las condiciones típicas de reacción que se pueden emplear cuando se usan catalizadores que comprenden SSZ-52x en las reacciones de conversión de hidrocarburos de esta invención. Las condiciones preferidas se indican entre paréntesis.

Tabla 6

Proceso	Temp., °C	Presión	LHSV (por sus siglas en inglés)
Hidrocrqueo	175-485	0,05-35,0 MPa [0,5-350 bar]	0,1-30
Desparafinado	200-475	103,42-20684,27 kPa [15-3000 psig]	0,1-20
	(250-450)	(1378,95-20684,27 [200-3000])	(0,2-10)
Craqueo catalítico	127-885	subatm ¹ (0,101 MPa-0,507 MPa [atm-5 atm])	0,5-50
Oligomerización	232-649 ²	0,010-5,07 MPa [0,1-50 atm] ^{2,3}	0,2-50 ²
	10-232 ⁴	-	0,05-20 ⁵
	(27-204) ⁴	-	(0,1-10) ⁵
Condensación de alcoholes	260-538	3,45-145,04 kPa [0,5-1000 psig]	0,5-50 ⁵
Isomerización	(204-315)	7,25-145,04 kPa [50-1000 psig]	1-10
	93-538		(1-4)

¹ Varios cientos de atmósferas. ² Reacción en fase gaseosa. ³ Presión parcial de hidrocarburos. ⁴ Reacción en fase líquida. ⁵ WHSV.

A continuación se proporcionan otras condiciones y parámetros de reacción.

Craqueo catalítico

Los depósitos de craqueo de hidrocarburos se pueden craquear catalíticamente en ausencia de hidrógeno usando SSZ-52x, típicamente predominante en forma de hidrógeno.

5 Cuando la SSZ-52x se usa como catalizador de craqueo catalítico en ausencia de hidrógeno, el catalizador se puede emplear junto con catalizadores de craqueo tradicionales, por ejemplo, cualquier aluminosilicato empleado hasta ahora como componente en catalizadores de craqueo. Típicamente son aluminosilicatos cristalinos de poros grandes. Los ejemplos de estos catalizadores de craqueo tradicionales se divulgan en las citadas patentes de EE. UU. No. 4,910,006 y No. 5,316,753. Cuando se emplea un componente de catalizador de craqueo tradicional (TC, por sus siglas en inglés), la relación en peso relativa del TC con respecto al SSZ-52x generalmente está entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 500:1, deseablemente entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 200:1, preferiblemente entre aproximadamente 1:2 y aproximadamente 50:1, y más preferiblemente está entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 20:1. La nueva zeolita y/o el componente de craqueo tradicional se pueden intercambiar además con iones de tierras raras para modificar la selectividad.

10 Los catalizadores de craqueo se emplean típicamente con un componente de matriz de óxido inorgánico. Ver las citadas patentes de EE. UU. No. 4,910,006 y No. 5,316,753 para ejemplos de tales componentes de matriz.

15 Otros usos para SSZ-52x

La SSZ-52x también se puede usar como adsorbente basado en el comportamiento del tamiz molecular.

20 La SSZ-52x también se puede usar en la separación de gases, tal como la separación de nitrógeno de una mezcla de gases con nitrógeno. Un ejemplo de tal separación es la separación del nitrógeno del metano (por ejemplo, la separación del nitrógeno del gas natural).

Ejemplos

25 Los siguientes ejemplos son demostrativos pero no pretenden ser limitantes.

Ejemplo 1

30 Síntesis del catión N,N-dietil-5,8-dimetil-2-azonio biciclo[3.2.2]nonano

Se prepara un matraz de tres bocas de 5 litros con un embudo adicional con brazo de equalización. Se coloca un tabique sobre el embudo. El nitrógeno pasa a través del sistema. Primero se desarrolla un reactivo *in situ* al colocar 104,55 g de diisopropilamina en 1859 mL de tetrahidrofurano (THF, por sus siglas en inglés) y al añadir posteriormente 401,7 mL de *n*-butil-litio (2,5 M en hexano) lentamente mientras se mantiene la temperatura cerca de -70 °C. El *n*-butil-litio se carga en el embudo de adición usando una cánula. La adición en THF dura aproximadamente 1,25 horas, después de lo cual la mezcla resultante se agita por otra hora. Se añaden por goteo 104,53 g de 3-metil-2-ciclohexen-1-ona en 1117 mL de THF por 0,75 horas. Por último, se añaden 161,73 g de acrilato de metilo por 0,25 horas. Gradualmente, la reacción se deja calentar hasta temperatura ambiente y su progreso se sigue por TLC (por sus siglas en inglés). La reacción parece durar toda la noche.

40 La recuperación del producto se inicia al añadir HCl 1 N hasta que la solución se vuelve ácida. El producto de reacción se transfiere a un embudo de decantación y se recupera la fase acuosa para tratarla subsecuentemente con cloruro de metileno (2×250 mL). La fase orgánica combinada se seca sobre sulfato de sodio y posteriormente se extrae el disolvente. El residuo se toma en éter para liberarlo de un poco de material gomoso. El éter se elimina y el aceite resultante se destila; se instala una columna Vigreux (30 cm) y se ejecuta a 266,65-533,29 Pa [2-4 mmHg]. La mayor parte del producto se obtiene entre 123-137 °C.

50 El producto resultante se reduce usando hidruro de litio y aluminio. La reducción produce un diol, 1-metil-2-metanol-7-hidroxibiciclo[2.2.2]octano. El grupo metanol lateral se tosila por reacción de cloruro de tosilo (96,92 g) con el diol (85,68 g) en piridina anhidra (500 mL). El cloruro de tosilo se añade a los otros dos componentes, bajo nitrógeno, usando un embudo de adición de polvo mientras se enfría la reacción a -5 °C. La adición se lleva a cabo por 0,75 horas y la mezcla de reacción se calienta a temperatura ambiente y se deja que la reacción se desarrolle durante la noche. Se añaden 500 mL de cloruro de metileno, se transfiere la mezcla resultante a un embudo de decantación y se lava con agua (2×250 mL). El producto resultante se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se separa para obtener 150 g de aceite.

55 El producto se purifica por cromatografía en columna. Un kilogramo de gel de sílice (malla 230-400) se disuelve en hexano y el aceite se carga encima en 50 mL de cloruro de metileno. La elución se realiza usando 25/75 acetato de etilo (EtOAc)/hexano y las fracciones se controlan por TLC. Se recolectan 83 gramos de producto. El tosilo se reduce posteriormente usando LAH (por sus siglas en inglés, como se indica anteriormente) para producir 1,2-dimetil-7-hidroxibiciclo[2.2.2]octano. A continuación, el alcohol se reoxida en la cetona. Se hacen reaccionar 37,84 g del alcohol en un matraz de tres bocas de 2 litros de la siguiente manera: Se cargan 34,60 g de cloruro de oxalilo y 604 mL de cloruro de metileno y se cubren con nitrógeno. Con un embudo de adición con brazo lateral, se añaden 46 g de dimetilsulfóxido (DMSO, por sus siglas en inglés) anhidro en 122,7 mL de cloruro de metileno. El baño se enfría a -60 °C usando un baño de hielo seco/acetona, y la adición dura 0,5 horas. El alcohol, en 53,4 mL de cloruro de metileno, se añade a esta temperatura por 0,5 horas, seguido de agitación por otras 0,5 horas. Posteriormente, se colocan 126,65 g de trietilamina en el embudo de adición y se inicia la adición, que continúa por 0,25 horas. Todas las adiciones producen una respuesta

exotérmica, por lo que se continúa enfriando. La mezcla de reacción se calienta lentamente a temperatura ambiente y se continúa la reacción durante la noche.

5 La elaboración del producto de reacción comienza con la adición de 500 mL de agua. La fase acuosa separada se extrae posteriormente con cloruro de metileno (2×250 mL). Las fases orgánicas combinadas se secan posteriormente sobre sulfato de magnesio y se extraen. El aceite resultante se tritura con éter para separar una pequeña cantidad de material insoluble. Al eliminar el éter se obtienen 37 g de producto.

10 Se introducen 37 gramos de cetona y 240 mL de ácido fórmico al 96 % en un matraz de fondo redondo de 1 litro conectado a un embudo de adición. Estos componentes se agitan usando una barra agitadora magnética. Se añaden al embudo 125 mL de ácido fórmico con 43 g de ácido hidroxilamino-O-sulfónico disuelto y suspendido en el mismo. La adición se lleva a cabo por 20 minutos con agitación. La solución se oscurece. El embudo de adición se sustituye por un refrigerante de reflujo, y la reacción se somete a reflujo por 15-20 horas con toma de muestras para seguimiento por TLC.

15 La mezcla se vierte cuidadosamente en 2 kg de hielo. Después de enfriar en el hielo, la mezcla se lleva lentamente a pH = 12 con la adición de NaOH al 50 %. Se realizan tres extracciones usando 500 mL de cloruro de metileno. Estos extractos se secan sobre sulfato de sodio. Después del secado, se elimina el disolvente dejando un aceite negro de aproximadamente 45 g.

20 Este aceite se disuelve en un mínimo de cloroformo y se carga en una columna (750 g de gel de sílice de malla 230-400, ya diluido en cloroformo). La elución progresa usando cloroformo con 2 % en volumen de metanol. Las fracciones de elución se someten a TLC (las fracciones 7-21 dan el mismo producto). Las fracciones similares se combinan y al eliminar el disolvente de elución se obtienen aproximadamente 30 g de lactama.

25 Se usan 25 g de esta lactama en el paso de extracción. Usando un matraz de fondo redondo de 3 bocas y 2 litros, se introduce gas nitrógeno en el sistema y se purga a través del condensador de reflujo hasta un borboteador. El sistema tiene un embudo adicional. Se añaden 460 mL de éter anhidro al matraz. Con cuidado, se introducen también en el matraz 18 g de hidruro de litio y aluminio. Hay cierta evolución del gas. La lactama se disuelve en 230 mL de cloruro de metileno (también anhidro). Después de enfriar el matraz en un baño de acetona/hielo seco, se añade la lactama por goteo. La reacción es exotérmica, por lo que periódicamente hay que añadir más hielo a medida que aumenta la temperatura. La reducción se puede seguir por el cambio en los datos de la TLC (controlada por yodo y eluida sobre sílice con 98/2 cloroformo/metanol). Se deja que la reacción alcance la temperatura ambiente durante la noche.

35 Se añaden lentamente 18 g de agua y se produce la evolución exotérmica de gas esperada. Se elimina el éter y se sustituye su volumen por diclorometano. Se añaden 18 g de solución de NaOH al 15 % y posteriormente 55 g de agua. Los sólidos que se forman se filtran, se lavan con diclorometano adicional, se combinan con las fracciones orgánicas y se secan sobre sulfato de sodio (precaución: no dejar que la solución de NaOH permanezca en contacto con el diclorometano toda la noche). Se elimina el disolvente para recuperar aproximadamente 15 g de mezcla de aceite y sólidos. Esta es la amina bruta.

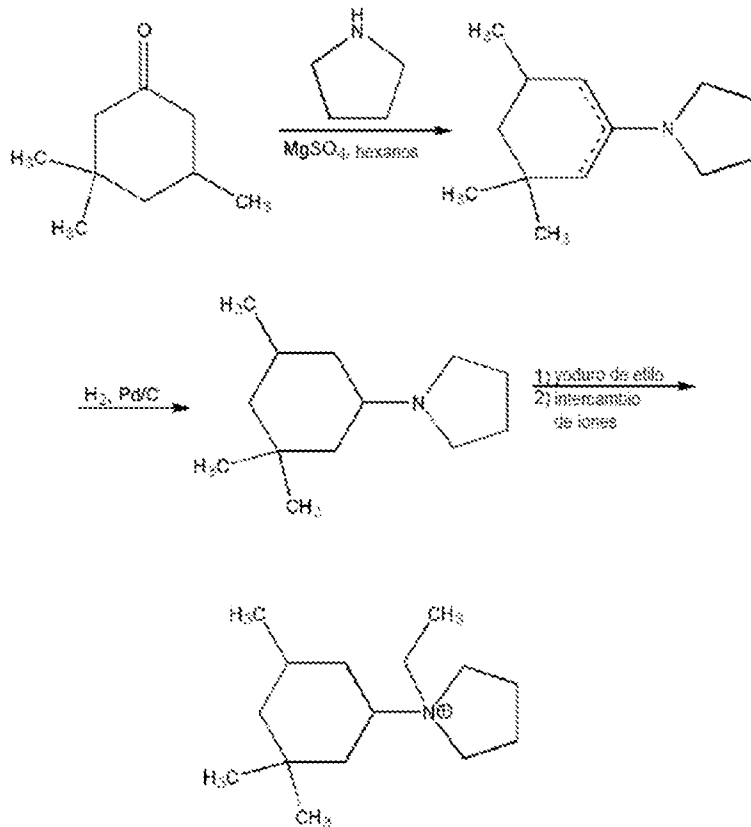
40 10 g de esta amina se cuaternizan como se indica a continuación: En un matraz de 250 mL equipado con barra agitadora y refrigerante de reflujo, se añade la amina, 10 g de KHCO_3 , 65 mL de metanol y, por último, 30 g de yoduro de etilo. La mezcla se lleva a reflujo y se mantiene en ese estado por 48 horas. Una vez enfriado, se elimina el disolvente. Los sólidos se tratan con cloroformo. A su vez, las fracciones solubles en cloroformo se extraen para obtener otro sólido que se recrystaliza a partir de un mínimo de acetona caliente y metanol. La recrystalización en frío produce 3 cosechas separadas de producto, con un total de 11 g de la sal. Los puntos de fusión de estos cultivos se encuentran todos en el rango de 252-256 °C.

50 La sal se convierte en la forma de hidróxido por intercambio iónico sobre una resina BIO-RAD® AG1-X8.

Ejemplo 2

Síntesis del catión N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio

55 El agente de direccionamiento de la estructura (SDA, por sus siglas en inglés) se sintetiza usando la secuencia de reacción descrita en el esquema siguiente.



Síntesis de N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidina

5 En un matraz de tres bocas de 3 litros se mezclan 150 g (2,13 mol) de pirrolidina y 100 g de 3,5,5-trimetilciclohexanona (0,71 mol) en 1500 mL de hexano anhidro. A la solución resultante se añaden 150 g (1,25 mol) de sulfato de magnesio anhidro y la mezcla se agita mecánicamente y se calienta a reflujo (la reacción se controla por análisis de NMR, por sus siglas en inglés) por 132 horas. La mezcla de reacción se filtra a través de un embudo de vidrio fritado. El filtrado se concentra a presión reducida en un rotavapor para dar 133 g de una mezcla isomérica de la enamina deseada como indican los análisis ^1H - y ^{13}C -NMR [1-(3,3,5-trimetilciclohex-1-enil)pirrolidina y 1-(3,5,5-trimetilciclohex-1-enil)pirrolidina].

10 La saturación de la mezcla de enamina, para dar N-(3,5,5-trimetilciclohexil)pirrolidina, se consigue en rendimiento cuantitativo por hidrogenación en etanol a una presión de 379,21 kPa [55 psi] de gas hidrógeno en presencia de 10 % de Pd sobre carbón activado.

15 *Cuaternización de N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidina (Síntesis de yoduro de N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio)*

A una solución de 131 g (0,67 mol) de N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidina en 1000 mL de metanol anhidro, se añaden 210 g (1,34 mol) de yoduro de etilo. La reacción se agita mecánicamente por 3 días a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden un equivalente adicional de yoduro de etilo y un equivalente (67,7 g; 0,67 mol) de bicarbonato de potasio y la reacción se agita a reflujo por 72 horas. La mezcla de reacción se concentra a presión reducida en un evaporador rotativo para dar un material sólido de color blanquecino. Los sólidos se enjuagan varias veces con cloroformo y se filtran después de cada enjuague. Se combinan todos los enjuagues de cloroformo y se concentran para dar un polvo blanco cuyos datos de NMR son aceptables para la sal de yoduro de amonio cuaternario deseada. La reacción proporciona 218 g (93 % de rendimiento) del producto. La sal de yoduro se purifica por recristalización en acetona y éter. Para ello, se disuelve completamente la sal de yoduro en acetona y, posteriormente, se facilita la precipitación del producto al añadir éter etílico a la solución de acetona. La recristalización da 211 g del producto como polvo blanco (puro por análisis ^1H - y ^{13}C -NMR).

20

25

Intercambio iónico (síntesis de hidróxido de N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio)

30 A una solución de sal de yoduro de N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio (100 g; 0,285 mol) en 350 mL de agua en un frasco de plástico de 1 litro, se añaden 340 g de resina de intercambio iónico-OH (BIO-RAD® AH1-X8) y la mezcla se agita suavemente a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se filtra y los sólidos se enjuagan con 75 mL adicionales de agua. El análisis de valoración con HCl 0,1 N da un rendimiento total de 0,215 mol de iones hidróxido (0,215 mol de hidróxido de N-etil-N-(3,3,5-trimetilciclohexil)pirrolidinio).

35

Ejemplo 3

Síntesis del catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio

- 5 El catión N-etil-N-(2,4,4-trimetilciclopentil)pirrolidinio se sintetiza siguiendo el esquema sintético descrito anteriormente a partir de pirrolidina y 2,4,4-trimetilciclopentanona.

Ejemplo 4

- 10 Síntesis de SSZ-52x

Se mezclan 3,71 g de un SDA que tiene la estructura (1), un catión N,N-dietil-5,8-dimetil-2-azonio biciclo[3.2.2]nonano, con 20,51 g de agua, 9,98 g de NaOH 1 N, 17,28 g de una solución de silicato de sodio, 0,18 g de cristales de semilla SSZ-52 y 1,75 g de zeolita Y de dosio como fuente de aluminio. La concentración de SDA es de 0,54 M. Todos los componentes se combinan en un revestimiento de PTFE (por sus siglas en inglés) de 125 cc. El revestimiento se sella en un autoclave y se calienta a 135 °C. El autoclave se gira por cuatro días.

Se recupera un producto cristalino que, por difracción de rayos X, se determina que es SSZ-52x. El producto presenta los datos de XRD de la Tabla 5 y el patrón de difracción de rayos X de la Figura 4(a).

Ejemplo 5

Síntesis de SSZ-52x

- 25 En un revestimiento de autoclave de PTFE de 23 mL, se mezclaron 1,39 mmol de hidróxido de N,N-dietil-5,8-dimetil-2-azonio biciclo[3.2.2]nonano (0,54 M), 1,35 g de solución de NaOH 1 N, 2,59 g de solución de silicato de sodio, 249 g de agua desionizada, 0,26 g de zeolita Y (CBV300, Zeolyst International, relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,1$), y 0,027 g de semillas SSZ-52 se combinan y agitan hasta obtener una mezcla homogénea. El revestimiento se tapa y se introduce en un reactor autoclave de acero de Parr. El autoclave se calienta a 135 °C con rotación (43 rpm) por 4 días. EL XRD confirma que el producto recuperado es SSZ-52x.

Ejemplo 6

Calcinación de SSZ-52x

- 35 El material del Ejemplo 4 se calcina de la siguiente manera. Un lecho fino de material se calienta en un horno de mufla desde temperatura ambiente hasta 120 °C a una velocidad de 1 °C por minuto y se mantiene a 120 °C por tres horas. Posteriormente, se aumenta la temperatura a 540 °C a la misma velocidad y se mantiene a esta temperatura por 5 horas. Una mezcla 50/50 de aire y nitrógeno se hace pasar sobre la zeolita a una velocidad de 0,567 metros cúbicos [20 pies cúbicos] estándar por minuto durante el calentamiento. Los datos de difracción de rayos X para el producto se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 7

- 45 Conversión NO_x

La SSZ-52x calcinada se carga con cobre en peso mediante un proceso humectante incipiente. El material intercambiado iónicamente se activa posteriormente al aumentar la temperatura del material de temperatura ambiente a 150 °C a una velocidad de 2 °C/minuto, se mantiene el material a 150 °C por 16 horas, posteriormente se aumenta la temperatura del material a 450 °C a una velocidad de 5 °C/minuto, se mantiene el material a 450 °C por 16 horas. Posteriormente, el material se deja enfriar de nuevo a temperatura ambiente.

La muestra se prueba para determinar su capacidad de conversión de NO_x (por ejemplo, en N_2 y O_2) en función de la temperatura. La Cu/SSZ-52 fresca (es decir, sin envejecer) se usó para la prueba de actividad de catalizadores sintéticos (SCAT, por sus siglas en inglés) bajo las siguientes condiciones: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH_3 , 10 % de O_2 , 10 % de H_2O y el resto de N_2 ; y una velocidad espacial de 60.000/hora. Los resultados se muestran en la Figura 1. El catalizador envejecido, por ejemplo, envejecido a 750 °C por 80 horas con 10 % (de humedad), también se usa en pruebas de SCAT como se indica anteriormente. Los resultados se muestran en la Figura 2 y demuestran la durabilidad superior y el rendimiento potenciado de la SSZ-52x en comparación con la SSZ-52.

Asimismo, todos los rangos divulgados en la presente incluyen los puntos finales y son combinables de forma independiente. Cuando se indica un rango numérico con un límite inferior y un límite superior, también se indica específicamente cualquier número que se encuentre dentro del rango.

65 Como se usa en la presente, el término "que comprende" significa incluir elementos o pasos que se identifican a continuación de ese término, pero tales elementos o pasos no son exhaustivos, y una realización puede incluir otros

elementos o pasos.

5 A menos que se especifique lo contrario, la mención de un género de elementos, materiales u otros componentes, entre los que se puede seleccionar un componente individual o una mezcla de componentes, pretende incluir todas las posibles combinaciones subgenéricas de los componentes enlistados y mezclas de los mismos.

Cualquier término, abreviatura o siglas no definidas se entiende que tiene el significado ordinario usado por un experto en el momento de presentar la solicitud.

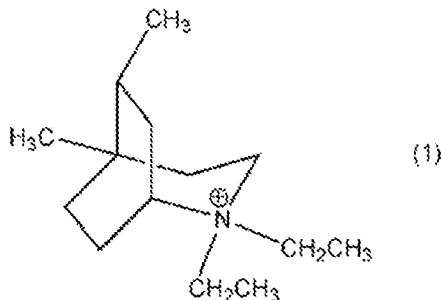
REIVINDICACIONES

1. Una zeolita SSZ-52x que tiene una composición, como se ha sintetizado y en estado anhidro, en términos de relaciones molares como se indica a continuación:

5

YO_2/W_2O_3	6-50
M_{2n}/YO_2	0,1-0,5
Q/YO_2	0,01-0,08

en donde Y es silicio; W es aluminio; M es un catión de metal alcalino, catión de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; n es la valencia de M; y Q es un catión de amonio cuaternario que tiene la estructura:



10

y en donde la zeolita tiene, en su estado de sintetización, las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 5:

Tabla 5

2-Theta	Espaciamiento-d, nm	Intensidad Relativa
$7,60 \pm 0,20$	1,162	S
$8,48 \pm 0,20$	1,041	W
$10,96 \pm 0,20$	0,806	W
$12,40 \pm 0,20$	0,714	S
$12,98 \pm 0,20$	0,681	M
$15,12 \pm 0,20$	0,585	M
$17,00 \pm 0,20$	0,521	M
$17,86 \pm 0,20$	0,496	VS
$19,96 \pm 0,20$	0,444	VS
$20,28 \pm 0,20$	0,438	M
$21,52 \pm 0,20$	0,413	VS
$22,16 \pm 0,20$	0,401	M
$22,59 \pm 0,20$	0,393	W

15

2. Una zeolita SSZ-52x de acuerdo con la reivindicación 1, obtenible por un método que comprende poner en contacto bajo condiciones de cristalización fuentes de dichos óxidos y un agente de moldeado que comprende un catión de amonio cuaternario que tiene la estructura de acuerdo con (1) definida en la reivindicación 1, en un molde de reacción que tiene la composición

20

YO_2/W_2O_3	15-60
OH/YO_2	0,30-1,0
Q/YO_2	0,01-0,05
M_{2n}/YO_2	0,51-0,90
H_2O/YO_2	15-50.

3. La zeolita SSZ-52x de la reivindicación 2, en donde la relación M_{2n}/YO_2 está en el rango de 0,60-0,90.

4. La zeolita SSZ-52x de la reivindicación 2, en donde los óxidos son óxido de silicio y óxido de aluminio.

25

5. La zeolita SSZ-52x de la reivindicación 2, en donde el método comprende además envejecer la zeolita SSZ-52x a 750 °C por 80 horas al 10 % de humedad, en donde después del envejecimiento la SSZ-52x exhibe una conversión de NO_x del 100 % a 250 °C.

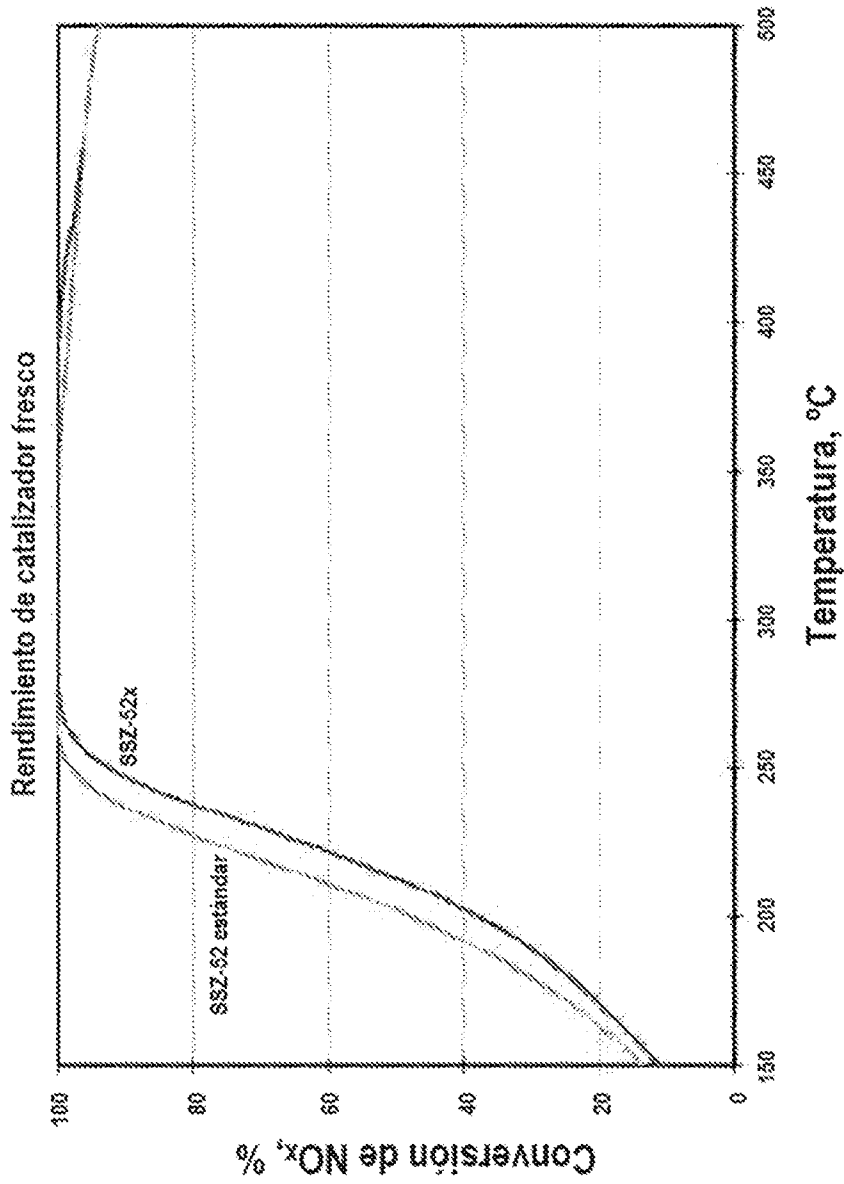


Figura 1

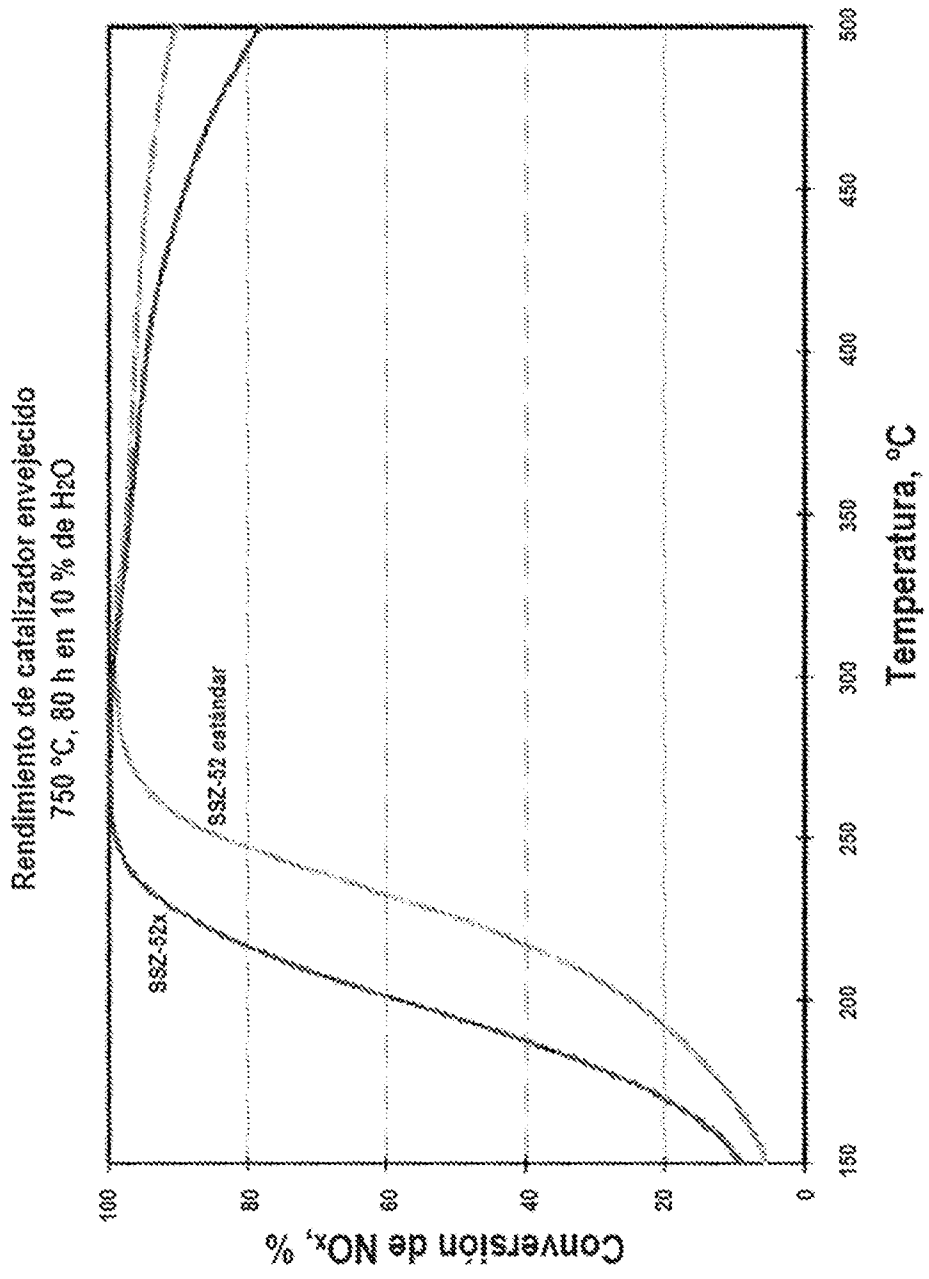


Figura 2

SSZ-52 (mostrado menos estrias)

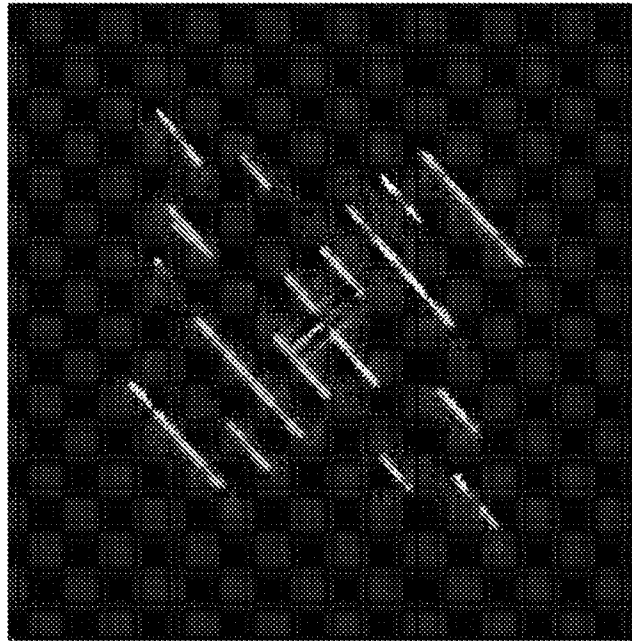


Figura 3(b)

SSZ-52x (mostrado más estrias)

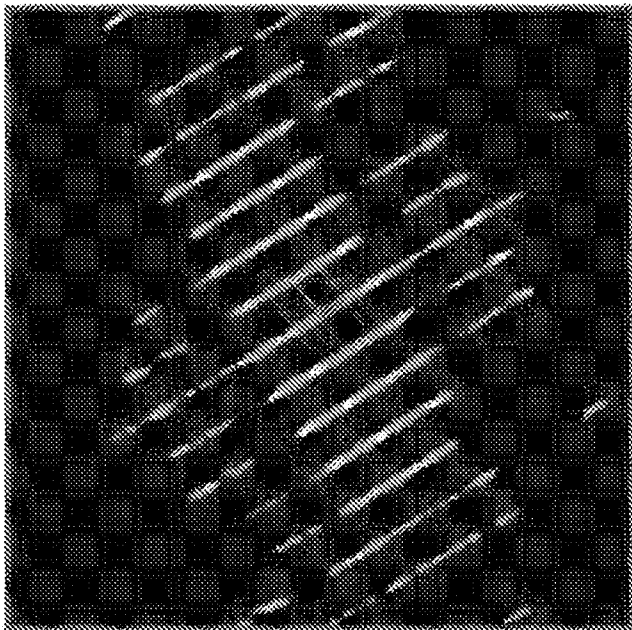


Figura 3(a)

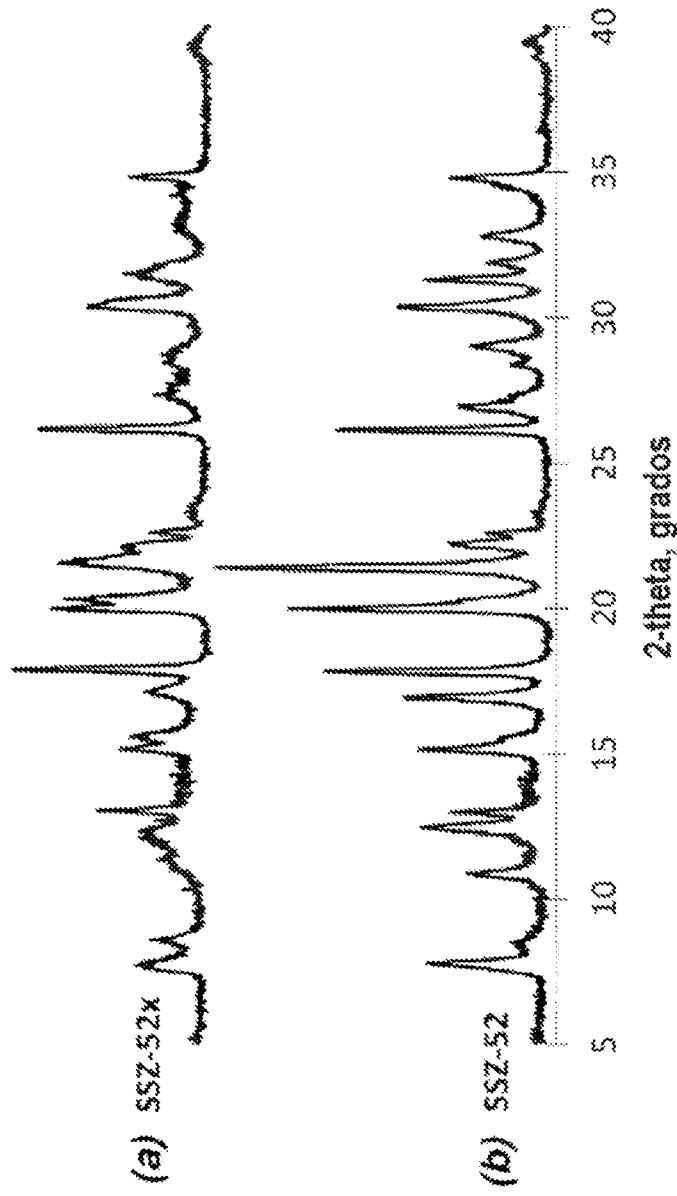


Figura 4