

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 204**

51 Int. Cl.:

B01D 53/02 (2006.01)

B01J 29/80 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2007 E 07866003 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2099549**

54 Título: **Tratamiento de los gases de escape de un motor de arranque en frío**

30 Prioridad:

27.12.2006 US 882081 P

20.12.2007 US 961776

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

29.08.2013

73 Titular/es:

**CHEVRON U.S.A., INC. (100.0%)
6001 BOLLINGER CANYON ROAD, 3RD FLOOR
SAN RAMON, CA 94583, US**

72 Inventor/es:

**ZONES, STACEY, I.;
WILLIAMS, CABRAL, M.;
RUFANEL, TECLE, S. y
BURTON, ALLEN, W.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 421 204 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

Tratamiento de los gases de escape de un motor de arranque en frío.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al tratamiento de los gases de escape de un motor de arranque en frío usando ciertas zeolitas que tienen diferentes tamaños de poro.

Antecedentes

10 Los productos de desecho gaseosos resultantes de la combustión de combustibles hidrocarbonados, tales como gasolina y fuelóleos, contienen monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno como productos de combustión o de combustión incompleta, y plantean un grave problema de salud con respecto a la contaminación de la atmósfera. Mientras que los gases de escape procedentes de otras fuentes que queman combustible de carbono, tales como motores estacionarios, hornos industriales etc., contribuyen sustancialmente a la contaminación del aire, los gases de escape de los motores de automóviles son la principal fuente de contaminación. Debido a estas preocupaciones por los problemas de salud, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) ha promulgado controles estrictos sobre las cantidades de monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno que los automóviles pueden emitir. La implementación de estos controles ha dado como resultado en el uso de convertidores catalíticos para reducir la cantidad de contaminantes emitidos por los automóviles.

20 Con el fin de lograr la conversión simultánea de monóxido de carbono, hidrocarburos y contaminantes de óxido de nitrógeno, se ha convertido en un práctica emplear catalizadores conjuntamente con medios para controlar la relación aire a combustible que funcionan en respuesta a una señal de retroalimentación de un sensor de oxígeno en el sistema de escape del motor. Aunque estos catalizadores que controlan los tres componentes funcionan bastante bien después de haber alcanzado la temperatura de funcionamiento de alrededor de 300° C, a temperaturas más bajas no son capaces de convertir cantidades sustanciales de los contaminantes. Lo que esto significa es que cuando un motor y, en particular un motor de automóvil se pone en marcha, el catalizador de control de los tres componentes no es capaz de convertir los hidrocarburos y otros contaminantes en compuestos inocuos.

25 Se han utilizado lechos adsorbentes para adsorber los hidrocarburos durante la parte de arranque en frío del motor. Aunque el proceso normalmente se utiliza con combustibles hidrocarbonados, los lechos adsorbentes también se pueden utilizar para tratar las corrientes de escape de los motores alimentados con alcohol. El lecho adsorbente se coloca típicamente inmediatamente antes del catalizador. Por lo tanto, se hace fluir primero la corriente de escape a través del lecho adsorbente y luego a través del catalizador. El lecho adsorbente adsorbe preferentemente hidrocarburos sobre agua bajo las condiciones presentes en la corriente de escape. Después de una cierta cantidad de tiempo, el lecho adsorbente ha alcanzado una temperatura (típicamente alrededor de 150° C) a la cual el lecho ya no es capaz de remover hidrocarburos de la corriente de escape. Es decir, en realidad los hidrocarburos son realmente desorbidos del lecho adsorbente en lugar de ser adsorbidos. Esto regenera el lecho adsorbente de modo que pueda adsorber hidrocarburos durante un arranque en frío posterior.

35 La técnica anterior revela varias referencias relacionadas con el uso de lechos adsorbentes para reducir al mínimo las emisiones de hidrocarburos durante una operación de arranque en frío del motor. Una de tales referencias es la patente de los Estados Unidos No. 3.699.683 en la que se coloca un lecho adsorbente después tanto de un catalizador reductor como de un catalizador de oxidación. Los titulares de la patente revelan que cuando la corriente del gas de escape está por debajo de 200° C, la corriente de gas fluye a través del catalizador reductor, luego a través del catalizador de oxidación y, finalmente, a través del lecho adsorbente, adsorbiendo con ello hidrocarburos sobre el lecho adsorbente. Cuando la temperatura sube por encima de 200° C, la corriente de gas que se descarga desde el catalizador de oxidación se divide en una porción mayor y una menor, la porción mayor se descarga directamente a la atmósfera y la porción menor pasa a través del lecho de adsorbente mediante lo cual se desorbe los hidrocarburos sin quemar y luego fluye la porción menor resultante de esta corriente de escape que contiene los hidrocarburos no quemados desorbidos en el motor donde se queman.

40 Otra referencia es la patente de los Estados Unidos No. 2.942.932, que enseña un proceso para la oxidación de monóxido de carbono e hidrocarburos que están contenidos en corrientes de gas de escape. El proceso divulgado en esta patente consiste en que se hace fluir una corriente de escape que está por debajo de 800° F en una zona de adsorción que adsorbe el monóxido de carbono y los hidrocarburos y luego se hace pasar la corriente resultante desde esta zona de adsorción a la zona de oxidación. Cuando la temperatura de la corriente de gas de escape alcanza aproximadamente los 800° F, la corriente de escape ya no se pasa a través de la zona de adsorción, sino que pasa directamente a la zona de oxidación con la adición de exceso de aire.

45 La patente de los Estados Unidos No. 5.078.979, concedida el 7 de enero 1992 a Dunne, que se incorpora aquí por referencia en su totalidad, divulga el tratamiento de una corriente de gas de escape de un motor para evitar las

emisiones del arranque en frío utilizando un lecho adsorbente de tamiz molecular. Ejemplos del tamiz molecular incluyen faujasitas, clinoptilolitas, mordenitas, chabazita, silicalita, zeolita Y, zeolita Y ultraestable y ZSM-5.

La patente canadiense No. 1.205.980 divulga un método para la reducción de las emisiones de escape de un vehículo automotriz alimentado con alcohol. Este método consiste en dirigir el gas de escape frío proveniente de la
5 puesta en marcha del motor a través de un lecho de partículas de zeolita y luego sobre un catalizador de oxidación y luego se descarga el gas a la atmósfera. A medida que la corriente del gas de escape se calienta pasa continuamente sobre el lecho de adsorción y a continuación sobre el lecho de oxidación.

La patente de los Estados Unidos No. 5.744.103, concedida el 28 de abril de 1998 a Yamada et al., divulga un adsorbente de hidrocarburos para limpieza del gas de escape del motor. El adsorbente contiene zeolitas de poro
10 grande que tienen anillos de más de 12 miembros ("MR"), zeolitas de poros más pequeños que tienen 8 MR y zeolitas de tamaño de poro intermedio que tienen 10 MR. Ejemplos divulgados de las zeolitas son los que tienen las topologías (como las identifica la Asociación Internacional de Zeolitas ("IZA")) FAU (por ejemplo, la zeolita Y), AFY y Beta (es decir, zeolitas de 12 MR); CHA (8 MR), y MFI (por ejemplo, ZSM-5), MEL y FER (10 MR).

La patente de los Estados Unidos No. 5.603.216, concedida el 18 de febrero 1997 a Guile et al., divulga la reducción
15 de la cantidad de hidrocarburos emitida durante el arranque del motor (arranque en frío) utilizando dos zonas en el sistema de escape utilizando el(los) mismo(s) o diferente(s) adsorbente(s) de zeolita en cada zona. La(s) zeolita(s) puede(n) ser zeolita(s) de poro pequeño que adsorbe(n) alquenos de bajo peso molecular (etileno y propileno) y zeolita(s) de poro grande que adsorbe(n) hidrocarburos de mayor peso molecular (por ejemplo, pentano). Los ejemplos descritos de zeolitas son ZSM-5, Beta, gmelinita, mazita, ofretita, ZSM-12, ZSM-18, Berilofosfato-H, boggsita, SAPO-40, SAPO-41, Y ultraestable, mordenita y combinaciones de las mismas.
20

Elangovan et al., Journal of Physical Chemistry B. 108, 13059 - 13061 (2004) divulga la zeolita denominada SSZ-33 (una zeolita que tiene la intersección de 10 y 12 poros de MR con un gran espacio vacío en las intersecciones) para ser usada como una trampa de hidrocarburos para reducir las emisiones del arranque en frío. El rendimiento de la SSZ-33 se compara con aquel de las zeolitas Beta, Y, mordenitas y ZSM-5. Se dice que SSZ-33 que tiene un
25 rendimiento superior sobre Beta, Y, mordenitas o ZSM-5.

La publicación de la solicitud de Patente de los Estados Unidos 2005/0166581, publicada el 4 de agosto de 2005 por Davis et al., divulga tamices moleculares utilizados como adsorbentes en trampas de hidrocarburos para un escape de motor. El método comprende poner en contacto el gas de escape con tamices moleculares que tienen la topología CON (por la IZA). El tamiz molecular CON puede ser utilizado por sí solo o puede ser utilizado con otro adsorbente. Los ejemplos divulgados de tamices moleculares CON son aquellos denominados como SSZ-33, SSZ-26 y CIT-1. También se divulga ITQ-4, pero se cree ITQ-4 tiene la topología IFR, no la topología CON. E Los ejemplos divulgados del otro adsorbente son tamices moleculares denominados SSZ-23, SSZ-31, SSZ-35, SSZ-41, SSZ-42, SSZ-43, SSZ-44, SSZ-45, SSZ-47, SSZ-48, SSZ-53, SSZ-55, SSZ-57, SSZ-58, SSZ-59, SSZ-60, SSZ-63, SSZ-64, SSZ-65 y mezclas de los mismos.
30

35 Resumen de la invención

Esta invención se refiere en general a un procedimiento para tratar una corriente de escape del motor y en particular, a un procedimiento para minimizar las emisiones durante la operación de arranque en frío de un motor. En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para tratar una corriente de gas de escape del motor de arranque en frío que contiene hidrocarburos y otros contaminantes que consiste en hacer fluir dicha
40 corriente de gas de escape del motor sobre una combinación de tamices moleculares que adsorben preferentemente los hidrocarburos en vez del agua para proporcionar una primera corriente de escape, y hacer fluir la primera corriente de gas de escape sobre un catalizador para convertir cualquiera de los hidrocarburos residuales y otros contaminantes contenidos en la primera corriente de gas de escape en productos inocuos y proporcionar una corriente de escape tratada y descargar la corriente de escape tratada a la atmósfera, comprendiendo la
45 combinación de tamices moleculares (1) un tamiz molecular cristalino de poros pequeños que tiene poros no mayores a anillos de 8 miembros ("8 MR") que es SSZ-13 y que tiene una relación molar de al menos 10 de (a) un óxido de un primer elemento tetravalente con respecto a (b) un óxido de un elemento trivalente, un elemento pentavalente, un segundo elemento tetravalente que es diferente de dicho primer elemento tetravalente o una mezcla de los mismos y (2) un tamiz molecular cristalino de poro medio-grande que tiene poros al menos tan grandes como anillos de 10 miembros ("10 MR") que es SSZ-33 y que tiene una relación molar de al menos 10 de
50 (a) un óxido de un primer elemento tetravalente con respecto a (b) un óxido de un elemento trivalente, un elemento pentavalente, un segundo elemento tetravalente que es diferente de dicho primer elemento de tetravalente o mezcla de los mismos. La presente invención también proporciona un proceso tal en donde los óxidos (1) (a) y (2) (a) son óxido de silicio, y los óxidos de (1) (b) y (2) (b) se seleccionan independientemente entre óxido de aluminio, óxido de galio, óxido de hierro, óxido de boro, óxido de titanio, óxido de indio, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de cobalto y mezclas de los mismos. En una forma de realización, el tamiz molecular (1), tamiz molecular (2) o ambos
55 contienen un metal seleccionado entre Cu, Ag, Au o una mezclas de los mismos.

La presente invención proporciona además un proceso tal en donde el motor es un motor de combustión interna, incluidos motores de automóviles, que pueden ser alimentados por un combustible hidrocarbonado.

La presente invención también proporciona un proceso tal en donde el tamiz molecular tiene depositado sobre él un metal seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio, rodio, rutenio, y mezclas de los mismos.

5 Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1 - 3 ilustran los datos que comparan las propiedades de adsorción de zeolitas con las propiedades de adsorción de mezclas de zeolitas de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

10 Como se indicó, esta invención se refiere en general a un proceso para el tratamiento de una corriente de escape de un motor y en particular con un procedimiento para minimizar las emisiones durante la operación de arranque en frío de un motor. El motor consta de cualquier motor de combustión interna o externa que genere una corriente de gas de escape que contiene componentes o contaminantes nocivos incluyendo hidrocarburos no quemados o degradados térmicamente o compuestos orgánicos similares. Otros componentes nocivos usualmente presentes en el gas de escape incluyen óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono. El motor puede ser alimentado por un combustible hidrocarbonado. Como se utiliza en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, el término "combustible hidrocarbonado" incluye hidrocarburos, alcoholes y mezclas de los mismos. Ejemplos de hidrocarburos que pueden ser utilizados para alimentar el motor son las mezclas de hidrocarburos que componen la gasolina o combustible diesel. Los alcoholes que pueden ser utilizados para alimentar motores incluyen etanol y metanol. Las mezclas de alcohol y las mezclas de alcoholes e hidrocarburos también pueden ser utilizados. El motor puede ser un motor de jet, una turbina de gas, un motor de combustión interno, tal como un motor de automóvil, de camión o de bus, un motor diesel o similar. El procedimiento es particularmente adecuado para un hidrocarburo, un alcohol, o una mezcla de hidrocarburo-alcohol, un motor de combustión interno montado en un automóvil. Por conveniencia, la descripción utilizará un hidrocarburo como el combustible para ejemplificar la invención. El uso de un hidrocarburo en la siguiente descripción no debe interpretarse como limitante para la invención para motores alimentados por hidrocarburo.

30 Cuando se arranca el motor, este produce una concentración relativamente alta de hidrocarburos en la corriente de gas de escape del motor así como otros contaminantes. Los contaminantes serán utilizados en este documento para referirse colectivamente a cualquiera de los componentes no quemados de combustible y subproductos de la combustión encontrados en la corriente de escape. Por ejemplo, cuando el combustible es un combustible de hidrocarburo, se encontrarán hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y otros subproductos de la combustión en la corriente del gas de escape del motor. La temperatura de esta corriente de escape del motor es relativamente fría, generalmente por debajo de 500° C, y típicamente en el rango de 200° a 400° C. Esta corriente de escape del motor tiene las características anteriores durante el período inicial de operación del motor, típicamente durante los primeros 30 a 120 segundos después del arranque de un motor frío. La corriente de escape del motor contendrá típicamente, en volumen, aproximadamente 500 a 1000 ppm de hidrocarburos.

40 La corriente de gas de escape del motor que se va a ser tratada fluye sobre una combinación de tamices moleculares en una primera corriente de escape. La combinación de tamices moleculares se describe más abajo. La primera corriente de escape que se descarga de la combinación de tamices moleculares fluye ahora sobre un catalizador para convertir los contaminantes contenidos en la primera corriente de escape en componentes inoos y proporcionar una corriente de escape tratada que se descarga a la atmósfera. Se entiende que antes de descargarla a la atmósfera, la corriente de escape tratada puede fluir a través de un silenciador o cualquier otro aparato de reducción del sonido bien conocidos en la técnica.

45 El catalizador que se utiliza para convertir los contaminantes en componentes inoos es usualmente denominado en la técnica como un catalizador de control de tres componentes, ya que puede oxidar simultáneamente cualquiera de los hidrocarburos residuales presentes en la primera corriente de escape hasta dióxido de carbono y agua, oxidar cualquier monóxido de carbono residual hasta dióxido de carbono y reducir cualquier óxido nítrico residual hasta nitrógeno y oxígeno. En algunos casos puede no requerirse de un catalizador para convertir el óxido nítrico en nitrógeno y oxígeno, por ejemplo, cuando se utiliza un alcohol como combustible. En este caso, el catalizador se llama un catalizador de oxidación. Debido a la temperatura relativamente baja de la corriente de escape del motor y a la primera corriente de escape, este catalizador no funciona con una eficiencia muy alta, necesitando por lo tanto del adsorbente de tamiz molecular.

55 Cuando el adsorbente de tamiz molecular alcanza una temperatura suficiente, típicamente aproximadamente 150 - 200° C, los contaminantes que son adsorbidos en el(los) tamiz(es) molecular(es) comienzan a desorberse y son transportados por la primera corriente de escape sobre el catalizador. En este momento, el catalizador ha alcanzado su temperatura de operación y es por lo tanto capaz de convertir completamente los contaminantes en componentes

inocuos.

5 La capacidad de adsorción de un tamiz molecular depende del tamaño de la molécula de hidrocarburo (por lo tanto, su peso molecular y forma). Por ejemplo, cuando se usa un tamiz molecular que tiene un diámetro de poro más pequeño (tal como un poro de ocho MR), puede que no se adsorban los hidrocarburos que tienen pesos moleculares mayores (tales como parafinas, olefinas o compuestos aromáticos que tienen al menos seis átomos de carbono). Por el contrario, cuando se utiliza un tamiz molecular que tiene un diámetro de abertura de poro medio-grande (tal como un poro de doce y/o diez MR), se desorben los hidrocarburos que tienen pesos moleculares menores (tales como metano, propano o propileno) a una temperatura menor que la deseada, de modo que es difícil mantener tal hidrocarburo en los poros del tamiz molecular de poro medio-grande hasta que el metal noble alcance una temperatura suficientemente alta para ser activado.

15 El adsorbente de tamiz molecular utilizado en la presente invención comprende una combinación o mezcla de tamices moleculares que contiene (1) un tamiz molecular que tiene poros mayores a anillos de 8 miembros ("8 MR") que es SSZ-13 y que tiene una relación de moles de al menos 10 de (a) un óxido de un primer elemento tetravalente con respecto a (b) un óxido de un elemento trivalente, un elemento pentavalente, un segundo elemento tetravalente que es diferente de dicho primer elemento tetravalente o mezcla de los mismos y (2) un tamiz molecular cristalino de poro medio-grande que tiene poros al menos tan grandes como anillos de 10 miembros ("10 MR") que es SSZ-33, y que tiene una relación de moles de al menos 10 de (a) un óxido de un primer elemento tetravalente con respecto a (b) un óxido de un elemento trivalente, un elemento pentavalente, un segundo elemento tetravalente que es diferente de dicho primer elemento tetravalente o mezcla de los mismos.

20 El tamiz molecular de poro pequeño usando en esta invención tiene canales que se interceptan (bidimensionales o tridimensionales). El código de la estructura de tres letras, el número de miembros en el(los) anillo(s) de poros y la configuración de canal son de la base de datos de La Asociación Internacional de Zeolitas:

Tamiz molecular denominado SSZ-13 (CHA) divulgado en la patente de los Estados Unidos No. 4.544.538, concedida el 1 de octubre de 1985 a Zones.

25 El tamiz molecular de poro pequeño para uso en la presente invención tiene grandes volúmenes de microporo y relaciones elevadas de óxido(s) (1) por ejemplo, sílice, con respecto al(los) óxido(s) (2), por ejemplo, alúmina (denominados aquí como tamices moleculares de "elevado contenido de sílice"). Estas dos características distinguen a los tamices moleculares de poro pequeños de los tamices moleculares utilizados en el estado del arte en donde los tamices moleculares de poro pequeño contenía grandes contenidos de aluminio. Esta última característica los hace mucho más sensibles al colapso (sensibilidad a vapor bajo condiciones de operación) que el tamiz molecular de poro pequeño con alto contenido de sílice utilizado en esta invención.

35 El tamiz molecular de poro medio-grande útil en esta invención tiene canales que se intersectan (bidimensionales o tridimensionales). El tamiz molecular de poro medio-grande debe tener un alto volumen de interno de poro interno (por ejemplo, una capacidad de adsorción de nitrógeno de aproximadamente 0,18 cc/g o superior). El código de la estructura de tres letras, el número de miembros en el(los) anillo(s) de poros y la configuración de canal son de la base de datos de La Asociación Internacional de Zeolitas:

Tamiz molecular denominado SSZ-33 (CON) divulgado en la patente de los Estados Unidos No. 4.963.337, concedida el 16 de octubre de 1990 a Zones.

40 Los tamices moleculares pueden comprender una estructura de heteroátomos tales como Al, B, Ga, Fe, Zn, Mg, Co y mezclas de los mismos, además de Si. Los tamices moleculares pueden contener también un catión metálico seleccionado de las tierras raras. Los metales del Grupo 2, los metales de los Grupos 8 - 10 y mezclas de los mismos, por ejemplo, el catión metálico se puede seleccionar entre Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Pt, Pd, Ni, Co, Ti, Al, Sn, Fe, Co y mezclas de los mismos. Los tamices moleculares pueden contener también un metal seleccionado entre Cu, Ag, Au y mezclas de los mismos. Los tamices moleculares pueden incluir también otros átomos de reemplazo parcial para Si tales como Ge. Las técnicas para reemplazar Si con Ge son conocidos en la técnica (véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos Nos. 4.910.006 y 4.963.337).

50 Los tamices moleculares deben ser térmicamente estable aproximadamente a 700° C, tal como en presencia de vapor. El vapor puede remover algunos metales, tales como el aluminio del marco de algunas zeolitas, provocando que su estructura se colapse. Por lo tanto, es importante que los tamices moleculares utilizados en la presente invención sean estables al vapor. Si el tamiz molecular que se utiliza no contiene un metal, tal como zinc, en el marco que hace inestable al tamiz molecular en un ambiente de vapor, ese metal puede ser reemplazado por un elemento que haga estable al tamiz molecular al vapor.

Si el combustible hidrocarbonado experimenta una combustión incompleta en el motor, el gas de escape puede contener dióxido de carbono y agua. La presencia de agua en el gas de escape puede volver inestable algunas

capturas moleculares. Una forma de la estabilización tales tamices moleculares es el incremento de la cantidad de óxido de silicio en el tamiz molecular. En general, entre mayor es el contenido de óxido de silicio, más hidrófobo será el tamiz molecular, y más estable será en presencia de vapor de agua. Por lo tanto, puede ser deseable reemplazar parcial o completamente algunos metales (tales como cinc) en el marco del tamiz molecular con silicio para incrementar la hidrofobicidad. En algunos casos, pueden ser deseables tamices moleculares que sean completamente óxido de silicio.

El tamiz molecular de poro pequeño y el tamiz molecular de poro medio-grande de esta invención se utilizan en combinación para tratar una corriente de gas de escape del motor de arranque en frío. Como se utiliza aquí, el término "combinación" significa que la corriente de gas de escape del motor de arranque en frío se pone en contacto tanto con el tamiz molecular de poro pequeño de esta invención y como con el tamiz molecular de poro medio-grande de esta invención antes de la corriente de escape entre al convertidor catalítico. Esto se puede lograr en una gran cantidad de formas. Por ejemplo, la "combinación" puede incluir una mezcla de los tamices moleculares de poro pequeño y de poro medio-grandes, por ejemplo, en un solo lecho. Los tamices moleculares de poro pequeño y grande también se pueden utilizar en lechos separados, o en un solo lecho que comprende capas de tamices moleculares de poro pequeño y de poro medio-grande. Los tamices moleculares de poro pequeño y medio-grande también se pueden utilizar en un solo lecho en el cual la concentración de uno, por ejemplo, el tamiz molecular de poro pequeño, es alta y la concentración del tamiz molecular de poro medio-grande es baja (posiblemente tan baja como cero) en el lado corriente arriba del lecho. La concentración de los tamices moleculares de poro pequeño y medio-grande se revierten entonces gradualmente en la dirección corriente abajo de tal manera que la concentración, por ejemplo del tamiz molecular de poro pequeño es baja (posiblemente tan baja como cero) y la concentración, por ejemplo, del tamiz molecular de poro medio-grande es alta en el extremo de la corriente abajo del lecho. Sin embargo, los tamices moleculares de poro pequeño y medio están convenientemente dispuestos en lechos discretos separados. Cuando se utilizan de tal forma, es posible que, en el evento de que uno de los lechos falle, únicamente se requiere reemplazar el lecho que falló, dejando al otro lecho intacto.

El orden en el cual el gas de escape de arranque en frío hace contacto con el tamiz molecular de poro pequeño y el tamiz molecular de poro medio-grande puede no ser crítico. Sin embargo, puede existir una ventaja en poner en contacto el gas de escape de arranque en frío con el tamiz molecular de poro pequeño antes de ponerlo en contacto con el tamiz molecular de poro medio-grande. En esta configuración, los hidrocarburos más pequeños (por ejemplo, metano, propano y/o propileno) pueden ser adsorbidos por los tamices moleculares de poro pequeño, mientras que los hidrocarburos mayores evitan al tamiz molecular de poro pequeño (ya que son demasiado grandes para caber en los poros pequeños) dejando al tamiz molecular de poro medio-grande libre para absorber los hidrocarburos más grandes. La configuración opuesta (es decir, un tamiz molecular de poro medio-grande posicionado corriente arriba del tamiz molecular de poro pequeño) puede ser utilizada también. Sin embargo, en este caso, existe el riesgo de que los hidrocarburos más pequeños llenen los poros del(de los) tamiz(es) molecular(es) de poro medio-grande y bloqueen la entrada de los hidrocarburos más grandes. En ese caso, los hidrocarburos más grandes pueden evitar al tamiz molecular de poro medio-grande de poro lleno así como el tamiz molecular de poro pequeño corriente abajo (que son incapaces de adsorber los hidrocarburos más grandes) y proceder al convertidor catalítico antes de que la temperatura del convertidor catalítico se haya elevado a una temperatura suficiente para convertir los hidrocarburos más grandes.

La configuración particular de la combinación puede tomar muchas formas. Por ejemplo, el lecho adsorbente se puede emplear convenientemente en forma de partículas o el adsorbente se puede depositar sobre un soporte monolítico sólido. Cuando se desea la forma de partículas, se puede utilizar el adsorbente en forma de polvos, píldoras, pellas, gránulos, anillos, esferas, etc. En el empleo de una forma monolítica, por lo general es más conveniente emplear el adsorbente como una película o revestimiento fino depositado sobre un material de soporte inerte que proporciona el soporte estructural para el adsorbente. El material de soporte inerte puede ser cualquier material refractario tal como materiales cerámicos o metálicos. Es deseable que el material de soporte no sea reactivo con el adsorbente y no sea degradado por el gas al que está expuesto. Ejemplos de materiales cerámicos adecuados incluyen silimanita, petalita, cordierita, mullita, zircón, mullita de zircón, espondumeno, titanato de alúmina, etc. Ejemplos de materiales metálicos que sirven como material de soporte inerte incluyen metales y aleaciones como se divulga en la Patente de los Estados Unidos No. 3.920.583 que son resistentes a la oxidación y son más bien capaces de soportar altas temperaturas.

El material de soporte puede ser utilizado en cualquier configuración unitaria rígida que proporcione una pluralidad de poros o canales que se extienden en la dirección del flujo de gas. Convenientemente, la configuración puede ser una configuración de panal de abejas. La estructura de panal de abejas puede ser usada ya sea convenientemente en forma unitaria o como una arreglo de múltiples módulos. La estructura de panal de abejas está usualmente orientada de tal manera que el flujo de gas está generalmente en la misma dirección que las celdas o canales de la estructura de panal de abejas. Para una discusión más detallada de las estructuras monolíticas, referirse a las patentes de los Estados Unidos Nos. 3.785.998 y 3.767.453, que se incorporan aquí por referencia.

La combinación de tamiz molecular puede ser depositada sobre el soporte por cualquier forma conveniente bien conocida en la técnica. Un método conveniente implica la preparación de una suspensión utilizando los tamices

moleculares que forman la combinación (ya sea juntos en una sola suspensión o en forma separada en suspensiones diferentes) y recubriendo el soporte monolítico de panal de abejas con la(s) suspensión(es). La(s) suspensión(es) pueden ser preparadas por medios conocidos en la técnica, tales como la combinación de la cantidad apropiada del(de los) tamiz(es) molecular(es) y un aglutinante con agua. Esta(s) mezcla(s) resultante(s) el

5 luego mezclada utilizando medios tales como sonicación, molienda, etc. Esta(s) suspensión(es) se usa(n) para recubrir un panal de abejas monolítico sumergiendo el panal de abejas en la(s) suspensión(es), removiendo el exceso de suspensión(es) por medio de drenaje o soplado de los canales, y calentando hasta aproximadamente 100° C. Si la carga deseada de la combinación de tamiz molecular no se alcanza, se puede repetir el proceso anterior cuantas veces sea necesario para alcanzar la carga deseada.

10 En vez de depositar la combinación de tamiz molecular sobre una estructura de panal de abejas monolítico, se puede tomar la combinación de tamiz molecular y darle forma de una estructura de panal de abejas monolítica por medios conocidos en la técnica.

El adsorbente puede contener opcionalmente uno o más metales catalíticos dispersos sobre el mismo. Los metales que pueden ser dispersados sobre el adsorbente son los metales nobles que consisten de platino, paladio, rodio, rutenio, y mezclas de los mismos. El metal noble deseado puede ser depositado sobre el adsorbente, que actúa como soporte, en cualquier forma adecuada conocida en la técnica. Un ejemplo de un método de dispersión del metal noble sobre el soporte adsorbente consiste la impregnación del soporte adsorbente con una solución acuosa de un compuesto que puede ser descompuesto del metal o metales nobles deseados secando el adsorbente que tiene al compuesto de metal noble disperso sobre él y luego calcinar al aire a una temperatura de aproximadamente 400° hasta aproximadamente 500° C durante un tiempo de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 horas. Por compuesto que puede ser descompuesto se entiende un compuesto que por calentamiento al aire produce el metal u óxido de metálico. Ejemplos de los compuestos que pueden ser descompuestos que pueden ser utilizados se exponen en la Patente de los Estados Unidos No. 4.791.091 que se incorpora por referencia. Los compuestos preferidos que pueden ser descompuestos son ácido cloroplátnico, tricloruro de rodio, ácido cloropaládico, ácido hexacloroiridato (IV) y hexaclororutenato. Es preferible que el metal noble esté presente en una cantidad que varía aproximadamente de 0,01 hasta aproximadamente 4 por ciento en peso del soporte adsorbente. Específicamente, en el caso del platino y el paladio el rango es de 0,1 hasta 4 por ciento en peso, mientras que en el caso del rodio y el rutenio, el rango es desde aproximadamente 0,01 hasta 2 por ciento en peso.

15
20
25

Estos metales catalíticos son capaces de oxidar los hidrocarburos y el monóxido de carbono y reducir los componentes de óxido nítrico hasta productos inocuos. En consecuencia, el lecho adsorbente puede actuar tanto como un adsorbente y como un catalizador.

30

El catalizador en el convertidor catalítico se puede seleccionar a partir de cualquier catalizador de oxidación o de control de los tres componentes bien conocido en el arte. Ejemplos de catalizadores son aquellos descritos en las patentes de los Estados Unidos Nos. 4.528.279, 4.791.091, 4.760.044, 4.868.148 y 4.868.149, que se incorporan por referencia. Los catalizadores preferidos bien conocidos en la técnica son aquellos que contienen platino y rodio y opcionalmente paladio, mientras que los catalizadores de oxidación usualmente no contienen rodio. Los catalizadores de oxidación usualmente contienen metal platino y/o paladio. Estos catalizadores también pueden contener promotores y estabilizadores, tales como bario, cerio, lantano, níquel, y hierro. Los promotores y estabilizadores de metales nobles usualmente se depositan sobre un soporte tal como alúmina, sílice, óxido de titanio, óxido de circonio, silicatos de aluminio, y se prefieren las mezclas de los mismos con alúmina. El catalizador puede ser convenientemente empleado en forma de partículas o el compuesto catalítico puede ser depositado sobre un soporte monolítico sólido, preferiblemente con un soporte monolítico. La forma en partículas y la forma monolítica del catalizador se preparan como se describió para el adsorbente anteriormente.

35
40

Ejemplo 1

45 Las características de adsorción de las zeolitas fueron analizadas por su efectividad para adsorber materiales hidrocarbonados normalmente encontrados en corrientes de escape de los automóviles. La muestra de SSZ-13 usada en estos análisis tenía una relación de sílice / alúmina de 15,6. La muestra de SSZ-33 usada en estos análisis tenía una relación de sílice / alúmina de 14,6.

Se cargaron aproximadamente 70 miligramos de una muestra de zeolita SSZ-13 en polvo a su vez en un analizador gravimétrico de sorción GHP-FS de VTI Scientific Instruments BPH-FS. La preparación de la muestra consistió en el secado de la muestra a 350° C durante 300 minutos (o hasta que el peso de la muestra cambiara menos de 0,005% en un período de tiempo de diez minutos). Se permitió luego que la muestra se equilibrara con gas metano a 30° C y una presión de 500 torr durante 30 minutos, o hasta que el peso de la muestra cambiara menos de 0,005% durante un intervalo de tiempo de quince minutos. Se incrementó luego la presión en intervalos de 500 torr hasta un máximo de 5.000 torr, permitiendo que la muestra se equilibrara con el gas metano después de cada incremento de presión. A cada presión, se determinó la cantidad adsorbida de metano por medio del cambio de peso de la muestra.

50
55

Se repitió el método utilizando una muestra de zeolita en polvo SSZ-33.

Se repitió el método utilizando una mezcla física de zeolita en polvo SSZ-13 y zeolita en polvo SSZ-33.

La captación de metano por parte de las siguientes zeolitas y las mezclas físicas uniformes de zeolitas, reportadas en mmol/gramo, se grafica en la figura 1.

<u>ID de la muestra</u>	<u>Zeolita</u>
SSZ13	100% de SSZ-13
0.8SSZ13	Relación en peso 4:1 de SSZ-13: SSZ-33
0.75SSZ13	Relación en peso 3:1 de SSZ-13: SSZ-33
0.5SSZ13	Relación en peso 1:1 de SSZ-13: SSZ-33
SSZ33	100% de SSZ-33

5

Los datos ilustrados en la Figura 1 muestra que la captación de metano por parte de SSZ-13 a 30° C fue mayor con base en el peso que aquella de SSZ-33. La mezcla en proporción 1:1 de SSZ-13: SSZ-33 (denominada como 0.5SSZ13 en la Figura 1) fue intermedia entre la captación de metano de las dos zeolitas solas. Sin embargo, las mezclas en proporción 4:1 y 3:1 de SSZ-13: SSZ-33 (denominadas como 0.8SSZ13 y 0.75SSZ13, respectivamente, en la Figura 1) se demuestra que tienen una captación de metano, que era igual a, o superior que aquella de SSZ-13 y SSZ-33 solas.

10

Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1 utilizando etano como adsorbente. La captación de etano por parte de las siguientes muestras de zeolita, reportadas en mmol/gramo, se grafica en la Figura 2.

<u>ID de la muestra</u>	<u>Zeolita</u>
SSZ13	100% de SSZ-13
0.5SSZ13	Relación en peso 1:1 de SSZ-13:SSZ-33
SSZ33	100% de SSZ-33

15

Los datos ilustrados en la Figura 2 muestra que la mezcla en proporción 1: 1 de SSZ13: SSZ33 (denominada como 0.5SSZ13) tenía una captación de etano a 30° C, que fue intermedia entre aquella de SSZ-13 y SSZ-33 solas.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1 utilizando etileno como adsorbente. La captación de etileno por parte de las siguientes muestras de zeolita, reportadas en mmol/gramo, se grafica en la Figura 3.

20

<u>ID de la muestra</u>	<u>Zeolita</u>
SSZ13	100% de SSZ-13
0.75SSZ13	Relación en peso 3:1 de SSZ-13: SSZ-33

(continuación)

<u>ID de la muestra</u>	<u>Zeolita</u>
0.5SSZ13	Relación en peso 1:1 de SSZ-13: SSZ-33
SSZ33	100% de SSZ-33

- 5 Los datos ilustrados en la Figura 3 muestran que las mezclas en proporción 3:1 y 1:1 de SSZ-13 y SSZ-33 tenían una captación de etileno mucho mayor a 30° C que aquella de SSZ-13 y SSZ-33 solas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para tratar una corriente de gas de escape de un motor de arranque en frío que contiene hidrocarburos y otros contaminantes que consiste en hacer fluir dicha corriente de gas de escape del motor sobre una combinación de tamices moleculares que adsorben preferentemente los hidrocarburos en vez del agua para proporcionar una primera corriente de escape, y hacer fluir la primera corriente de gas de escape sobre un catalizador para convertir cualquiera de los hidrocarburos residuales y otros contaminantes contenidos en la primera corriente de gas de escape en productos inocuos y proporcionar una corriente de escape tratada y descargar la corriente de escape tratada a la atmósfera, comprendiendo la combinación de tamices moleculares (1) un tamiz molecular cristalino de poros pequeños que tiene poros no mayores a anillos de 8 miembros que es SSZ-13 y que tiene una relación molar de al menos 10 de (a) un óxido de un primer elemento tetravalente con respecto a (b) un óxido de un elemento trivalente, un elemento pentavalente, un segundo elemento tetravalente que es diferente de dicho primer elemento tetravalente o una mezcla de los mismos y (2) un tamiz molecular cristalino de poro medio-grande que tiene poros al menos tan grandes como anillos de 10 miembros que es SSZ-33 y que tiene una relación molar de al menos 10 de (a) un óxido de un primer elemento tetravalente con respecto a (b) un óxido de un elemento trivalente, un elemento pentavalente, un segundo elemento tetravalente que es diferente de dicho primer elemento de tetravalente o mezcla de los mismos.
2. El proceso de la reivindicación 1 en donde los óxidos (1)(a) y (2)(a) son óxido de silicio, y los óxidos (1)(b) y (2)(b) se seleccionan independientemente de óxido de aluminio, óxido de galio, óxido de hierro, óxido de boro, óxido de titanio, óxido de indio, óxido de cinc, óxido de magnesio, óxido de cobalto y mezclas de los mismos.
3. El proceso de la reivindicación 2 en donde los óxidos (1)(b) y (2)(b) son óxido de aluminio.
4. El proceso de la reivindicación 2 en donde el tamiz molecular (1), el tamiz molecular (2) o ambos contienen un metal seleccionado de Cu, Ag, Au o mezclas de los mismos.
5. El proceso de la reivindicación 2 en donde el motor es un motor de combustión interna, por ejemplo en donde el motor de combustión interna es un motor de automóvil.
6. El proceso de la reivindicación 1 o 2 en donde el motor es alimentado por un combustible hidrocarbonado.
7. El proceso de la reivindicación 1 o 2 en donde el tamiz molecular tiene depositado sobre él un metal seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio, rodio, rutenio, y mezclas de los mismos.
8. El proceso de la reivindicación 7 en donde el metal se selecciona entre platino, paladio o una mezcla de platino y paladio.
9. Un proceso para remover metano de una corriente hidrocarbonada gaseosa que comprende pasar una corriente hidrocarbonada que contiene metano sobre un adsorbente que comprende un tamiz molecular cristalino de poro pequeño y un tamiz molecular cristalino de poro medio-grande a una temperatura en el rango de 10° C a 75° C y la recuperación de una corriente de producto con contenido reducido de metano, en donde la relación en peso de los tamices moleculares en el adsorbente está en el rango en peso de 5:1 a 2:1 de tamiz molecular cristalino de poro pequeño/poro medio-grande;
- en donde el tamiz molecular cristalino de poro pequeño es SSZ-13 y que tiene una relación en moles de al menos 10 de (a) un óxido de un primer elemento tetravalente con respecto a (b) un óxido de un elemento trivalente, un elemento pentavalente, un segundo elemento tetravalente que es diferente de dicho primer elemento tetravalente o mezcla de los mismos; y
- en donde el tamiz molecular cristalino de poro medio-grande es SSZ-33 y que tiene una relación en moles de al menos 10 de (a) un óxido de un primer elemento tetravalente con respecto a (b) un óxido de un elemento trivalente, un elemento pentavalente, un segundo elemento tetravalente que es diferente de dicho primer elemento tetravalente o mezcla de los mismos.
10. Un proceso para remover etileno de una corriente hidrocarbonada gaseosa que comprende pasar una corriente hidrocarbonada que contiene etileno sobre un adsorbente que comprende un tamiz molecular cristalino de poro pequeño y un tamiz molecular cristalino de poro medio-grande a una temperatura en el rango de 10° C a 75° C y la recuperación de una corriente de producto con contenido reducido de etileno, en donde la relación en peso de los tamices moleculares en el adsorbente está en el rango en peso de 5:1 a 1:2 de tamiz molecular cristalino de poro pequeño/poro medio-grande;

en donde el tamiz molecular cristalino de poro pequeño es SSZ-13 y que tiene una relación en moles de al menos 10 de (a) un óxido de un primer elemento tetravalente con respecto a (b) un óxido de un elemento trivalente, un elemento pentavalente, un segundo elemento tetravalente que es diferente de dicho primer elemento tetravalente o mezcla de los mismos; y

5 en donde el tamiz molecular cristalino de poro medio-grande es SSZ-33 y que tiene una relación en moles de al menos 10 de (a) un óxido de un primer elemento tetravalente con respecto a (b) un óxido de un elemento trivalente, un elemento pentavalente, un segundo elemento tetravalente que es diferente de dicho primer elemento tetravalente o mezcla de los mismos.

10 11. El proceso de la reivindicación 10 en donde la relación en peso de los tamices moleculares en el adsorbente está en el rango en peso de 5:1 a 2:1 de tamiz molecular cristalino de poro pequeño/por medio-grande.

Fig. 1

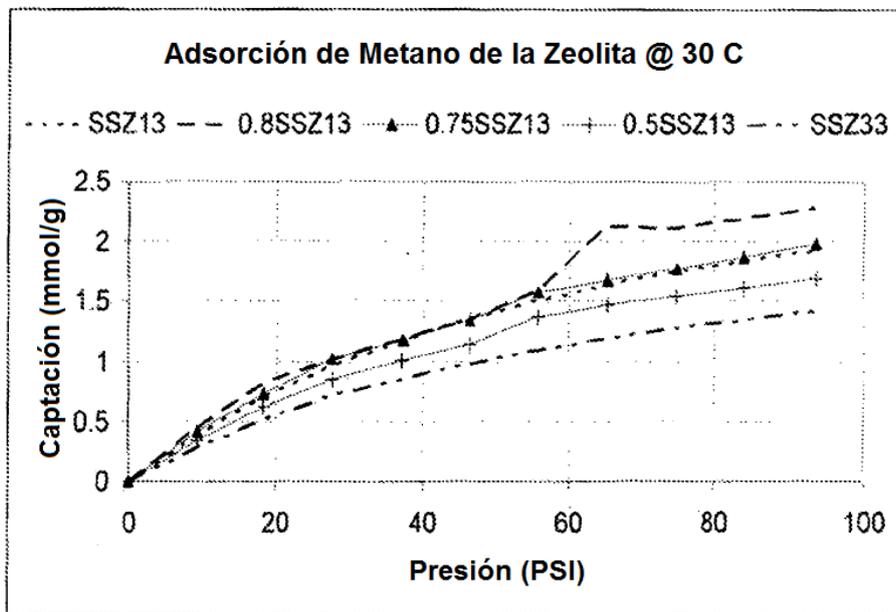


Fig. 2

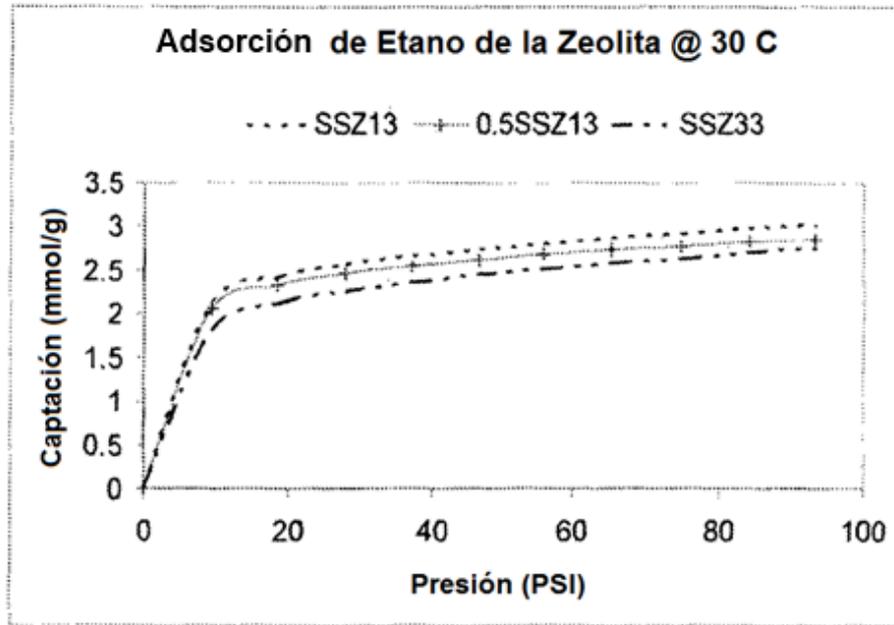


Fig. 3

