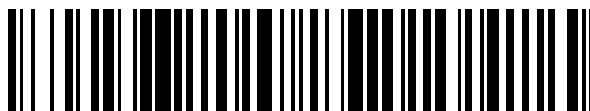


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 069**

51 Int. Cl.:

B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/068 (2006.01)
B01J 29/072 (2006.01)
B01J 29/076 (2006.01)
C01B 39/04 (2006.01)
C01B 39/46 (2006.01)
C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2012 PCT/US2012/031358**
87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2013 WO13022493**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2012 E 12822066 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2739375**

54 Título: **Reducción de óxidos de nitrógeno en una corriente de gas usando tamiz molecular SSZ-28**

30 Prioridad:

05.08.2011 US 201113204023

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

28.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZONES, STACEY I. y
SAXTON, ROBERT J.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 588 069 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

Reducción de óxidos de nitrógeno en una corriente de gas usando tamiz molecular SSZ-28

Campo técnico

5 La invención se relaciona generalmente con tamiz molecular SSZ-28 y su uso en la reducción de óxidos de nitrógeno en una corriente de gas.

Antecedentes

10 Debido a las características únicas de tamizaje, así como sus propiedades catalíticas, son especialmente útiles tamices moleculares cristalinos y zeolitas en aplicaciones tales como conversión de hidrocarburos, secado por gas y separación. Aunque muchos tamices moleculares cristalinos diferentes han sido divulgados, existe la continua necesidad de nuevos tamices moleculares para secar por separación de gases, hidrocarburos y conversiones químicas, y otras aplicaciones.

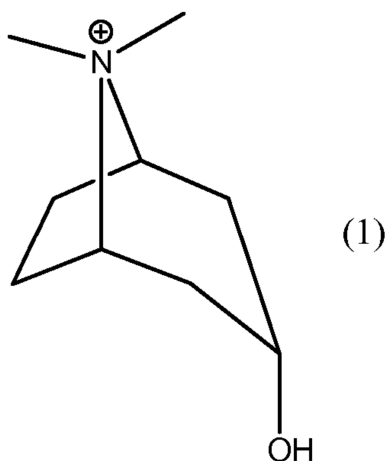
Resumen

15 De acuerdo con esta invención, se provee un proceso para la reducción de óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente de gas en la que el proceso comprende contactar la corriente de gas con un tamiz molecular cristalino que tienen una proporción molar de un óxido seccionado de óxido de silicón, óxido de germanio y mezclas de los mismos a un óxido seleccionado de óxido de aluminio, óxido de galio, óxido de hierro, óxido de boro y mezclas de los mismos mayor de 20:1 a 45: 1, y que tiene, después de la calcinación, las líneas de difracción de rayos X mostradas en la Tabla 2. El tamiz molecular puede contener un metal o iones metálicos (por ejemplo, cobalto, cobre, platino, hierro, cromo, manganeso, níquel, zinc, lantano, paladio, rodio o mezclas de los mismos) capaz de catalizar la reducción de óxidos de nitrógeno, y el proceso puede ser dirigido en la presencia de excesos estequiométricos de oxígeno. En una realización, la corriente de gas es la corriente de escape de un motor de combustión interna.

Descripción detallada

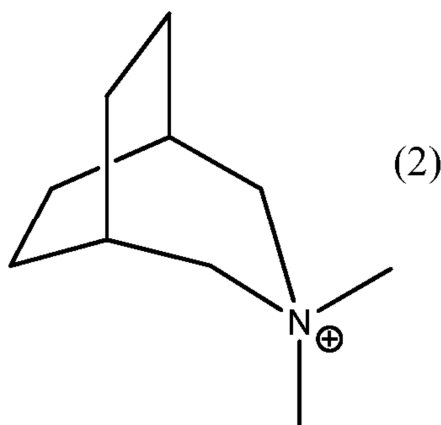
25 La presente invención comprende un tamiz molecular designado aquí "tamiz molecular SSZ-28" o simplemente "SSZ-28." el tamiz molecular SSZ-28 y métodos para su preparación son divulgados en los documentos U.S. No. 5,200,377 y 5,785,947.

En la preparación de SSZ-28, un catión de N,N-dimetiltropinio o an N,N-dimetil-3-azonio biciclo[3.2.2]nonano puede ser usado un agente director de estructura ("SDA"), también conocido como plantilla de cristalización. Los SDA útiles para hacer SSZ-28 son presentados por las siguientes estructuras (1) y (2):



30

Catión N,N-dimetiltropinio



Catión de N,N-dimetil-3-azonio biciclo[3.2.2]nonano

El catión de SDA es asociado con un anión que puede ser cualquier anión que no es perjudicial para la formación del SSZ-28. Los aniones representativos incluyen halógeno (por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro), hidróxido, acetato, sulfato, tetrafluorborato, carboxilato y similares. Se puede usar el SDA para proporcionar iones de hidróxido. Así, puede ser benéfico para un intercambio de iones, por ejemplo, un haluro a ion de hidróxido.

En general, SSZ-28 es preparado por medio de contacto, en la presencia de ion de hidróxido, (1) un óxido seleccionado de óxido de silicio, óxido de germanio y mezclas de los mismos, (2) un óxido seleccionado de óxido de aluminio, óxido de galio, óxido de hierro, óxido de boro y mezclas de los mismos, (3) una estructura que dirige el agente seleccionado de cationes de N,N-dimetiltropinio y N,N-dimetil-3-azonio biciclo[3.2.2]nonano.

El SSZ-28 es preparado de una mezcla de reacción que comprende, en términos de proporción de moles, lo siguiente:

	Típico	A manera de ejemplo
YO_2/X_2O_3	20 a < 50	30 a 45
OH^+/YO_2	0.10 a 0.45	0.20 a 0.40
Q/YO_2	0.05 a 0.50	0.10 a 0.20
M^+/YO_2	0.05 a 0.30	0.15 a 0.30
H_2O/YO_2	20 a 300	25 a 60
Z/YO_2	0 a 1.0	0.20 a 0.40

en la que Y es seleccionado de silicio, germanio y mezclas de los mismos; X es seleccionado de aluminio, galio, hierro, boro y mezclas de los mismos; Q es un agente que dirige la estructura seleccionada de cationes de N,N-dimetiltropinio y N,N-dimetil-3-azonium biciclo[3.2.2]nonano; M es un catión de metal alcalino; y Z es un componente de amina que comprende al menos una amina escogida de aminas que tienen 1 a 8 átomos de carbono, y óxido amonio y mezclas de los mismos.

Las fuentes típicas de óxido de aluminio incluyen aluminatos, alúmina, y compuestos de aluminio tales como $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(OH)_3$, arcillas de caolín, y otras zeolitas. Un ejemplo de la fuente de óxido de aluminio es zeolita LZ-210 (un tipo de zeolita Y).

Las fuentes típicas de óxido de silicio incluyen silicatos, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, sílice ahumada, ortosilicato de tetraalquilo e hidróxidos de sílice. El galio, hierro, boro y germanio pueden ser añadidos en formas que corresponden a sus contrapartes de aluminio y silicio. Las sales, particularmente haluros de metales alcalinos tales como cloruro de sodio, pueden ser añadidos a, o formados en la mezcla de la reacción.

La mezcla de la reacción puede comprender opcionalmente un componente de amina (Z) que comprende al menos una amina escogida de aminas que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, hidróxido de amonio y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de estas aminas incluyen isopropilamina, isobutilamina, n-butilamina, piperidina, 4-metilpiperidina, ciclohexilamina, tercoctilamina, ciclopentilamina y mezclas de los mismos. El uso de estas aminas

- 5 puede permitir una reducción en la cantidad de la gente que dirige la estructura usada que resulta en un ahorro significativo de costos. Por uso del componente de amina, la cantidad del agente que dirige la estructura puede ser reducida a un nivel debajo del cual es requerido para rellenar el volumen de microporos del tamiz molecular, es decir, una cantidad menor de la requerida para cristalizar el tamiz molecular en la ausencia del componente de amina. Adicionalmente, el uso del componente de amina puede promover el crecimiento de cristal es más rápido cuando se usan en combinación con cristales semilla. Los métodos para preparar SSZ-28 que usan un componente de amina son divulgados en el documento U.S. No. 5,785,947.
- 10 En la práctica, SSZ-28 es preparado por un proceso que comprende: (a) preparar una solución acuosa que comprende (1) un óxido seleccionado de óxido de silicio, óxido de germanio y mezclas de los mismos, (2) un óxido seleccionado de óxido aluminio, óxido de galio, óxido de hierro, óxido de boro y mezclas de los mismos, (3) un agente que dirige la estructura seleccionado de cationes de N,N-dimetil-tropinio y N,N-dimetil-3-azonio biciclo[3.2.2]nonano que tiene un contra-ion aniónico que no es perjudicial para la formación de SSZ-28 y (4) y un catión de metal alcalino; (b) que mantiene la solución acuosa bajo las condiciones suficientes para formar cristales de SSZ-28; y (c) que recupera los cristales de SSZ-28.
- 15 Se mantiene la mezcla de reacción a una temperatura elevada hasta que se forman los cristales de SSZ-28. La cristalización hidrotérmica se conduce usualmente bajo presión autógena, a una temperatura entre 100°C y 200°C, típicamente entre 135°C y 180°C. El periodo de cristalización es usualmente mayor de 1 día y típicamente desde aproximadamente 5 días a aproximadamente 10 días. El tamiz molecular puede ser preparado usando agitación suave o agitación.
- 20 Durante el paso de cristalización hidrotérmica, a los cristales de SSZ-28 se les puede permitir nuclearse espontáneamente desde la mezcla de reacción. El uso de cristales de SSZ-28 material semilla puede ser ventajoso en disminuir el tiempo necesario para completar la cristalización que va a ocurrir. Adicionalmente, la siembra puede llevar a una pureza aumentada del producto obtenido por promover la nucleación y/o formación de SSZ-28 sobre cualquier fase indeseada. Cuando se usan como semillas, los cristales de SSZ-28 son añadidos en una cantidad entre 0.1 y 10% del peso del óxido seleccionado de óxido de silicio, óxido de germanio y mezclas de los mismos que es usado en la mezcla de reacción.
- 25 Una vez los cristales de tamiz molecular se han formado, el producto sólido es separado de la mezcla de reacción por técnicas de separación mecánica estándar tales como filtración. Los cristales son lavados en agua y después secados, por ejemplo, de 90°C a 150°C por 8 a 24 horas, para obtener los cristales SSZ-28 como fueron sintetizados. El proceso de secado puede ser llevado a cabo en presión atmosférica o bajo vacío.
- 30 El SSZ-28 tiene una composición, como fue sintetizada (es decir antes de la eliminación de la SDA del SSZ-28) y en el estado anhidro, que comprende lo siguiente (en términos de proporciones de moles): (0.1 a 2) Q: (0 a 1.0) Z: (0.1 a 2.0) M: X₂O₃: (20 a < 50) YO₂ en la que Q es un agente que direcciona la estructura seleccionada de cationes de N,N-dimetiltropinio o N,N-dimetil-3-azonio biciclo[3.2.2]nonano; Z es un componente de amina que comprende al menos una amina escogida de aminas que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, hidróxido de amonio y sus mezclas; M es un catión de metal alcalino; X es seleccionado de aluminio, galio, hierro, boro y mezclas de los mismos; y Y es seleccionado de silicio, germanio y mezclas de los mismos. Como se preparó, la proporción de moles YO₂/X₂O₃ está típicamente en el rango de 30 aproximadamente 45. En una realización, SSZ-28 es un aluminosilicato en el que X es aluminio y Y es silicio.
- 35 El SSZ-28 puede estar caracterizado por su patrón de difracción de rayos X. El SSZ-28, como fue sintetizado, tiene una estructura cristalina cuyo patrón de difracción de potencia rayos X exhibe las líneas características mostradas en la Tabla 1.
- 40

Tabla 1

SSZ-28 Como Fue Sintetizado		
2-Theta ^(a) (grados)	d-Espaciado(nm)	Intensidad Integrada Relativa (%) ^(b)
7.72	1.145	W
11.42	0.775	W
15.02	0.679	M
15.40	0.615	W
15.46	0.573	VS
17.18	0.516	VS
18.33	0.484	S

ES 2 588 069 T3

SSZ-28 Como Fue Sintetizado		
2-Theta ^(a) (grados)	d-Espaciado(nm)	Intensidad Integrada Relativa (%) ^(b)
18.92	0.469	VS
19.73	0.450	S
26.28	0.339	VS
26.58	0.335	S
26.93	0.331	M
^(a) ± 0.20 ^(b) Los patrones de rayos X proporcionados están basados en un escala de intensidad relativa en la que la línea fuerte en el patrón de rayos X asignado a un valor de 100: W (débil) es menos de 20; M (medio) está entre 20 y 40; S (fuerte) está entre 40 y 60; VS (muy fuerte) es mayor de 60.		

El SSZ-28 cristalino puede ser usado como fue sintetizado, pero preferiblemente será tratado termalmente (calcinado). Usualmente, es deseable eliminar el catión de metal alcalino (si hay alguno) por intercambio de iones y reemplazarlo con hidrógeno, amonio, o cualquier ion metálico deseado.

- 5 Después de la calcinación, el patrón de difracción de potencia de rayos X para SSZ-28 exhibe las líneas características mostradas en la Tabla 2 abajo.

Tabla 2

SSZ-28 Calcinado		
2-Theta ^(a) (grados)	d-Espaciado(nm)	Intensidad Integrada Relativa (%) ^(b)
6.56	1.350	vs(c)
7.79	1.135	VS
11.45	0.773	VS
12.92	0.685	VS
14.47	0.612	VS
15.52	0.571	VS
17.25	0.514	VS
18.41	0.482	VS
18.92	0.469	VS
19.86	0.447	S
26.30	0.338	VS
26.62	0.334	S
26.95	0.330	S
^(a) ± 0.20 ^(b) Los patrones de rayos X proporcionados están basados en un escala de intensidad relativa en la que la línea fuerte en el patrón de rayos X asignado a un valor de 100: W (débil) es menos de 20; M (medio) está entre 20 y 40; S (fuerte) está entre 40 y 60; VS (muy fuerte) es mayor de 60. ^(c) Puede tener intensidad muy variada		

- 10 Los patrones de difracción de potencia de rayos X se determinaron por técnicas estándar. La radiación fue radiación CuK α . Los picos de altura y las posiciones, con función de 2 θ donde θ es el ángulo de Bragg, se leyeron de las

intensidades relativas de los picos, y d, puede ser calculado el espacio interplanar en nanómetros que corresponde en nanómetros a las líneas registradas.

La variación en las mediciones del ángulo (dos theta) de dispersión, debido a errores instrumentos y diferencias entre muestras individuales, estimada en ± 0.20 grados. La calcinación puede resultar en cambios en las intensidades de los picos en comparación con los patrones del material "como fueron sintetizados", así como menores cambios en el patrón de difracción.

El SSZ-28 puede ser formado en una amplia variedad de formas físicas. Hablando generalmente, el tamiz molecular puede estar en la forma de un polvo, un gránulo, o un producto moldeado, tal como extrudido que tiene un tamaño de partícula suficiente para pasar a través de una criba de malla 2 (Tyler) y se retiene en una criba de malla 400 (Tyler). En casos donde el catalizador es moldeado, tal como por extrusión con un aglutinante orgánico, el SSZ-28 puede ser extruida antes del secado, o, secado o parcialmente secado y después extrudido.

El SSZ-28 se puede componer con otros materiales resistentes a las temperaturas y otras condiciones empleadas en procesos de conversión orgánicos. Tales materiales de matriz incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas que ocurren sintética o naturalmente así como materiales inorgánicos tales como arcillas, sílica y óxidos metálicos. Los ejemplos de tales materiales y la manera en la que ellos pueden ser usados son divulgados en los documentos U.S. No. 4,910,006 y U.S. No. 5,316,753.

El SSZ-28 puede ser usado para la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno en una corriente de gas. Típicamente, la corriente de gas también contiene oxígeno, usualmente un exceso estequiométrico de los mismos. También, el tamiz molecular puede contener un metal o iones metálicos dentro o sobre ella que es capaces de catalizar la reducción de los óxidos de nitrógeno. los ejemplos de tales metales o iones metálicos incluyen cobalto, cobre, platino, hierro, cromo, manganeso, níquel, zinc, lantano, paladio, rodio y mezclas de los mismos.

Un ejemplo de tal proceso para la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno en la presencia de una zeolita es divulgado en el documento U.S. No. 4,297,328. Allí, el proceso catalítico es 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 el gas de escape de un motor de combustión interna. La zeolita usada es intercambiada con iones metálico, dopada o cargada suficientemente de tal modo que proporciona una cantidad efectiva de metal de cobre catalítico o iones de cobre dentro o sobre la zeolita. Adicionalmente, el proceso es conducido en un exceso de oxidante, por ejemplo, oxígeno.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos son dados para ilustrar la presente invención. Se debe entender, sin embargo, que la invención no está limitada a las condiciones específicas o detalles descritos en estos ejemplos.

Ejemplo 1

Síntesis de SSZ-28

Se mezclaron 4.5 de una solución de 0.67 M de hidróxido de N,N-dimetiltropinio como se prepara de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento U.S. No. 5,200,377 6 mL de agua y 0.103 g of KOH (sólido). Después de la disolución, se añadieron 2.36 g de sílica coloidal de LUDOX® AS-30 (30% SiO₂) con agitación usando una barra de agitación magnética. Finalmente, se añadió 0.78 g de Nalco 1SJ612 alúmina en sílica (30% de sólidos, 4% de Al₂O₃ total). Los reactantes se cargaron en un reactor Parr 4745, sellado y se cargó en un asador rotatorio en un horno Azul M. El reactor fue rotado a 30 rpm mientras se calentaba a 175°C por 6 días. El producto (después de filtrar, lavar con agua destilada, y secar en aire y después a 100°C) fue el material cristalino designado SSZ-28 como se determinó por el polvo de difracción de rayos X.

Ejemplo 2

Calcinación de SSZ-28

El material del Ejemplo 1 se calentó en un horno de mufla a temperatura ambiente hasta 540°C a una rata cada vez mayor en un periodo de 7 horas. La mezcla se mantuvo a 540°C por 4 horas más, luego se llevó hasta 600°C por 4 horas adicionales. Una mezcla 50/50 de aire nitrógeno se pasó sobre un tamiz molecular a una rata de 20 pies cúbicos estándar por minuto durante el calentamiento.

Se nota que, como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un/una," "un/una," y "la/el" incluyen referencias plurales a menos que expresa e inequívocamente este limitado a un referente. Como se usa aquí, el término "incluye" y sus variantes gramaticales no pretenden ser limitantes, tal que la recitación de los artículos en una lista no es la exclusión de otros artículos similares que pueden ser sustituidos o añadidos a los artículos listados. Como se usa aquí, el término "que comprende" indica que incluye elementos o pasos que están definidos siguiendo el término, pero cualquiera de tales elementos o etapas no son exhaustivos, y una relación puede incluir otros elementos o pasos.

Esta descripción escrita usa ejemplos para divulgar la invención, incluyendo la mejor forma, y también para permitir a cualquier persona experta en la técnica hacer y usar la invención. El alcance patentable es definido por las reivindicaciones, y puede incluir otros ejemplos que ocurren aquellos expertos en la técnica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para reducción de óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente de gas en el que el proceso comprende contactar la corriente de gas con un tamiz molecular cristalino que tienen una proporción de mol de un óxido seleccionado de óxido de silicio, óxido de germanio y mezclas de los mismos a un óxido seleccionado de óxido de aluminio, óxido de galio, óxido de hierro, óxido de boro y mezclas de los mismos mayores de 20:1 a 45:1, y que tienen, después de la calcinación, las líneas de difracción de rayos X mostradas en la tabla de abajo:

2-Theta ^(a) (grados)	d-Espaciado(nm)	Intensidad Integrada Relativa(%) ^(b)
6.56	1.350	vs ^(c)
7.79	1.135	VS
11.45	0.773	VS
12.92	0.685	VS
14.47	0.612	VS
15.52	0.571	VS
17.25	0.514	VS
18.41	0.482	VS
18.92	0.469	VS
19.86	0.447	S
26.30	0.338	VS
26.62	0.334	S
26.95	0.330	S

^(a) ± 0.20
^(b) Los patrones de rayos X proporcionados están basados en un escala de intensidad relativa en la que la línea fuerte en el patrón de rayos X asignado a un valor de 100: W (débil) es menos de 20; M (medio) está entre 20 y 40; S (fuerte) está entre 40 y 60; VS (muy fuerte) es mayor de 60.
^(c) Puede tener intensidad muy variada

- 10 2. El proceso de la reivindicación 1 conducido en la presencia de oxígeno.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular contiene un metal o iones metálicos capaces de catalizar la reducción de los óxidos de nitrógeno.
- 15 4. El proceso de la reivindicación 3, en el que el metal es cobalto, cobre, platino, hierro, cromo, manganeso, níquel, zinc, lantano, paladio, rodio o mezclas de los mismos.
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que la corriente de gas es un corriente de escape de un motor de combustión externa.
- 20 6. El proceso de la reivindicación 4, en el que la corriente de gas es un corriente de escape de un motor de combustión externa.